

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra botaniky a fyziologie rostlin



**Vliv biouhlí a procesní vody na obsah energie a fytotoxicitu
klíčení semen**

Diplomová práce

Autor práce: Bc. Martin Kala

Obor studia: Technologie zpracování a využití odpadů

Vedoucí práce: doc. Ing. František Hnilička, Ph.D.

© 2020 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci "Vliv biouhlí a procesní vody na obsah energie a fytotoxicitu klíčení semen" jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 24.7.2020 _____

Poděkování

Můj dík patří především mému vedoucímu doc. Ing. Františkovi Hniličkovi, Ph.D. za jeho vstřícnost, trpělivost a odborné vedení práce. Dále z katedry botaniky a fyziologie rostlin bych rád poděkoval Ing. Kamilovi Krausovi za pomoc s pigmenty. Z technické fakulty ČZU bych rád poděkoval za spolupráci a výrobu biouhlí Ing. Janu Velebilovi.

Vliv biouhlí a procesní vody na obsah energie a fytotoxicitu klíčení semen

Souhrn

Jedním z trendů využití odpadů je vytvoření biouhlí a procesní vody. Z pohledu zemědělského se může jednat o látky, které mohou potenciálně zlepšit podíl organické hmoty v půdě. Dalším možným využitím je remediační účinek, či využití jako alternativního zdroje energie. Na základě možností využití v zemědělství byly stanoveny následující hypotézy: existuje možnost fytotoxicity biouhlí a procesní vody na rostliny, existují rozdíly v obsahu energie u různých typů biouhlí a procesní vody? Ze stanovených hypotéz vyplývají cíle práce: stanovit potenciální fytotoxický účinek biouhlí a procesní vody na klíčení semen, stanovit obsah energie a hodnoty výhřevností biouhlí a procesní vody.

Na torefakci byla použita sušárna firmy LAC, kde proces probíhal za 250 °C / 0,5 h bez inertní atmosféry. Hydrotermální karbonizace (HTC) probíhala v laboratorním autokávu firmy Berghof za teploty 200 °C. K homogenizaci byl použit laboratorní rotorový rychlomlýnek Fritsch, typ Pulverisette 14. Na testy klíčivosti dle metodiky ISTA byl použit inkubátor značky Memert. Stanovení obsahu C,H,N,S bylo zjišťováno pomocí přístroje LECO CHN628 + S. Spalné teplo bylo zjištěno pomocí isoperibolického spalného kalorimetru LECO AC600. Vlhkost byla stanovena v termogravimetrickém analyzátoru LECO TGA701. Při stanovení chlorofylu v listech bylo na promíchávání použito ultrazvukového homogenizátoru Bandelin UW2070. Ke spektrofotometrickému vyhodnocení byl použit přístroj UV-Vis Evolution 2000 značky ThermoScientific.

Biouhlí a procesní voda bude získaná na základě spolupráce s TF ČZU v Praze. U získaných vzorků biouhlí a procesní vody bude sledována potenciální fytotoxicita na základě tzv. řeřichového testu. Jednotlivé vzorky budou ředěny až na netoxickou koncentraci. Obsah energie, zjištěný jako spalné teplo vzorku, bude stanoven metodou spalné kalorimetrie za využití suchého spalného adiabatického kalorimetru LAGET MS 10A (LAGET, SRN). Z hodnot spalného tepla bude na základě tabelárních hodnot a výpočtem stanovena hodnota výhřevností vzorku.

Klíčová slova: biouhlí; procesní voda, fytotoxicita, obsah energie

Effect of biochar and process water on energy content and phytotoxicity of seeds germination

Summary

One of the trends in waste utilization is the creation of biochar and process water. From an agricultural perspective, these may be substances that can potentially improve the organic matter content of the soil. Another possible use is remediation effect or use as an alternative energy source. Based on the possibilities of agricultural use, the following hypotheses have been established: is there a possibility of phytotoxicity of biochar and process water on plants, and are there the differences in energy content of different types of biochar and process water? The hypotheses set out the objectives of the thesis: to identify the potential phytotoxic effect of biochar and process water on seed germination, to determine the energy content and calorific values of biochar and process water.

An LAC dryer was used for torrefaction, where the process took place at temperature 250 ° C / 0.5 h without an inert atmosphere. Hydrothermal carbonization (HTC) took place in a Berghof laboratory autoclave at temperature 200 ° C. A Fritsch laboratory rotary grinder, type Pulverisette 14, was used for homogenization. A Memert incubator was used for germination tests according to the ISTA methodology. The determination of C, H, N, S was determined with using the LECO CHN628 + S instrument. The heat of combustion was determined using the LECO AC600 isoperibolic combustion calorimeter. Humidity was determined in a LECO TGA701 thermogravimetric analyzer. The Ultrasonic homogenizer Bandelin UW2070 was used for mixing in the determination process of chlorophyll in the leaves. The UV-Vis Evolution 2000 from ThermoScientific was used for spectrophotometric evaluation.

Biochar and process water will be obtained on the basis of cooperation with TF ČZU in the Prague. Potential phytotoxicity will be monitored in the samples of biochar and process water based on the so-called watercress test. Individual samples will be diluted to a non-toxic concentration. The energy content, determined as the gross calorific value of the sample, will be determined by the calorimetric calorimetry method using the LAGET MS 10A dry calorimeter adiabatic calorimeter (LAGET, Germany). The calorific value of the sample will be determined from the calorific values based on the tabular values and the calculation.

Keywords: biochar, process water, phytotoxicity, energy content

Obsah

1	Úvod	1
2	Cíle práce a hypotézy	2
2.1.	Cíle práce	2
2.2.	Cíle práce jsou:	2
3	Literární přehled	2
3.1.	Legislativa	2
4	Výroba biouhlu	3
4.1.	Pyrolýzní technologie	3
4.1.1.	Pomalá pyrolýza	3
4.1.2.	Rychlá pyrolýza	4
4.1.3.	Suchá karbonizace	4
4.1.3.1.	Vlastnosti biomasy vhodné pro pražení	5
4.1.3.2.	Výhody produktů pražení	5
4.1.3.3.	Melitelnost	6
4.2.	Hydrotermální technologie	6
4.2.1.	Hydrotermální karbonizace	7
4.2.1.1.	Produkty HTC	7
4.2.1.2.	Mechanismy chemických reakcí v průběhu HTC	10
4.2.1.3.	Procesní podmínky	12
4.2.1.4.	Význam HTC	15
4.2.1.5.	Využití biouhlu v zemědělství a zahradnictví	15
4.2.1.6.	Uplatnění v ČR	17
5	Metodika	17
5.1.	Příprava vzorků	17
5.1.1.	Torefakce	18
5.1.2.	HTC	18
5.1.3.	Založení pokusů na fytotoxicitu	19
5.1.3.1.	První varianta zakládání pokusů	20
5.1.3.2.	Druhá varianta zakládání pokusů	20
5.2.	Stanovení obsahu energie	21
5.3.	Stanovení pigmentů	23
5.4.	Statistická analýza	23
6	Výsledky	24
6.1.	Fytotoxicita procesní vody	24

6.2. Fytotoxicita biouhlí	24
6.3. Pigmenty	27
6.4. Rozbor materiálu.....	28
7 Diskuse.....	29
7.1. Fytotoxicita procesní vody	29
7.2. Fytotoxicita biouhlí	29
7.3. Obsah energie	30
7.4. Pigmenty	30
8 Závěr	30
9 Přehled použité literatury	31

Úvod

Biouhel je jakákoliv biomasa vznikající termochemickou konverzí pomocí pyrolýzních technologií. Pyrolýzních technologií je mnoho druhů, jedno však mají společné a to, že všechny procesy probíhají bez přístupu vzduchu. Teploty, za kterých zuhelnatění probíhá mohou být od 180 °C až nad 1000 °C. Tlak může být od atmosférického až po tlak vyšší, než je tlak syté páry. Zuhelnatění může probíhat, když bude obsah vody ve vstupní surovině nízký, a naopak i když bude velmi vysoký, když zuhelnatěvaná biomasa bude zcela pod vodou. Čas procesu zuhelnatění může trvat několik desítek minut, ale i několik dní. Všechny tyto parametry ovlivňují rozložení množství výstupních produktů. Produkty jsou pevná část (biouhel), kapalná část a plynná část. Například čím vyšší teplota, tím je produkováno vyšší množství plyných produktů.

Vzhledem k trendu tlačícímu na vyšší využití odpadu může být zpracování biomasy na biouhel perspektivní alternativou. Téměř všechny produkty z procesu zuhelnatění mohou být využity minimálně jako palivo podle toho, jaká je skladba vstupního materiálu a jaké jsou procesní podmínky. Plynné produkty lze spalovat, nebo rovnou využívat k ohřevu zpracovávaného materiálu. Pyrolýzní olej lze použít jako biopalivo. Biouhlí by šlo též spalovat, ale byla by to škoda vzhledem k potenciálu, který má. Jedná se o to, že zuhelnatěním je uhlík sekvestrován a bylo by škoda jej spálit a vypustit ho do ovzduší, když jeho aplikace má mnoho možností. Lze například zmínit jeho použití jako aktivní uhlí, dále při kompostování. Kompostováním na sebe dokáže vázat prvky a tím zabraňuje jejich vyplavování. V rámci aplikace do půdy se uvažuje o zlepšení sorpčních vlastností a celkového zkvalitnění půdy. Biouhlí má desítky dalších využití, jeho spálení by mělo být až poslední možností, když by třeba z nějakého důvodu (například vysoký obsah těžkých kovů) nešlo jinak využít.

Práce se zabývá způsoby výroby biouhlí, nastiňuje základní parametry každého způsobu výroby. Popisuje fyzikální a chemické pochody, které při výrobě probíhají. Zaměřuje se na hlavní pozitiva a negativa každého způsobu. Cílem práce bylo zjistit vliv biouhlí a procesní vody na obsah energie a fytotoxicitu klíčení semen. Uskutečnily se testy klíčivosti, stanovení obsahu energie a stanovení pigmentů.

Cíle práce a hypotézy

2.1. Cíle práce

Jedním z trendů využití odpadů je vytvoření biouhlí a procesní vody. Z pohledu zemědělství se může jednat o látky, které mohou potenciálně zlepšit podíl organické hmoty v půdě. Dalším možným využitím je remediační účinek či využití jako alternativního zdroje energie.

2.2. Cíle práce jsou:

1. Stanovit potenciální fytotoxický účinek biouhlí a procesní vody na klíčení semen,
2. stanovit obsah energie a hodnoty výhřevnosti biouhlí a procesní vody.

Na základě navrhovaných cílů práce byly stanoveny následující hypotézy:

1. existuje možnost fytotoxicity biouhlí a procesní vody na rostliny,
2. existují rozdíly v obsahu energie u různých typů biouhlí a procesní vody.

Literární přehled

3.1. Legislativa

Hydrotermální karbonizace (HTC) je zatím nová technika pro zpracování biomasy a biologicky rozložitelných odpadů. V současnosti je pouze malé množství provozů v provozu a nejsou žádné předpisy, které se zabývají konkrétně HTC (Velebil, 2014).

Z předpisů jsou nejvýznamnější ty, které omezují nakládání s potenciálními vstupními surovinami a produkty. Využívání odpadních typů biomasy je nejvýhodnější, tak základním právním předpisem je zákon o odpadech (zákon č. 185/2001 Sb., ve znění 45/2019 Sb.). Uvedený zákon společně s plánem odpadového hospodářství (nařízení vlády č. 197/2003 Sb.) přikazuje upřednostňování využívání odpadů před jeho odstraňováním např. na skládkách. V případě využití biologicky rozložitelných odpadů je nutné se řídit Vyhláškou č.294/2005 Sb.

Provoz HTC linky se dále řídí zákonem o ochraně ovzduší (zákon č. 201/2012 Sb.), o vodách (zákon č. 254/2001 Sb.). Pro aplikaci do zemědělské půdy se uplatní zákon o hnojivech (zákon č. 156/1998 Sb.) a navazující vyhlášky, ze kterých je rozhodující vyhláška o stanovení požadavků na hnojiva (vyhláška č. 474/2000 Sb.).

4. Výroba biouhlu

4.1. Pyrolýzní technologie

Pyrolýza je fyzikálně-chemický děj, spadající do relativně široké skupiny termických procesů. Podstatou pyrolýzy je, že při vyšších teplotách se stávají organické látky méně stabilními, vysoce molekulární látky se rozkládají na nízkomolekulární, to vede k jejich rozkladu na těkavé (plynné) produkty, kapalné zbytky (dehet) a na uhlík. Proces pyrolýzy je anaerobní, kdy vstupní materiál se neoxiduje. Jedná se o endotermický proces. Proces pyrolýzy začíná při 200 °C a probíhá do teplot až nad 1000 °C, kdy např. vzniká koks při pyrolýze uhlí (Staf, 2005; Felgentragerová, 2016).

Složení produktu závisí na uspořádání procesu, době zdržení a teplotě. Reakce mají při 500 °C svůj vrchol, kdy vzniká největší množství produktů. Za teplot přesahujících 760 °C dochází k vývinu plyných produktů (vodík, methan, oxid uhelnatý, oxid uhličitý). Při teplotách nižších (450 – 730 °C) dochází dle typu zpracované vstupní suroviny k produkci dřevěného uhlí, dehtu a kapalných zbytků (olej, kyselina octová, aceton, methanol) (Malaťák, 2008; Felgentragerová, 2016).

Existuje značné množství pyrolýzních technologií. Dělí se podle teploty na nízkoteplotní (do 500 °C), středněteplotní (500 – 800 °C) a vysokoteplotní (800 – 1000 °C). Za nízkoteplotních podmínek při pomalé pyrolýze se tvoří značná část uhlí a vzhledem k dlouhé době setrvání také plynu. Za středních teplot v technologiích rychlé pyrolýzy dochází k větší produkci kapalné frakce, za vysokých teplot převládá frakce plynná (Malaťák, 2008).

Pyrolýzní procesy zpracovávající biomasu lze podle Trávníčka et al. (2015) rozdělit na:

- pomalou pyrolýzu,
- rychlou pyrolýzu,
- pražení (suchoukarbonizaci).

4.1.1. Pomalá pyrolýza

Technologie pomalé pyrolýzy podle Trávníčka et al. (2015) využívá pomalého ohřevu materiálu za nepřítomnosti kyslíku, a to na teplotu přesahující 400 °C, Nosek (2010) 450 °C a Molek (2017) uvádí až 600 °C. Tato teplota vyvolává tepelný rozklad lignocelulózy za vzniku pyrolýzního uhlí, pyrolýzního oleje a syntetického plynu. Rychlost ohřevu je zde přibližně 5 – 7 °C za minutu. Moderní pyrolýzní jednotky se využívají ke kombinované výrobě tepla a elektrické energie, nebo jako zdroj chemických látek.

Ve srovnání s ostatními technologiemi určenými pro termochemickou konverzi látek mají pomalé pyrolýzní jednotky několik výhod. Mezi výhody patří především to, že jednotky pro pomalou pyrolýzu jsou schopny zpracovat různé druhy vstupních surovin a jsou levné. Využití pomalých pyrolýzních jednotek je však obtížné ve větším měřítku. Pomalý přenos tepla v objemu materiálu je touto příčinou a z tohoto důvodu je u materiálu v komoře nutná dlouhá doba zdržení (Trávníček et al., 2015).

Ostatní technologie určené pro termochemickou konverzi produkují relativně nižší podíl pyrolýzního uhlí a vyšší množství ostatních produktů, než pomalé pyrolýzní jednotky. Potenciál dalšího využití zařízení pro pomalou pyrolýzu je například pro aplikace, kde je nutná

dodávka menšího množství tepla. O tento druh technologie se zájem předpokládá spíše v odlehlých oblastech se zvýšenou poptávkou po pyrolyzním uhlí. Pro pomalou pyrolýzu se využívá nejčastěji válcových pecí (Malaták, 2008; Trávníček et al., 2015).

4.1.2. Rychlá pyrolýza

Při rychlé pyrolýze dochází k ohřevu suroviny (500 až 1000 °C za minutu) bez přístupu kyslíku. Biomasa se rozkládá za vzniku par, plynů, aerosolů a pevného koku. Výtěžek kapalného bio-oleje je po zkondenzování aerosolů a par v rozmezí 60 – 75 %_{hm.}, 10 – 20 %_{hm.}. Plynů a 15 – 25 %_{hm.} tvoří pevný koks. Pro dosažení žádoucího výtěžku bio-oleje je nutná vysoká rychlost ohřevu v celém objemu pyrolyzovaného materiálu, což je zpravidla podmíněno malou velikostí částic, z nichž se pyrolyzovaný materiál skládá. Dále je nutné kontrolovat teplotu pyrolyzního procesu, která by měla být v rozmezí 425 – 500 °C. Je nezbytné, aby vznikající parní fáze neměla v reaktoru dobu zdržení delší než 2 s a aby bylo zajištěno co nejrychlejší ochlazení a zkondenzování aerosolů a par, které mohou jinak podléhat sekundárním reakcím. Proces s teplotou okolo 800 °C, vysokou rychlostí zahřívání a krátkou dobou vypařování, produkuje hlavně plynné produkty (přibližně 80 % použité biomasy) (Nosek 2010; Trávníček et al., 2015).

4.1.3. Suchá karbonizace

Karbonizace (torefakce) je jedna z pyrolyzních metod, při které je vznik uhlí zcela upřednostněn. Přívlástek suchá se nepoužívá, ale je zde použit pro odlišení od hydrotermální karbonizace. Podobnost s hydrotermální karbonizací je v poměrně dlouhých časech (do 2 hodin) a relativně nízkých teplotách (200 – 350 °C), za kterých probíhá. Produkt je také v řadě ohledů srovnatelný s hydrotermální karbonizací, a proto je konkurentem této technologie z hlediska odbytu (Veľebil, 2014).

Jednou z tradičních metod suché karbonizace je technologie výroby dřevěného uhlí, kdy jejich technickou aplikaci lze datovat kolem počátku 20. století (Veľebil, 2014).

Dahlquist (2013) uvádí, že torefakce probíhá za teplot 200 – 350 °C bez přísunu kyslíku. Doba karbonizace se může pohybovat od 0,5 do 2 hodin. Za vyšších teplot lze použít kratší časy, ale je nutná důkladnější kontrola vstupního materiálu. Pro biomasu určenou k torefakci se preferuje nízká vlhkost (15 až 40% podíl vlhkosti). Kromě kratšího reakčního času a menší energetické náročnosti je důvodem také vyšší energetická hodnota plynu, který vzniká v průběhu procesu. Plyn může být použit pro výrobu biopaliv, pro ohřev reakce apod. Obvyklé parametry provozu jsou charakteristické pro teploty 250 – 300 °C při době zdržení 30 – 60 minut. Potom je získáno uhlí 60 – 90 % hmotnosti materiálu vstupního a je obsaženo v něm 70 – 95 % spalného tepla. Výhody torefikované biomasy jsou snížení objemu, zvýšení měrného spalného tepla a zlepšení hydrofobnosti.

Pražení (suchá karbonizace)

Pražení lze také považovat za pyrolytický proces. Obecně rozumíme pražením tepelnou úpravu materiálu, která je prováděna za inertní atmosféry, jak uvádí Trávníček et al. (2015).

Uvedení autoři dále uvádí, že v procesu pražení biomasy dochází především k odstranění lehkých těkavých látek, vlhkosti materiálu a zároveň k depolymerizaci dlouhých polysacharidových řetězců. Výsledkem je produkt, který má zvýšenou energetickou hustotou (na jednotku hmotnosti), je hydrofobní a disponuje vysokou melitelností. Při následném zpracování praženého paliva vzhledem k této úpravě dochází k výrazně nižší spotřebě energie. Není nutné stavět speciální spalovací zařízení pro energetické využití tohoto materiálu.

Podle Trávníčka et al. (2015) obsahuje lignocelulózní biomasa přibližně 20 % fixovaného uhlíku v sušině a 80 % těkavých látek. Během pražení za průměrné teploty 250 °C až 350 °C a značnému poklesu kyslíku dojde v pražicí komoře ke snížení těkavých látek přibližně na úroveň 20 %. Během pražení dochází ke změně spalného tepla z 19 MJ.kg⁻¹ u dřeva na 21 – 23 MJ.kg⁻¹.

4.1.3.1. Vlastnosti biomasy vhodné pro pražení

Biomasa vhodná pro proces pražení by podle Trávníčka et al. (2015) měla být na bázi lignocelulózy s minimálním obsahem vody a s minimem nežádoucích příměsí. Biomasa by měla obsahovat velký podíl celulózy, hemicelulózy a ligninu. Materiály jako například zbytky živočišných tkání, masokostní moučka mohou být po rozemletí spalovány přímo, bez pražení, jelikož pražením se jejich energetická hodnota příliš nemění. Jako nevhodné se jeví použití materiálu obsahující rizikové kovy, alkalické kovy, chloridy či síru, ale také materiál s nízkým podílem sušiny.

Zásadní vliv na průběh pražení mají vedle chemického složení také fyzikální vlastnosti materiálu. Velmi důležitou veličinou je například sypaná hmotnost materiálu. Když má materiál nízkou sypanou hmotnost (menší jak 100 kg.m⁻²) tak může docházet při procesu pražení k unášení malých a lehkých částic s proudem těkavých látek, které jsou uvolňovány z reaktoru, čímž je narušen proces pražení (Trávníček et al., 2015).

Materiál s vysokým podílem vody je nutné zpracovávat odlišnou technologií. V Nizozemí je testována nová technologie s názvem TorWash. Podstatou technologie je pražení materiálu ve vodě za vysokého tlaku, kdy po pražení má použitý materiál 40% podíl vody. Další vyvíjená technologie je ve společnosti Desert Research Institute, jedná se o hydrotermální karbonizaci (HTC) (Trávníček et al., 2015).

4.1.3.2. Výhody produktů pražení

Výsledkem pražení je vysoce kvalitní palivo, jehož vlastnosti jsou velmi blízké uhlí, což také dokumentuje Tab. 1. Odstraněním vlhkosti a některých organických sloučenin z původního materiálu zvyšuje výhřevnost v porovnání se vstupním materiálem.

Tab. 1: Vlastnosti materiálů vhodných pro spoluspalování s biomasou (Trávníček et al., 2015)

	Dřevo	Dřevěné pelety	Pražené pelety	Dřevěné uhlí	Černé uhlí
Obsah vlhkosti [%]	30 - 45	7 - 10	1 – 5	1 – 5	10 - 15
Výhřevnost [MJ.kg ⁻¹]	9 - 12	15 - 18	20 – 24	30 – 32	23 - 28
Těkavé látky [%]	70 - 75	70 - 75	55 – 65	10 – 12	15 - 30
Obsah pevného uhlíku	20 - 25	20 - 25	28 – 35	85 – 87	50 - 55
Sypná hmotnost [kg.m ⁻³]	200 - 250	550 - 750	750 – 850	~ 200	800 - 850
Energetická hustota (sypná) [GJ.m ⁻³]	2.0 - 3.0	7.5 - 10.4	15.0 - 18.7	6 - 6.4	18.4 - 23.8
Hydroskopické vlastnosti	Hydrofilní	Hydrofilní	Hydrofobní	Hydrofobní	Hydrofobní
Melitelnost	Spatná	Spatná	Dobrá	Dobrá	Dobrá

4.1.3.3. Melitelnost

Rozpadem hemicelulózy a v menší míře rozpadem ligninu a celulózy v průběhu procesu je způsobena křehkost u pražené biomasy. Hemicelulóza, celulóza a lignin vytváří v biomase vláknitou strukturu, která znesnadňuje mletí. Je-li materiál pražen za teploty 260 - 300 °C po dobu 20 minut, tak je houževnatá vláknitá struktura do značné míry zničena. Mletí pražené biomasy v kladivovém mlýnu vyžaduje o 50 - 85 % nižší energii ve srovnání s dřevní biomasou. Melitelnost závisí dále na technologii pražení, fyzikálních vlastnostech mletého materiálu a na typu mlýnu (Trávníček et al., 2015)

4.2. Hydrotermální technologie

Typem termochemické konverze jsou hydrotermální technologie zaměřené na energetické a materiálové využití organických látek. Podle typu reakce se operační podmínky pohybují přibližně od 180 do 450 °C, za tlaku od 2 do 30 MPa. Lze uvažovat i o vyšších teplotách (500 – 700 °C) pro získávání plynu bohatého na H₂. Hydrotermální technologie se dělí dle Velebila (2014) na tři hlavní techniky, které se odlišují hlavním produktem: hydrotermální karbonizace, zkapalňování a zplyňování. Tyto všechny technologie používají vodní prostředí, ve kterém se biologický materiál účinkem tepla rozkládá a přeměňuje na produkty závislé především na tlaku a teplotě.

Vznikají tři typy produktu ve všech případech, pevný produkt podobný uhlí, produkty kapalně, které se dále dají rafinovat na paliva a plyn s obsahem CH₄, CO₂ a případně dalších plynů.

Takzvaná vapotermální karbonizace (VTC) je proces podobný HTC, při kterém není materiál ponořený ve vodě, ale je v prostředí nasycené páry. Tento proces je složením uhlí někde mezi HTC a suchou torifikací. Většinou platí pro obsah C v tuhém produktu HTC > VTC > torifikace, pro výtěžnost naopak platí torifikace > VTC > HTC (Funke et al., 2013).

4.2.1. Hydrotermální karbonizace

Hydrotermální karbonizace (HTC) je proces, který se uskutečňuje v podkritické vodě (kritický stav vody - teplota 374 °C, tlak 22,1 MPa), kdy je biomasa zcela ponořena ve vodní

fázi. Teplota se musí pohybovat nad 100 °C, ale je nutné, aby teploty byly nad 180 °C pro dostatečnou karbonizaci, naopak se teploty nepohybují většinou nad 250 °C. Tlaku syté páry, nebo je vyšší odpovídá tlak. Hodnota pH obvykle v průběhu reakce klesá a měla by být menší než 7. Průběh reakce se řádově počítá v hodinách, může probíhat i několik dní, pro průmyslové použití by ale takto dlouhé časy zjevně nebyly vhodné (Libra et al., 2011; Felgentragerová, 2016).

Podle Funke et al. (2010) vznikají při reakci tři primární složky: biouhlí, procesní kapalina a plyn. Hlavní produkt je biouhlí, u něhož jsou upřednostňovány výhřevnost a stupeň prouhelnění. Rozpuštěnou část organického uhlíku z biomasy obsahuje procesní voda. V rozmezí zejména 180 – 250 °C, vzniká plynů jen malé množství, což je výhodné.

Na době zdržení a teplotě pro daný vstupní materiál závisí míra reakce. Obsah uhlíku ve výstupním produktu – uhlí, s rostoucí mírou reakce obvykle stoupá, ale celková výtěžnost procesu klesá. Co se týká probíhajících chemických reakcí, tak HTC není prozkoumaná natolik jako např. ostatní hydrotermální technologie. Samotná kinetika reakcí a přesné složení reakčních produktů je spíše známo jen u modelových látek, jako jsou celulóza nebo glukóza (Libra et al., 2011).

Obvykle je ohřev HTC reaktoru vnější, nebo se také používá vstřikováním páry. Ohřev mikrovlnným elektromagnetickým zářením je ovšem také možný, ale zejména v laboratorním měřítku (Guiotoku et al., 2009).

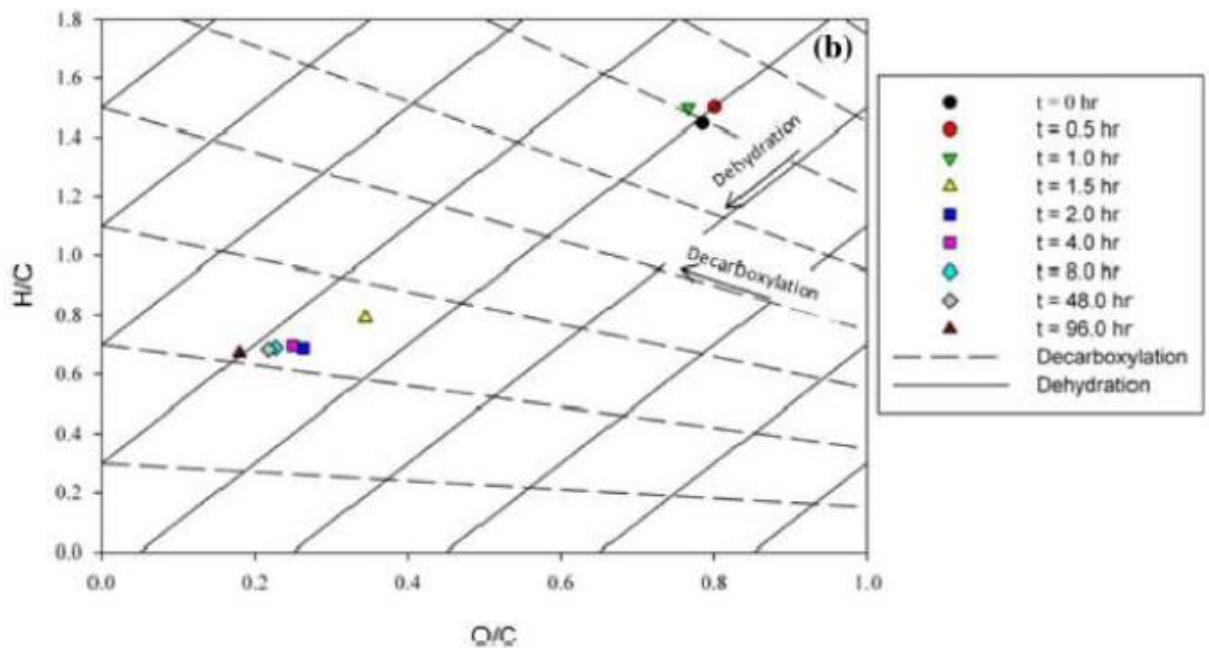
4.2.1.1. Produkty HTC

Biouhlí

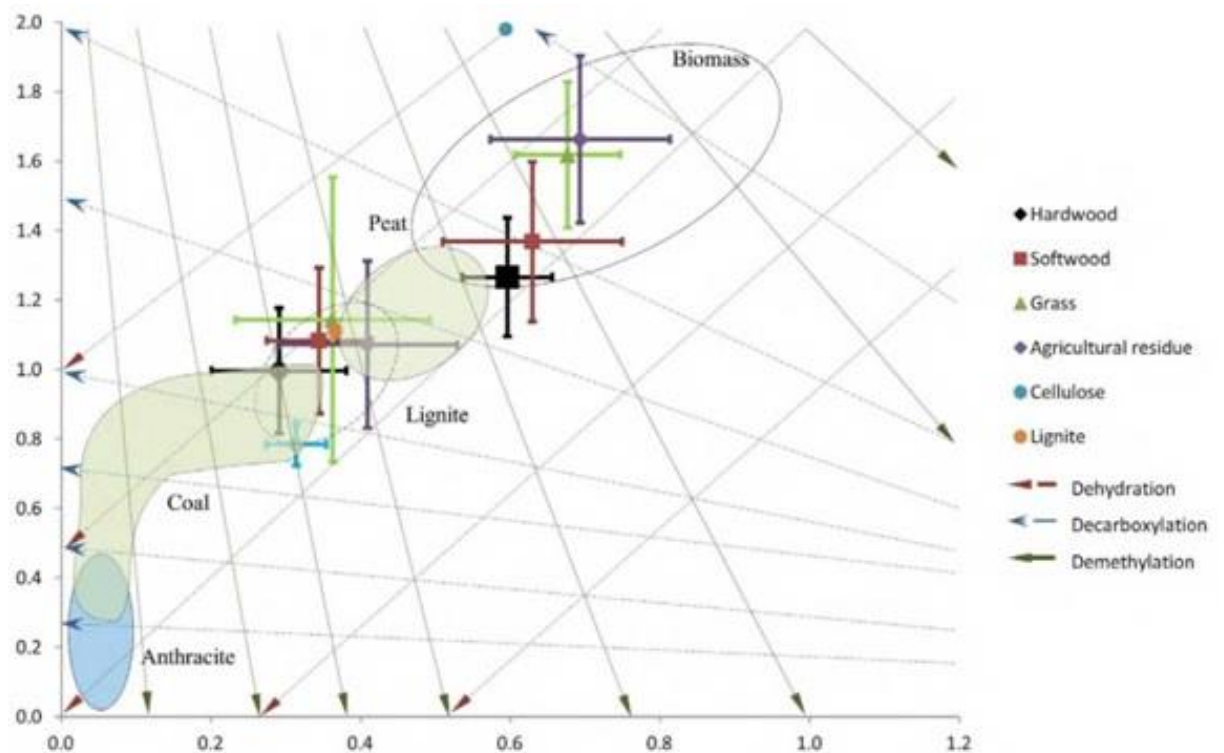
Z HTC procesu může být biouhlí využito vícero způsoby. Jeho spalování je bezpochyby nejjednodušším, ale také další úprava přichází v úvahu např. aplikace do půdy, výroba syntetického plynu nebo využití jeho struktury jako adsorpčního činidla atd.,

jak uvádí Titirici (2012) je z pohledu palivářských vlastností nejdůležitější změna molárních poměrů obsahu prvků O/C a H/C viz Obr. 1. Procesem se oba poměry snižují až na úroveň hnědého uhlí nebo lignitu. Jakým způsobem se tyto poměry mění, je patrný z Obr. 2. Částečně se tím liší od suché karbonizace, ta spíše směřuje k produkci koksu. Původní struktura materiálu se při HTC může kompletně rozrušit a tím dát prostor vzniku uhlí v nových strukturách. Tak mohou vzniknout zajímavé nanostruktury. Proces je možno vést ke vzniku více druhů struktur, ale jako první byly rozpoznány kuličky.

Ačkoli obsahuje HTC biouhlí větší množství funkčních skupin ve své stavbě, při jeho vzniku dojde k odštěpení karboxylových a hydroxylových skupin. Dosáhne se tím další důležité vlastnosti, tou je vyšší hydrofobnost výchozí suroviny, než má vstupní produkt (Funke et al., 2010).



Obr. 1 Změny ve Van Krevelenově diagramu při karbonizaci celulózy při 250 °C (Lu et al., 2013)



Obr. 2 Van Krevelův diagram hydrocharu z různých surovin s hlavními reakčními liniemi (Reza et al., 2014)

Po mechanickém odvodnění má biouhlí z HTC podobu filtračního koláče. Konečná podoba produktu pak závisí na další úpravě. V úvahu připadá při průmyslovém použití forma pelet nebo volně loženého prachu.

Procesní voda

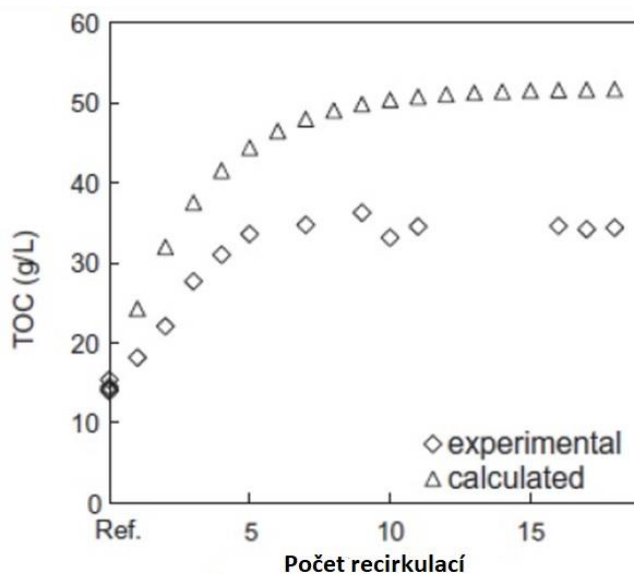
Po filtraci (oddělení) pevné fáze (biouhlí) vzniká kapalná fáze. Z důvodů vzniklých kyselých produktů, které se v průběhu reakce tvoří je tato fáze většinou kyselá. Na jiné organické látky se v kapalně fázi váže přibližně 15 – 20 % ze vstupu uhlíku. Procesní voda obsahuje celkový dusík, celkový organický uhlík, fenol a jeho sloučeniny a celkový fosfor (Felgentragerová, 2016).

Z pohledu HTC technologie je procesní voda spíše odpad. Louhují se do ní anorganické a organické součásti vstupní suroviny, kdy dochází s klesajícím pH k hromadění anorganických látek v procesní vodě (Stemann et al., 2013).

Recirkulace procesní vody je vhodná technologie vzhledem k nutnosti její odstraňování jakožto odpadního produktu, jak ve své práci uvádí Stemann et al. (2013) a Uddin et al. (2014).

To má několik výhod. Když je zaveden substrát do vody, který je nasycen organickými sloučeninami, tak je možné zamezit ztrátám uhlíku. Několikerým průchodem procesem uhlík kondenzuje na pevný produkt (Stemann et al., 2013).

Další možností je, že látky obsažené v kapalině podporují vznik biouhlí například posunutím reakčních procesů ve prospěch biouhlí, urychlením reakcí díky snížení pH apod. Nakonec se může množství odpadních vod snížit teoreticky pouze až na množství přebytečné vody ve vstupní biomase. Recirkulací vody s dřevní biomasou se při zkouškách dosáhlo následujících výsledků. Obsah celkového organického uhlíku se ve vodě s počtem cyklů přibližoval 50 gramům na litr, viz Obr. 3. Z obsažených složek se jako zajímavé jeví kyseliny mravenčí, octová a glykolová. Hydroxymethylfurfural byl jedním z důležitých reakčních meziproduktů. Při recirkulaci se podařilo dosáhnout uhlí s lepší mechanickou odvodnitelností a vyšším obsahem uhlíku. Také se zvýšil celkový energetický zisk (Stemann et al., 2013; Velebil et al., 2015).

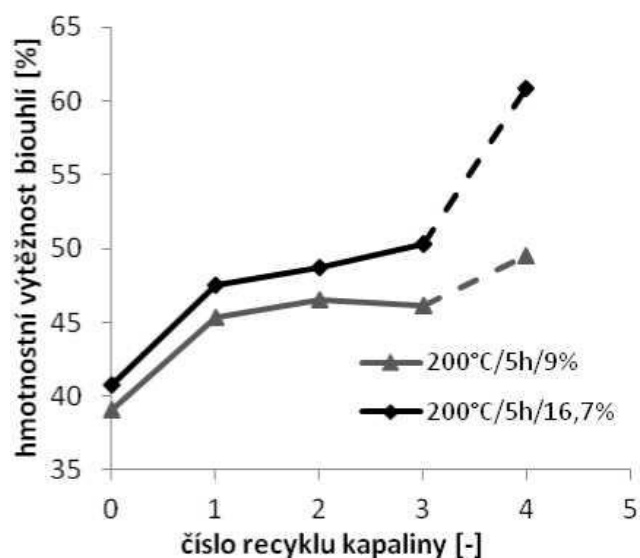


Obr. 3 Změna celkového obsahu organických látek v procesní vodě s počtem recirkulací (Stemann et al., 2013)

Při zkouškách recyklace procesní kapaliny s obsahem sušiny sacharózy bylo dosaženo následujících výsledků zvýšení hmotnostní výtěžnosti biouhlu, viz Obr.4.

Recyklována byla kapalina v pěti pokusech po dvou sériích. Což znamená, že byla kapalina recyklována čtyřikrát v každé sérii. Kromě posledního pokusu byl reaktor míchán v každé sérii. V roztoku byl obsah sacharózy v každém kroku v každé sérii stejný 9,1 %, resp. 16,7 %. Předpokladem bylo, že s počtem recyklací nebude klesat výtěžnost biouhlí (Velebil et al., 2015).

Bez použití recyklované kapaliny v prvním pokusu, viz Obr. 4, bylo dosaženo výtěžnosti biouhlí při vyšší sušině 41 %, resp. při nižší sušině 39 %. První recyklací se zvýšila výtěžnost na 47,5 %, resp. 45,5 %. S vyšším počtem recyklací se výtěžnost zvyšovala. Mezi sérií s nižší a vyšší dávkou sacharózy zůstával rozdíl 2 %, pouze při opakování třetím se zvýšil cca na 4 %. V pokusu posledním, ve kterém reaktor nebyl míchán se dosáhlo značně vyšší výtěžnosti 60 %, resp. 50 %. Porovnáním výtěžností po odečtení hmotnostního příspěvku z roztoku po vysušení uhlí a jeho porovnáním výtěžností lze konstatovat, že rozdíl mezi výtěžností při nižším a vyšším obsahu sacharózy není způsoben tímto příspěvkem (Velebil et al., 2015).



Obr. 4 Výtěžnost biouhlí na počtu recyklací procesní kapaliny. (Velebil et al., 2015)

Mimo recirkulace se jako další teoretická možnost využití procesní vody jeví její použití na závluku pro některé rostliny. Toto využití má dle Du et al. (2012) nevýhody. Mezi ně lze zařadit např. obsah rizikových látek. Podle těchto autorů se využití procesní vody jeví jako perspektivní pro pěstování mikrořas, např. *Chlorella vulgaris*.

Plynné produkty

U HTC nejsou plynné produkty tak významné jako u technik používajících vyšší teploty. Ztráta části uhlíku je negativním vlivem, jde řádově okolo 10 %. Plyn je tvořen ze 70 – 80 % CO₂, v menším množství jsou zastoupeny CO, H₂ a CH₄. Jako stopové plyny se mohou vyskytnout etan, etylen, propan, propen, butan nebo furan (Oliveira et al., 2013).

4.2.1.2. Mechanismy chemických reakcí v průběhu HTC

I když obecně nelze určit průběh chemických reakcí pro vstupní materiál, který je složený z mnoha látek, tak principiálně probíhá vždy několik typů reakcí. Jsou to hydrolýza, dehydratace, dekarboxylace, polymerizace a aromatizace. Tyto reakce nutně neprobíhají postupně za sebou, ba naopak probíhají spíše všechny najednou. Zřejmě rychlostí dehydratace a dekarboxylace je řízena rychlost celého procesu (Libra et al., 2011).

Hydrolýza

Štěpení zejména éterových a esterových vazeb adicí vody způsobují hydrolytické reakce. Dochází ke štěpení ligninu na fenolové fragmenty nebo celulózy na oligosacharidy. Tato reakce se uskutečňuje v rozpětí teplot 180 – 200 °C, přičemž nejvyšší rychlost je za alkalické reakce. Avšak glukóza se nejlépe rozkládá za kyselé reakce (Funke et al., 2010).

Uvedení autoři dále konstatují, že v průběhu hydrolyzy samotné vzniká obvykle velké množství fragmentů, u kterých není plně znám jejich zpětný vliv na probíhající reakci.

Dehydratace

Probíhá při HTC na fyzikální a chemické úrovni. Odvodňováním lze nazvat fyzikální mechanismus, který je způsoben rozkladem fyzických struktur biomasy, jako jsou membrány, buněčné stěny apod. Dehydratace chemická snižováním prvkových poměrů vodíku a kyslíku vzhledem k uhlíku, tedy H/C a O/C způsobuje uhelnatění biomasy (Libra et al., 2011).

Dekarboxylaci obvykle předchází chemická dehydratace, při nízkém stupni proběhnutí reakce to nemusí být pravidlem. Poměr rychlostí průběhu chemické dekarboxylace a dehydratace lze definovat jako poměr CO_2 a H_2O vzniklých molárních množství. Hodnota tohoto poměru se pohybuje zhruba od 0,2 do 1 a v zásadě není závislá na teplotě. S odštěpováním hydroxylových skupin se obvykle dává do souvislosti dehydratace (Funke et al., 2010).

Dekarboxylace

Částečnou eliminaci karboxylových a karbonylových skupin umožňují hydrotermální podmínky nad 150 °C. Vzniká pak jako odštěpek CO_2 , resp. CO. Pravděpodobně není dekarboxylace jediný mechanismus vzniku CO_2 , protože jeho množství je vyšší, než by tomu odpovídalo. Dalším zdrojem je kyselina mravenčí, která se vytváří při štěpení celulózy a dále se sama rozkládá na CO_2 a H_2O . Nad 300 °C voda vystupuje jako oxidační činidlo a další CO_2 pak vzniká tepelným rozkladem (Funke et al., 2010; Velebil, 2014).

Polymerizace

V reakčním roztoku jsou vzhledem k předchozím mechanismům přítomny části sloučenin, které jsou velmi reaktivní. Jde například o části molekul z dekarboxylace, které jsou nenasycené atd. Další část CO_2 vzniká v kondenzačních reakcích, kde vystupují aromatická jádra. Za složení dalších vznikajících plynů jsou pravděpodobně částečně zodpovědné kondenzační reakce (Libra et al., 2011).

Tvorba biouhlí v rámci HTC je spojena s aldolovou kondenzací. Odštěpkem je většinou molekula vody. Až při vyšších teplotách se uplatní radikálové mechanismy reakce. Polykondenzačními reakcemi, které jsou dosti závislé na teplotě je řízena rychlost polymerizace. Nicméně z experimentů uskutečněných na jednoduchých modelových látkách nejde jednoduše předpovědět vývoj průběhu polymerizace, protože v prostředí, které obsahuje mnoho různých sloučenin, se některé reakce mohou urychlovat nebo inhibovat (Libra et al., 2011).

Aromatizace

Aromaticita výsledného uhlí se zvyšuje se stupněm proběhlé HTC reakce. V alkalickém prostředí je tvorba aromatických složek podpořena více. Aromatické látky představují stavební

kámen výsledného biouhlí a jsou stabilní v hydrotermálním prostředí. Je zde v tomto ohledu podobnost s přírodním uhlím, které také obsahuje polyaromatické sloučeniny, které mu poskytují soudržnost. S rostoucím aromatickým podílem klesá účinek HTC na materiál. Aromatizace je závislá na době zdržení a na teplotě (Libra et al., 2011).

Jisté je, že vyjmenované reakce, které probíhají při HTC nejsou jediné. Jedny z hypotetických reakcí jsou např. transformační reakce, které bez předchozí hydrolýzy mohou měnit molekuly ligninu. Pyrolytické reakce jejichž výskyt nebyl hlášen by teoreticky také měly probíhat za vzniku dehtů a CO při teplotách nad 200 °C. Fischer-Tropschovy reakce mohou také probíhat za hydrotermálních podmínek (Libra et al., 2011).

4.2.1.3. Procesní podmínky

Při HTC je první podmínkou nutnost úplného ponoření do vody, protože se nad hladinou biomasa při HTC karbonizuje jen málo. Jako méně účinné se jeví využití oleje, neboť voda inhibuje pyrolýzu a podílí se na hydrolýze, iontové kondenzaci a štěpení (Libra et al., 2011).

Iontové reakce jsou upřednostňovány za podkritických podmínek, což štěpení vazeb vodíku při hydrolýze urychluje, na stranu druhou přebytek volných vodíkových iontů zpomaluje mechanismus radikálové polymerizace. Množství potřebné vody je malé k dosažení tohoto efektu (Funke et al., 2010).

Teplota

Základním parametrem ovlivňujícím rychlost průběhu karbonizace je teplota. Reakční rychlost v závislosti na teplotě určují dva jednoduché modely. První udává zdvojnásobení reakčních rychlostí s každými 10 °C ohřevu nad teplotou 170 °C.

Druhý model byl vyvinut na základě Arrheniova kinetického přístupu pro podkritický stav. Tento model pracuje s konstantou závislou na pH, tlaku a typu biomasy. Podle tohoto modelu je úplná konverze dosažena při obsahu 6 % hmotnosti kyslíku v biouhlí (Funke et al., 2010).

Čas

Co do srovnání s většinou pyrolyzních technologií, probíhá HTC relativně pomalu (Funke et al., 2010).

K významnému zvýšení výhřevnosti např. u rašeliny vedli experimenty s velmi krátkými časy reakce v řádech minut až jedné hodiny. Zda se zde jednalo především o efekt karbonizace, nebo převážily další vlivy není známo. Patrně se mohlo jednat především o efekt karbonizace, nebo převážily další vlivy, jako kupříkladu hydrolýza hemicelulózy, nebo odloučení sloučenin bohatých na kyslík, které mají nižší výhřevnost, než je průměr pro materiál jako celek. U pokusů se zdržením půlhodiny bylo dosaženo zvýšení výhřevnosti, které však nelze přičítat pouze odstranění látek méně energetických (Funke et al., 2010).

Závislosti teploty a času je sledována v práci Lu et al. (2013) na příkladu krystalické celulózy. Úniky uhlíku mezi tuhou fází, kapalinou a plynem byly nejnižší při nejnižší teplotě, což se udrželo pro všechny zkoumané časy. Pokud je pozornost zaměřena na zachování

energetického obsahu definovaného jako podíl spalného tepla původního materiálu a spalného tepla výsledného biouhlí je možné v souladu s prací Lu et al. (2013) konstatovat, že činil okolo 80 % pro všechny časy a s malou závislostí na teplotě.

Ve studii Oliveira et al. (2013) byla pozornost zaměřena na závislost vlastností produktů nejen na teplotě a času, ale také na různých vstupních materiálech: olivy a pšeničná sláma, topolové dřevo a výlisky. Zjištěno bylo, že chemické vlastnosti biouhlí v první řadě závisí na reakčních podmínkách a později na biomase.

Tlak

V HTC může být tlak v reaktoru teoreticky dvojího druhu. První, ten lze nazvat reakčním tlakem, který odpovídá v zásadě tlaku syté páry, který se s teplotou zvyšuje. V reaktoru musí být volný prostor, aby se tlak nezvýšil nad tuto hodnotu. Tento prostor odpovídá zejména objemové roztažnosti vody, kterou lze uvažovat v rozmezí 15 – 30 % při teplotách vhodných pro HTC. Stlačováním reaktoru dalším zařízením je možné zvýšit tlak nad tuto mez, zaniká volný prostor vyplněný parami a reakčními plyny, které se stlačují a částečně se zpět rozpouštějí (Funke et al., 2010).

Zvýšením tlaku se mění rovnovážné stavy a rychlosti u reakcí, při kterých jsou různá molární množství produktů a reaktantů. Pro reakce dekarboxylace a dehydratace to znamená jejich částečnou inhibici, ale na druhou stranu to má bezvýznamný efekt. Naopak je rozklad biomasy podporován vyšším tlakem, díky zřejmě lepší přístupnosti vody k pórům atd. (Veľebil, 2014).

Některé práce (Funke et al. 2010) hlásily zvýšení uhlíkového podílu v biouhlí při aplikaci stlačení, ale celkový efekt stlačování na chemické vlastnosti produktů je nejspíše malý. Větší význam může stlačování mít pro samotné stlačování biomasy obsažené v reaktoru a umožnění vyšších poměrů biomasy vůči vodě (Veľebil, 2014).

Množství sušiny

Důležitým procesním parametrem je také podíl vody a sušiny vstupní biomasy. Při hydrolýze by byla biomasa zcela rozpuštěna při velmi nízkém podílu sušiny. Kdyby se voda naopak vypařovala, rozpuštěné látky mohou začít z roztoku precipitovat. Na druhou stranu se může změnit rozdělení produktů díky menšímu poměru rozpuštěných látek k celkové biomase v reaktoru a může docházet k menším ztrátám uhlíku (Funke et al., 2010).

Energetická náročnost procesu se úměrně zvyšuje s vyšším množstvím vody v poměru ke zpracované biomase. Ztráty celkového uhlíku v procesní vodě mohou dosáhnout až 10 – 20 % (Libra et al., 2011).

pH

Často je při HTC pozorováno snížení pH. Vysvětluje se to vznikem organických kyselin jako je např. kyselina mléčná, octová, mravenčí nebo oxovalerová. Pro nápodobu procesu vzniku přírodního uhlí je zřejmě nutná neutrální až lehce kyselá reakce reakčního prostředí. Naopak vyšší pH pomáhá při tvorbě biouhlí s vyšším bitumenovým obsahem a vyšším poměrem H/C. Vytvořený CO₂ způsobuje snížení pH, CO₂ se dále ve vodě ionizuje na kyselinu uhličitou (Funke et al., 2010).

Reakční činidla

Pro svůj průběh HTC nevyžaduje použití katalyzátorů. Pro snížení pH se často přidává kyselina octová. V úvahu přichází také např. formaldehyd, nebo některé soli (Libra et al., 2011).

Po přidání kyseliny octové a LiCl se při karbonizaci borovicového dřeva snižuje reakční tlak při 260 °C z 2,6 MPa až na 1,2 MPa. Zároveň se za současného snížení výtěžnosti uhlí zvýší jeho výhřevnost. Pravděpodobně není ovlivněn celkový energetický zisk biouhlí (Lynam et al., 2011).

Substrát

Pro HTC může jako vhodný substrát sloužit široké rozmezí biologicky rozložitelných odpadů, biomasy a jiných organických látek. Pro zpracování HTC je nejvhodnější z tohoto pohledu substrát tvořený především sacharidy. Pro výrobu biouhlí nejsou vhodné tuky a bílkoviny (Libra et al., 2011).

Biomasa uvažovaná pro HTC je ve většině spíše založena na sacharidech, ale také se počítá s využitím odpadních zdrojů, jako je kejda hospodářských zvířat apod. Na základě vstupního materiálu se dá HTC dobře srovnat zejména s biozplyňováním, suchou karbonizací a kompostováním. Výhodou je proti biologickým procesům mnohem kratší doby zpracování a menší náchylností na složení suroviny nebo náchylností na obsah škodlivých organismů, nebo látek (Libra et al., 2011).

Pro HTC technologii byla zkoušena zelená biomasa, různé dřevní hmoty, ačkoli lignin je uváděn jako méně vhodný pro hydrotermální zpracování. V zásadě je možné zpracovávat veškeré zbytky z rostlinné výroby. Z živočišné výroby je možné zpracovávat zvířecí exkrementy ať již v podobě hnoje, nebo kejdy. Nejzajímavější hospodářsky by snad mohla být karbonizace čistírenských kalů, ať stabilizovaných či nestabilizovaných. Zpracovávat je možné v rámci komunálních odpadů téměř všechny biologicky rozložitelné odpady, což je vhodné i z pozice nutnosti omezit skládkování BRKO (Biologicky rozložitelný komunální odpad) (Libra et al., 2011; Velebil, 2014).

Další potenciální význam má HTC kromě tvorby biouhlí ve zničení choroboplodných zárodků a také jiných polutantů teplotou. Pro průmyslové využití, kde se uvažují teploty nad 200 °C bude smrtící účinek pro mikrobiologický materiál značný. Pro zpracování vedlejších produktů živočišného původu vyžadujících sterilizaci, nebo hygienizaci by z tohoto pohledu mohla HTC být vhodnou technologií (Weiner et al., 2013).

V případě organických polutantů, kam řadíme různé sloučeniny ať již s vlastnostmi toxickými, nebo takové, které při úniku do potravních řetězců v přírodě působí nevhodně např. zbytky antibiotik, nebo léčiv jiných bylo zjištěno např. Weiner et al. (2013) vliv HTC na likvidaci některých účinných látek léků a organických sloučenin byl po procesu jejich úbytek dostatečný.

4.2.1.4. Význam HTC

Ačkoli je nejjednodušší možností energetické využití HTC uhlí, je možné uvést další způsoby materiálového využití. Jedná se např.:

Uhlí z HTC může být surovinou pro výrobu kondenzátorů, nebo elektrod pro elektrické nabíjecí články. Vhodným způsobem zpracování se může stát elektrodami pro palivové články, nebo nosičem pro kovové katalyzátory. Katalyzátory lze vyrobit přímo přidáním vhodných činidel do vsázky procesu HTC. Využití jako adsorpčního, nebo skladovacího materiálu se samo nabízí, díky možnosti vyrobit uhlí s velkým specifickým povrchem. S možným záchytem CO₂ se počítá u skladování plynů. Lze použít i pro skladování vodíku v palivových člancích. Jako sorbent při úpravě vod, pro záchyt organických polutantů a těžkých kovů. Další specializované aplikace zahrnují nosiče účinných látek léků, nebo chemické senzory (Titirici, 2012; Velebil, 2014).

Výroba adsorbentů

Použití uhlí ze suchých metod karbonizace jako adsorbentu je již tradičním využitím. Je nutné povrch uhlí aktivovat pro zvětšení velikosti pórů a povrchu pro dosažení dobrých vlastností. Aktivace je dvojího druhu, chemická a fyzikální. Chemická aktivace využívá různých činidel, která povrch impregnují nebo se s uhlím smísí. Jako činidla jsou používány draselné soli, NaOH, CaCl₂, MgCl₂, ZnCl₂ a další. Tepelné úpravě v inertním prostředí je pak podrobena tato směs. Při aktivaci fyzikální je na uhlí působeno např. CO₂ nebo parou (Titirici et al., 2010).

Vyvinuty byly materiály pro adsorpci různých organických látek a rizikových kovů. Byl vyzkoušen účinek biouhlí na sorpci Cd, Cu, Pb, As, Hg, Mn, trichloretylenu, fenolu a dalších (Velebil, 2014).

4.2.1.5. Využití biouhlu a procesní vody v zemědělství a zahradnictví

Agronomické využívání zuhelnatělé biomasy není záležitostí posledních desetiletí. John Morley již v roce 1929 v časopise *The National Greenkeeper* zmiňuje následné zlepšení půdní struktury po aplikaci hnědého uhlí. V šedesátých letech byla popsána území v Amazonii, kde spolupůsobení organických materiálů a spálené biomasy vedlo k vytvoření velmi úrodných půd, které dnes nesou označení terra preta. S ukládáním biouhlí do země se v souvislosti diskutuje v rámci boje se skleníkovými plyny o potenciálu pro uskladnění uhlíku do půdy. Použitím HTC biouhlí jako půdního přípravku má výhodu absence nutnosti ho odvodňovat na velmi nízký obsah vlhkosti. Američtí vědci ve své studii vypočetli, že by bylo možné dosáhnout sekvestrace až 10 % ročních emisí z fosilních paliv v USA pyrolýzou biomasy, kde by se získával olej a plyn pro energetické účely a pro půdní aplikace by byl použit biouhel (Břendová et al., 2014; Libra et al., 2011; Velebil, 2014).

Důležitou roli v adsorpci molekul na sorpční povrch biouhlu hrají mikropóry. Rozmezí objemu makropórů se pohybuje od 0,6 do 1,0 cm³.g⁻¹, mikropórů se pohybuje od 0,2 do 0,5 cm³.g⁻¹ (Lehmann et al., 2009). Specifický povrch biouhlu je srovnatelný nebo vyšší než

u minerálů a je vyšší než u písčitých půd. Přídavek biouhlu do půdy proto zvyšuje specifický povrch půd (Chan et al., 2007). Bylo následně zjištěno na základě těchto vlastností, že biouhel má schopnost zadržovat vodu v půdách, jak uvádí Glaser et al. (2002). Podle těchto autorů má účinek proti zhutňování, stimuluje růst mikrobiální biomasy v půdě, včetně mykorrhizy, či zvyšuje aktivitu žížal. Přesto aplikace biouhlí jako u hnojiv není zárukou zvýšeného výnosu (Velebil, 2014).

Biouhel a živiny

Zmíněné vlastnosti biouhel předurčují k zvýšení úrodnosti půd a zlepšení půdních vlastností, a to primárně z hlediska fyzikálních vlastností. Liang et al. (2006) uvádějí, že za přítomnosti uhlí přispívá zvýšený specifický povrch půdy k vyšší kationové výměnné kapacitě (KVK), ta nebezpečí vyplavování živin omezuje.

Novak et al. (2009) do chudé písčité půdy aplikovali biouhel, který byl připravený za vysokých teplot. Nezjistili zvýšení KVK půdy vlivem přídavku biouhlu po dvouměsíčním inkubačním experimentu, byla však pozorována vyšší hodnota pH a zvýšený obsah prvků Ca, K a P v půdě s přídavkem biouhlí. Autoři uvádějí, že je třeba úprava - oxidace povrchu pro zvýšení KVK biouhlu. Ale Gaskin et al. (2008) konstatují, že KVK biouhlu se snižuje se zvyšující se pyrolýzní teplotou. Zapotřebí je uvažovat, jak byl připraven biouhel, který chceme do půdy aplikovat. Nelissen et al. (2014) biouhel aplikovali do půdy a v důsledku této aplikace pozorovali výrazné snížení výnosu jarního ječmene a ředkviček. Snížením obsahu nitrátového dusíku na variantách s biouhlem bylo způsobeno snížení výnosu. Gaskin et al. (2008) popisují ve své studii konzervaci živin v biouhlí a uvádějí, že v něm obsažený dusík je nepřístupný rostlinám, ale živiny, jako draslík, fosfor a vápník byly uvolnitelné slabě kyselými extraktanty.

Biouhel obsahuje vysoká množství alkalických kovů (Ca, K, Mg), to přispívá k neutralizaci půdní kyselosti. Obecně se udává, že hodnota pH se pohybuje v rozmezí 8,2 - 13 (Břendová et al., 2014)

Další možností využití biouhlí se zabývají Phuong-Thi et al. (2013) a ve své studii popisují směsi biouhlu s hnojem, vermikompostem a kompostem. Zjistili, že biouhel přítomný v těchto maticích organickou hmotu chrání před oxidací, a tak jejich náchylnost k biodegradaci mění, a tudíž sekvestraci uhlíku v těchto maticích podporuje.

Biouhel pro remediace

Už v roce 1948 Tryon zmiňuje ve své práci myšlenku, že hnědé uhlí by mělo mít schopnost v půdě obsažené znečišťující látky poutat.

Hypotézu omezení mobility rizikových prvků potvrzuje řada autorů. Například Gomez et al. (2011) v inkubačním experimentu pozorovali průkazné snížení přijatelné mědi a kadmia a zvýšení pH po aplikaci biouhlí v průběhu 1 – 2 měsíců.

Nakládání s biomasou z fytoextrakčních technologií je další možnost pro využití pyrolýzy ve směru remediací. Pyrolýzou biomasy, která byla kontaminovaná se zabývali Stals et al. (2010). Kontaminovanou biomasu vrb pyrolyzovali a zjistili, že při finální teplotě 350 a 450 °C se dá pro energetické účely získat pyrolýzní olej s přijatelným obsahem rizikových prvků.

4.2.1.6. Uplatnění v ČR

V současné době jsou v registru hnojiv pouze dva přípravky na bázi biouhlu. Nejsou uváděny jako hnojivo, ale pomocná půdní látka. První přípravek je pouze agrouhel a druhý je na bázi agrouhlu s ovčím hnojem a celulózovým vláknem. Procesní voda zatím není registrována v registru hnojiv.

5. Metodika

Biouhlí a procesní voda byla získána na základě spolupráce s TF ČZU v Praze. U získaných vzorků biouhlí a procesní vody byla sledována potenciální fytotoxicita na základě tzv. řeřichového testu. Dále byl sledován obsah energie a výhřevnost metodou spalné kalorimetrie.

5.1. Příprava vzorků

Do pokusu byl zařazen rostlinný materiál z rostlinné výroby, viz Tab. 2.

Tab. 2 : Materiál použitý na výrobu biouhlí

Biouhlí – HTC		Pouze torefikované	
1	Topol – štěpka	11	Sláma pšeničná
2	Jablko Jonagold – výlisky	12	Piliny smrkové – pelety
3	Mláto - ČZU pivovar	13	Seno luční
4	Piliny smrkové – pelety	14	Digestát
5	Čírok - nadzemní část - směs odrůd	15	Mláto - ČZU pivovar
6	Digestát	16	Čírok - nadzemní část - směs odrůd
7	Digestát – neupravený	17	Topol - štěpka
8	Sláma pšeničná	18	Brukev řepka olejka- výlisky - pelety
9	Seno luční	19	Jablko Jonagold – výlisky
10	Brukev řepka olejka - výlisky - pelety		

5.1.1. Torefakce

Vzorky byly zabalené do Al fólie a praženy v sušárně LAC viz Obr.5 na 250 °C / 0,5 h bez inertní atmosféry.

Úprava vzorků: Vzorky byly rozdrobeny na vhodnou velikost a homogenizovány, z celkového vzorku se postupným púlením vzorku pripravil reprezentativní analytický vzorek.



Obr. 5 Sušárna Lac

5.1.2. HTC

Základem pro pokusy s hydrotermální karbonizací je laboratorní autokláv od firmy Berghof viz Obr. 6. Reaktor má vnitřní objem 400 ml, z nichž je třeba nechat určitou část vždy volnou z důvodu roztažnosti vody. Maximální provozní tlak samotného reaktoru je 200 bar, což pro HTC bohatě stačí. Reaktor je testován na 35 MPa, což je víc než kritický tlak vody. Z hlediska použitelného tlaku, resp. teploty, pro pokusy je pak instalovaný manometr a pojistný ventil. Konstrukce reaktoru je dvoudílná. Hlava a spodek reaktoru jsou při provozu spojeny pomocí šroubovací objímky svírající jejich příruby, viz Obr. 7.



Obr. 6 Laboratorní autokáv firmy Berghof

Reaktor je ohříván pomocí plotýnkového ohřivače, tedy pouze svým dnem. Pro snížení tepelných ztrát při ohřevu byl použit pro reaktor izolátor. Ten izoluje boční stěnu reaktoru, kterou uniká nejvíce tepla. Izolátor má plášť z hliníkového plechu a je vyplněn izolační vlnou.

HTC Vzorky byly ponořené ve vodě v laboratorní tlakové nádobě na 200°C.

Úprava vzorků: Vzorky byly rozdrceny na vhodnou velikost a homogenizovány, z celkového vzorku se postupným púlením vzorku připravil reprezentativní analytický vzorek.



Obr. 7 Karbonizační aparatura: Reaktor je usazen na ohřivači uvnitř izolátoru.

5.1.3. Založení pokusů na fytotoxicitu

Na začátek se muselo biouhlí homogenizovat. K tomu bylo použito laboratorního rotorového rychlomlýnku značky Fritsch, typ Pulverisette 14 viz Obr 8. Na Obr. 9 je ukázka frakce biouhlí před homogenizací, vlevo topol a vpravo sláma.



Obr. 9 Ukázka frakce biouhlí



Obr. 8 Rychlomlýnek Pulverisette 14

5.1.3.1. První varianta zakládání pokusů

Pro test fytoxicity bylo použito množství homogenizovaného biouhlí o hmotnostech 1 g, 0,5 g, 0,25 g, 0,125 g a 0,0625 g. Uvedené množství materiálu se vložilo do roztoku destilované vody a procesní vody, kdy množství procesní vody bylo 5 ml, 2,5 ml, 2,5 ml, 1,25 ml, 0,625 ml a množství destilované vody 10 ml, 10 ml, 7,5 ml, 10 ml, 20 ml.

V Petriho miskách bylo nakličováno 20 semen řeřichy a salátu. Rostliny byly inkubovány na základě testů klíčivosti dle metodiky ISTA v inkubátoru Memert viz Obr. 10.



Obr. 10 Inkubátor Memert

5.1.3.2. Druhá varianta zakládání pokusů

Pro druhou variantu bylo zvoleno použití výluhu. Rozemleté uhlí se v daném poměru smíchalo s destilovanou vodou a dalo se na 120 min třepat viz Obr. 11.

Až byla suspenze protřepána, tak byla zfiltrována pomocí filtračního papíru viz Obr. 12.

Filtrát se dále dávkoval v poměrech 1:1, 1:0,5 a 1:0,25 na filtrační papíry s připraveným osivem řeřichy a salátu ke každému z 19 testovaných vzorků. Rostliny byly inkubovány na základě testů klíčivosti dle metodiky ISTA.

Petriho misky byly po nadávkování výluhu a zakrytí horním krycím víčkem zafixovány parafínovou páskou viz Obr. 13, aby došlo k hermetickému uzavření. Petriho misky byly ve třech opakováních po 5 sadách umístěny do klíčidla.



Obr. 11 Míchání uhlí s destilovanou vodou



Obr. 12 Filtrování vzorků



Obr. 13 Petriho misky

5.2. Stanovení obsahu energie

C, H, N, S: bylo měřeno přístrojem **LECO CHN628 + S** viz Obr. 14, jedná se o instrumentální spalnou metodu pro biomasu. U obou přístrojů každá analýza postupuje podle programu dle výrobce. CHN část má karusel, který automaticky dávkuje připravené vzorky.

C, H, N – cca 0,1 g vzorku zabalen do cínové fólie, spaluje se v kyslíku za teploty 950 °C.

Standarty použité při kalibraci od firmy LECO: EDTA (kyselina ethylendiamintetraoctová), rýžová mouka, žitná mouka.



Obr. 14 LECO CHN628 + S

Stanovení obsahu prvků pomocí analýzy spalin (detekce složek buď IR detektory, nebo teplotní vodivost (N)) v malé poměrné části zachycených spalin. Tato poměrná část se před každou sondou upravuje (sušení pomocí anhydronu (samozřejmě ne pro H), redukce N na Cu).

S – cca 0,1 g vzorku spáleno v kyslíku na keramické lodičce v trubicové peci (lodičky se manuálně postupně zavádějí a zase vyndávají) do které je zaváděn O₂, teplota 1350 °C.

Standarty: rýžová mouka, žitná mouka.

Spalné teplo: isoperibolický spalný kalorimetr **LECO AC600** viz Obr. 15. Spalování v kalorimetrické bombě, plnicí tlak 3 MPa, referenční teplota 28 °C. Nestanovována oprava na vznik kys. dusičné a sírové (chyba je malá, obzvláště při malém obsahu S a N), kalorimetr je kalibrován pomocí **kyseliny benzoové** (LECO). Přepočty hodnot spalného tepla a výhřevnosti dle **ČSN ISO 1928:2010**.

Vzorky o hmotnosti (0,5 – 1 g) byly lisovány do tablet/pelet a spalovány samostatně, nebo s pomocnou spalovací látkou (sacharóza).

Vlhkost: Stanovena ve vážící peci (termogravimetrickém analyzátoru) **LECO TGA701** viz Obr. 16. Sušením cca 1 g vzorku při 105 °C do konstantní hmotnosti, metoda odpovídá **ČSN EN 18134-3:2016**.



Obr. 15 LECO AC600

Popeloviny: Stanoveny ve vážící peci (termogravimetrickém analyzátoru) **LECO TGA701** žiháním cca 1 g vzorku při 550 °C do konstantní hmotnosti za zvýšené koncentrace kyslíku, metoda odpovídá **ČSN EN 14775:2010**.

Přepočty koncentrací složek na jiný stav vzorku, zejména na suchý stav a hořlavinu (suchý stav bez popelovin) dle **ČSN EN 15296:2011**. Kyslík zjištěn dpočtem do 100 %.



Obr. 16 LECO TGA701

5.3. Stanovení pigmentů

Ke stanovení chlorofylu v listech byla použita metoda podle Porra (1989). Z každé rostlinné varianty se odebralo cca 5 listů, z kterých byly pomocí korkovrtu vyseknuty 2 terčíky o ploše 0,5 cm². Terčíky byly ponořeny do 1 ml dimethylformamidu (DMF). Vzorky byly umístěny do tmy a chladu na 24 hodin. Během 24 hodin byly vzorky promíchávány. Obsah pigmentů byl stanoven spektrofotometricky pomocí přístroje UV-Vis Evolution 2000 (ThermoScientific) viz Obr. 17. Jako slepý vzorek se použil čistý dimethylformamid. Měření absorbancí probíhalo při vlnových délkách 480; 648,8; 663,8 a 710 nm.



Obr. 17 UV-Vis Evolution 2000 (ThermoScientific)

Následující rovnice popisují výpočet chlorofylů:

$$\text{Chl a} = 12,0 \cdot A_{663,8} - 3,11 \cdot A_{646,8}$$

$$\text{Chl b} = 20,78 \cdot A_{646,8} - 4,88 \cdot A_{663,8}$$

Rovnice pro výpočet celkového chlorofylu:

$$\text{Chl a+b} = 7,12 \cdot A_{663,8} + 17,67 \cdot A_{646,8}$$

Rovnice pro výpočet karotenoidů:

$$\text{Car}_{x+c} = (1000 A_{480} - 1,12 \text{ Chl a} - 34,07 \text{ Chl b}) / 245$$

Výsledky všech rovnic jsou v mg.cm⁻²

5.4. Statistická analýza

Ke statistickému vyhodnocení dat byl použit program Statistica12. Ze statistických metod pro vyhodnocení dat byl použit Tukeyův HSD test, při hladině významnosti $\alpha=0,05$. Data po použití Tukeyova HSD testu byla převedena do programu Microsoft Excel a byly vytvořeny k daným datům reprezentativní grafy.

6. Výsledky

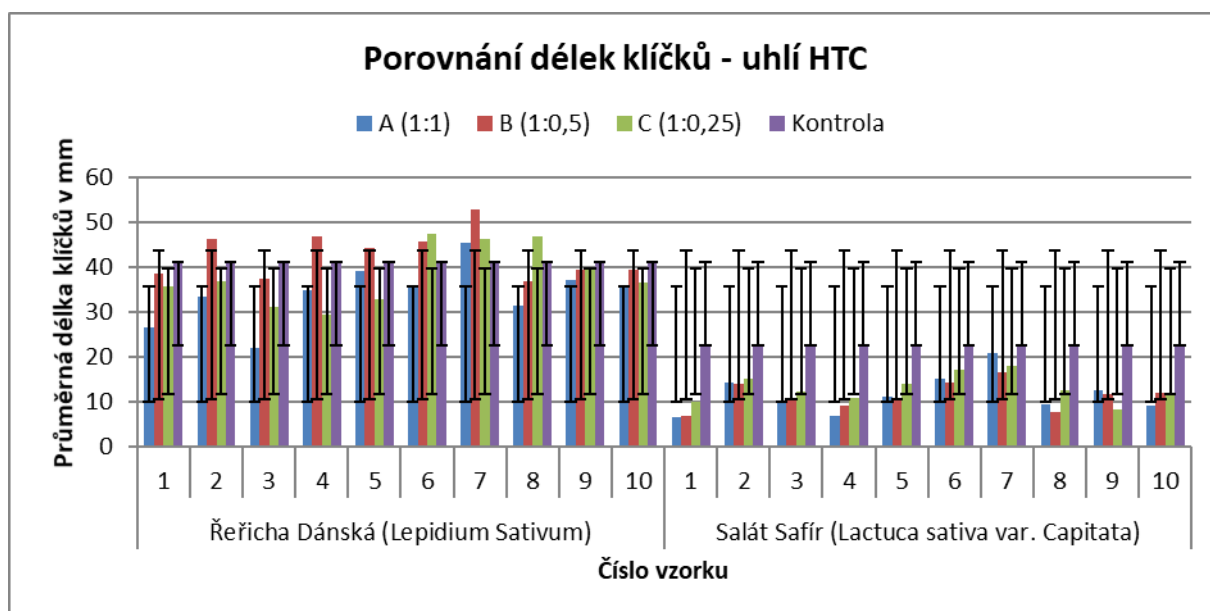
6.1. Fytotoxicita procesní vody

Fytotoxicita procesní vody byla zjišťována pouze v první variantě pokusů. Vzhledem ke kyselému pH (4 - 5,6) byl vliv fytotoxicity na klíčení semen tak vysoký, že zamezoval jakémukoliv klíčení. To znamená, že neupravená procesní voda je k přímé aplikaci na půdu nevhodná.

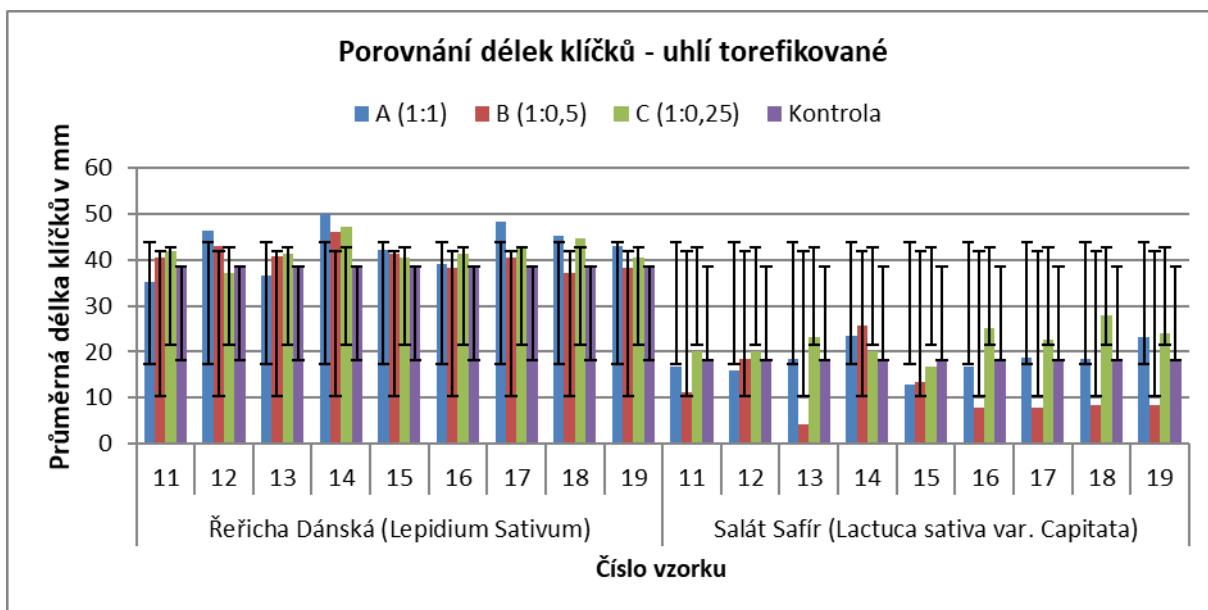
6.2. Fytotoxicita biouhlí

Na základě první sady pokusů byla zjišťována vhodná koncentrace ředění. Byla vybrána koncentrace 0,08 %, kdyby se 1 g uhlí v 10 ml vody považovalo za 100 %. Avšak i tato koncentrace se projevuje u některých vzorků velmi výraznou fytotoxicitou, která se negativně odrazila na počtu vyklíčených semen. V tomto případě počet vyklíčených semen byl roven nule, viz Tab. 3 v příloze. Koncentrace 0,08 % byla proto použita v následujících pokusech jako 100 %, které se dále ředily.

Filtrát (0,08 %) se dávkoval v poměrech 1:1, 1:0,5 a 1:0,25. Po 72 h v inkubátoru se zaznamenával počet vyklíčených semen a délka jednotlivých klíčků u vyklíčených semen, viz Obr. 18 a Obr. 19.



Obr. 18 Vliv rostlinného druhu a varianty na délku klíčků (mm), vzorky 1 – 10 (HTC)



Obr. 19 Vliv rostlinného druhu a varianty na délku klíčků (mm), vzorky 11 – 19 (torefikované)

Z grafů Obr. 18 a Obr. 19 vyplývá, že délka klíčků je ovlivněna nejenom rostlinným druhem, ale také použitým materiálem a technologií. Délka klíčků u klíčnicích rostlin salátu byla nejnižší u vzorku 13 (Seno luční) 4,3 mm a naopak nejvyšší u vzorku 18 (Brukev řepka olejka) 27,8 mm. U kontrolních rostlin byla průměrná délka klíčku u HTC uhlí 22,8 mm a u torefikovaného uhlí 18,5 mm.

Z uvedených grafů dále vyplývá, že délka klíčků je ovlivněna také koncentrací použitého rostlinného materiálu. Z použitých koncentrací průkazně snížila délku klíčku koncentrace 1:1. V případě této koncentrace byla nejnižší délka klíčků naměřena u vzorku 1 (Topol - štěpka) 6,5 mm. Na straně druhé nejvyšší délka klíčků byla zjištěna u vzorku 14 (Digestát) 23,4 mm. Naopak koncentrace 1:0,25 délku klíčků v porovnání s kontrolou průkazně snížila o 11,47 %. U této koncentrace byla nejkratší délka klíčku naměřena u vzorku 9 (Seno luční) 8 mm a naopak nejdelší u vzorku 18 (Brukev řepka olejka) 27,8 mm. V porovnání s kontrolou bylo zaznamenáno průkazné snížení délky klíčků o 42,8 % u HTC varianty. Naopak průkazné snížení délky klíčků bylo zjištěno u varianty torefikované ve srovnání s kontrolou o 2,42 %.

V rámci hodnocení technologie zpracování rostlinné biomasy je možné konstatovat, že průkazné snížení délky klíčků klíčnicích rostlin salátu bylo zaznamenáno u technologie HTC. V případě této technologie byla průměrná délka klíčků nižší o 36,94 % ve srovnání s kontrolou. V případě technologie torefikace bylo toto snížení ve výši 12,49 %.

Z grafů Obr. 18 a Obr. 19 vyplývá, že délka klíčků je ovlivněna nejenom rostlinným druhem, ale také použitým materiálem a technologií. Délka klíčků u klíčnicích rostlin řeřichy byla nejnižší u vzorku 3 (mláto) 21,8 mm a naopak nejvyšší u vzorku 7 (Digestát) 52,9 mm. U kontrolních rostlin byla průměrná délka klíčku u HTC uhlí 40,7 mm a u torefikovaného uhlí 38,3 mm.

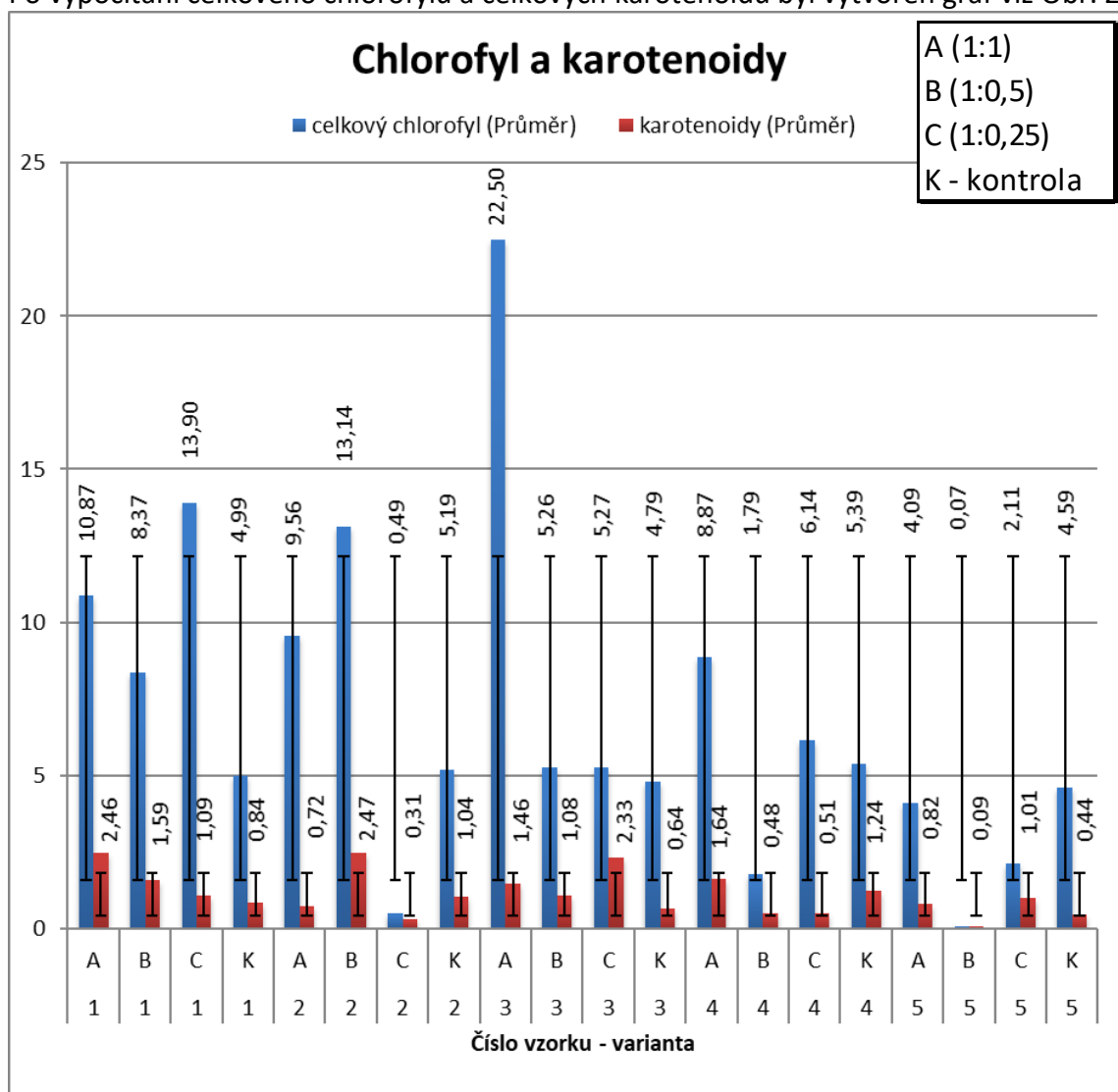
Z uvedených grafů dále vyplývá, že délka klíčků je ovlivněna také koncentrací použitého rostlinného materiálu. Z použitých koncentrací průkazně snížila délku klíčku koncentrace 1:1. V případě této koncentrace byla nejnižší délka klíčků naměřena u vzorku 3 (Mláto) 21,8 mm. Na straně druhé nejvyšší délka klíčků byla zjištěna u vzorku 14 (Digestát) 50 mm. Naopak koncentrace 1:0,25 délku klíčků v porovnání s kontrolou průkazně zvýšila o 1,18 %. U této koncentrace byla nejkratší délka klíčku naměřena u vzorku 4 (Piliny smrkové)

29,5 mm a naopak nejdelší u vzorku 6 (Digestát) 47,5 mm. V porovnání s kontrolou bylo zaznamenáno průkazné snížení délky klíčků o 5,49 % u varianty HTC. U torefikované varianty průkazné zvýšení délky klíčků o 8,87 % ve srovnání s kontrolou.

V rámci hodnocení technologie zpracování rostlinné biomasy je možné konstatovat, že průkazné snížení délky klíčků klíčících rostlin řěřichy bylo zaznamenáno u technologie HTC. V případě této technologie byla průměrná délka klíčků nižší o 2,61 % ve srovnání s kontrolou. V případě technologie torefikace bylo zvýšení o 5,49 % vůči kontrole.

6.3. Pigmenty

Po vypočítání celkového chlorofylu a celkových karotenoidů byl vytvořen graf viz Obr. 20.



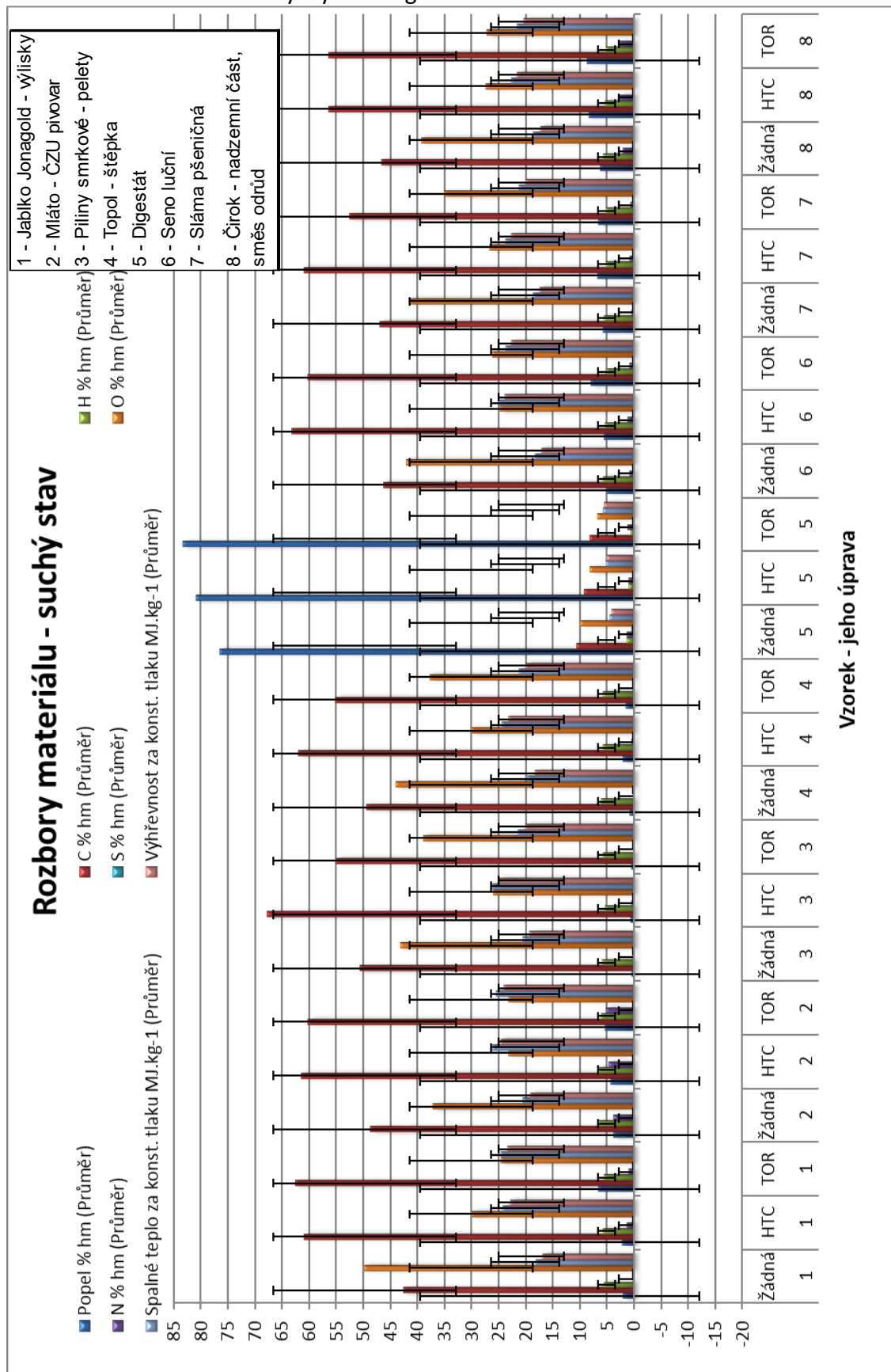
Obr. 20 Celkový chlorofyl a celkové karotenoidy

Z grafů Obr. 20 vyplývá, že hodnoty celkového chlorofylu a celkových karotenoidů jsou ovlivněny nejenom použitým materiálem vzorku, ale i koncentrací. Celkové karotenoidy byly nejnižší u vzorku 5 (čirok, koncentrace 1:0,5) 0,09 a naopak nejvyšší u vzorku 2 (Mláto, koncentrace 1:1) 22,50. U kontroly celkových karotenoidů byla celková průměrná hodnota 4,99.

Celkový chlorofyl byly nejnižší u vzorku 5 (čirok, koncentrace 1:0,5) 0,07 a naopak nejvyšší u vzorku 3 (Jablko, koncentrace 1:0,5) 2,47. U kontroly celkových karotenoidů byla celková průměrná hodnota 0,84.

6.4. Rozbor materiálu

Z dat z rozboru materiálu byl vytvořen graf viz Obr.21



Obr. 21 Rozbor materiálu

Z grafu rozboru materiálu viz Obr. 21 jsme zjistili následující, když jsme porovnali druh úpravy na % výtěžnosti daných veličin, tak hmotnostní % popele se zvyšují podle druhu úpravy žádná < HTC < TOR. Co se týče výtěžnosti % C tak nejvyšší je u většiny vzorků v úpravě HTC > torefikace a nejnižší je v úpravě žádná. Výjimka je pouze u vzorku jablko, kde je torefikovaná varianta o trochu vyšší než HTC a u digestátu, kde je výtěžnost nejvyšší v úpravě žádná > HTC > torefikované. Hmotnostní % H, N a S jsou ve všech typech úpravy skoro stejné (odchylka max. 1 %). Hmotnostní % O jsou u vzorku 1, 2, 5, 8 v úpravě žádná > HTC > TOR, vzorky 3, 4, 6, 7 v úpravě žádná > TOR > HTC.

Obsah energie (spalné teplo a výhřevnost) u všech vzorků až na digestát stoupl u HTC úpravy vůči žádné o cca 5 MJ.kg⁻¹. Torefikovaná varianta je vždy o kousek nižší, nebo maximálně stejná jak u HTC.

Z grafů Obr. 21 vyplývá, že prvkové složení a obsah energie je ovlivněn nejenom použitým materiálem, ale hlavně technologií úpravy materiálu. U biouhlí nás zajímá hlavně obsah C a obsah energie. Obsah C byl nejnižší u vzorku 5 (Digestát) ve variantě úpravy torefikované (8,18 %), nejvyšší byl u vzorku 3 (Piliny smrkové) ve variantě úpravy HTC (67,76 %). Výhřevnost byla nejnižší u vzorku 5 (Digestát) ve variantě úpravy žádná (4,14 MJ.kg⁻¹), nejvyšší u vzorku 3 (Piliny smrkové) ve variantě úpravy HTC (25,05 MJ.kg⁻¹). Spalné teplo bylo nejnižší u vzorku 5 (digestát) ve variantě úpravy žádná (4,43 MJ.kg⁻¹), nejvyšší u vzorku 3 (Piliny smrkové) ve variantě úpravy HTC (26,2 MJ.kg⁻¹).

Průměrné hodnoty C v úpravě mat. žádná (42,40 %), TOR (51,26 %), HTC (55,19 %). Průměrné hodnoty výhřevnosti v úpravě mat. žádná (16,10 MJ.kg⁻¹), TOR (19,52 MJ.kg⁻¹), HTC (21,09 MJ.kg⁻¹). Průměrné hodnoty spalného tepla v úpravě mat. žádná (17,24 MJ.kg⁻¹), TOR (20,58 MJ.kg⁻¹), HTC (22,18 MJ.kg⁻¹).

7. Diskuse

7.1. Fytotoxicita procesní vody

Hypotéza, jestli existuje fytotoxicita procesní vody na klíčení semen byla potvrzena. Vzhledem k nízkému pH procesní vody byla fytotoxicita na klíčení semen vysoká. Jak uvádí Stemann et al. (2013) je z pohledu HTC technologie procesní voda spíše odpad. Louhují se do ní anorganické a organické součásti vstupní suroviny, kdy dochází s klesajícím pH k hromadění anorganických látek. Recirkulace procesní vody je vhodná technologie vzhledem k nutnosti její odstraňování jakožto odpadního produktu. Velebil et al. (2015) uvádí, že při zkouškách recyklace procesní kapaliny bylo dosaženo zvýšení hmotnostní výtěžnosti biouhlu.

7.2. Fytotoxicita biouhlí

Hypotéza, jestli existuje fytotoxicita biouhlí na klíčení semen byla potvrzena. Vysoká koncentrace biouhlí zamezovala klíčivosti a následné délce klíčků. Byla zjištěna koncentrace u torefikovaného uhlí, kdy délky klíčků byly delší jak u kontroly s destilovanou vodou. U uhlí vyrobeného pomocí HTC jsme se stejnou koncentrací biouhlí nedosáhly stejného výsledku jako u uhlí torefikovaného. Délky klíčků byly menší, avšak několik vzorků mělo klíčky delší jak

kontrola. Pro stejné výsledky jako u torefikovaného uhlí by se musela koncentrace ještě zmenšit.

7.3. Obsah energie

Hypotéza jestli existují rozdíly v obsahu energie u různých typů biouhlí byla potvrzena. Bylo zjištěno, že hlavní vliv na obsah prvků a obsah energie má způsob výroby biouhlí. Tyto výsledky potvrzuje práce Velebil (2014) Při pyrolýze se vstupní materiál neoxiduje, probíhá tedy bez přítomnosti kyslíku. Za dodávání tepla do procesu se materiál rozkládá na směs tuhých, kapalných a plyných produktů. Složení produktu závisí na uspořádání procesu, teplotě a době zdržení. U všech vzorků až na digestát bylo dokázáno, že vůči vzorku bez úprav má uhlí vytvořené HTC obsah energie vyšší (cca o 5 MJ.kg⁻¹). Uhlí torefikované má také vždy vyšší energetickou hodnotu než vzorek bez úpravy, ale už ne o tolik, maximálně se blíží energetické hodnotě HTC uhlí. Obsah výtěžnosti C potvrzuje práce Funke et al. (2013) Proces podobný HTC je také tzv. vapo-termální karbonizace (VTC), při které je materiál v prostředí nasycené páry neponořený ve vodě. Co se týče složení uhlí je to proces někde na půli cesty mezi suchou torefikací a HTC. Pro obsah C ve v tuhém produktu většinou platí HTC > VTC > tarifikace > mat. bez úpravy.

7.4. Pigmenty

Z výsledků je patrné, že rychlost fotosyntézy se se snižující koncentrací přibližovala k rychlosti fotosyntézy u kontroly. Všechny vzorky v koncentraci 1:1 mají rychlost fotosyntézy menší než kontrola. Což dokazuje větší míru stresu při větší koncentraci biouhlu. Rozdíly v rychlosti fotosyntézy byly významné Petr a kol. (1987) konstatují, že rychlost fotosyntézy je přímo závislá na přístupném množství vody pro rostlinu. Podobný vliv na rychlost fotosyntézy má i například zasolení, působením tohoto stresoru rovněž dochází k poklesu rychlosti fotosyntézy.

8. Závěr

Hypotézy vlivu biouhlí a procesní vody na obsah energie a fytotoxicitu klíčení semen byly potvrzeny. Záleží na druhu vstupní biomasy a na způsobu zuhelnatění. Tyto faktory nám ovlivňují kvalitu a množství výstupních surovin. Aplikace do půdy je v omezeném množství možná, vše je závislé od obsahu rizikových prvků. Avšak aplikace do půdy není zdaleka jedinou možností využití.

9. Přehled použité literatury

Břendová, K., Tlustoš, P., Száková, J., Bohuněk, M. Využití biouhlí (biocharu) k úpravě půdních vlastností. *Biom.cz* [online]. 2. února 2015 [cit. 2020-07-17]. Dostupné z WWW: <<https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuziti-biouhli-biocharu-k-uprave-pudnich-vlastnosti>>. ISSN: 1801-2655.

Dahlquist, E. 2013. Technologies for converting biomass to useful energy: combustion, gasification, pyrolysis, torrefaction and fermentation. CRC Press. Leiden. 504 s. ISBN: 9780415620888

Du, Z., Hu, B., Shi, A., Ma, X., Cheng, Y., Chen, P., Liu, Y., Lin, X., Ruan, R. 2012. Cultivation of a microalga *Chlorellavulgaris* using recycled aqueous phase nutrients from hydrothermal carbonization process. *Bioresource Technology*. 126. 354-357

Felgentragerová, K. 2016. Hydrotermální rozklad bioodpadu. Diplomová práce. Vysoká škola báňská. Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství. Ostrava. 68 s.

Funke, A., Reeb, F., Kruse, A. 2013. Experimental comparison of

Funke, A., Ziegler, F. 2010. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 4. 160-170

Gaskin, J. W., Steiner, C., Harris, K., Das, K. C., Bibens, B. 2008. Effect of Low-Temperature Pyrolysis Conditions on Biochar for Agricultural Use. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*. 51(6). 2061.

Glaser, B., Lehmann, J., Zech, W. 2002. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review. *Biol Fertil Soils*. 35. 219.

Gomez, J. L., Sizmur, T., Collins, C. D., Hodson, M. E. 2011. Effects of Biochar and the Earthworm *Eisenia fetida* on the Bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Potentially Toxic Elements. *Environmental Pollution*. 159 (2). 616.

Guiotoku, M., Rambo, C. R., Hansel, F. A., Megalhaes, W. L. E., Hotza, D. 2009. Microwave-assisted hydrothermal carbonization of lignocellulosic materials. *Materials Letters*. 63. 2707-2709.

hydrothermal and vapothermal carbonization. *Fuel Processing Technology*. 15. 261-269

Chan, K. Y., Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A., Joseph, S. 2007. Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*. 45. 629.

Lehmann, J., Joseph, J. 2009. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan. London. p. 405. ISBN: 9781844076581.

Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., Skjemstad, J. O., Thies, J., Luizão, F. J., Petersen, J., Neves, E. G. 2006. Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils. *Soil Science Society of America Journal*. 70. 1719.

- Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., Titirici, M. M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J., Emmerich, K.H. 2011. Hydrothermal carbonization of biomassresiduals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*. 2. 89-124
- Lu, X., Pellechia, P. J., Flora, J. R. V., Berge, N. D. 2013. Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose. *Bioresource Technology*. 138, 180-190
- Lynam, J. G., Coronella, C. J., Yan, W., Reza, M. T., Vasquez, V. R. 2011. Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulostic biomass. *Bioresource Technology*. 102. 6192-6199
- Malaťák, Jan. Studijní materiály k předmětu Technologická zařízení staveb odpadového hospodářství II.
- Molek, T. Pyrolýza - princip, historie a současnost. [online]. 21. února 2017 [cit. 2020-07-17]. Dostupné z WWW: <<https://oenergetice.cz/obnovitelne-zdroje/pyrolyza-princip-historie-a-soucasnost>>.
- Nelissen, V., Ruyschaert, G., Müller-Stöver, D., Bodé, S., Cook, J., Ronsse, F., Shackley, S., Boeckx, P., Nielsen, H. H. 2014. Short-Term Effect of Feedstock and Pyrolysis Temperature on Biochar Characteristics, Soil and Crop Response in Temperate Soils. *Agronomy*. 4 (1). 52.
- Nosek, M. 2010. Energetické využití biomasy. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Brno. 60 s.
- Novak, J. M., Busscher, W. J., Laird, D. L., Ahmedna, M., Watts, D. W., Niandou, M. A. S. 2009. Impact of Biochar Amendment on Fertility of a Southeastern Coastal Plain Soil. *Soil Science*. 174. 105.
- Oliveira, I., Blöhse, D., Ramke, H. G. 2013. Hydrothermal carbonization of agricultural residues. *Bioresource Technology*. 142. 138-146
- PETR, J. a kol. 1987. Počasí a výnosy. 1. vyd. Státní zemědělské nakladatelství. Praha. 365 s.
- Phuong-Thi Ngoa, Rumpela, C., Ngoc, Q. A., Alexisa, M., Velásquez Vargas, G., Luz Mora Gild, M., Dangb, D. K. 2013. Jouquet, P. 2013. Biological and chemical reactivity and phosphorus forms of buffalomanure compost, vermicompost and their mixture with biochar. *Bioresource Technology*. 148. 401.
- Reza, M. T., Ändert, J., Wirth, B., Busch, D., Pielert, J., Lynam, J. G., Mumme, J. 2014. Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production. *De Gruyter Open*. 1. 1-29.
- STAF, M. Výzkum termické konverze odpadní biomasy na plynná a kapalná paliva. *Biom.cz* [online]. 12. ledna 2005 [cit. 2020-07-17]. Dostupné z WWW: <<https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyzkum-termicke-konverze-odpadni-biomasy-na-plynn-a-kapalna-paliva>>. ISSN: 1801-2655.

- Stals, M., Thijssen, E., Vangronsveld, J., Carleer, R., Schreurs, S., Yperman, J. 2010. Flash pyrolysis of heavy metal contaminated biomass from phytoremediation: Influence of temperature, entrained flow and wood/leaves blended pyrolysis on the behaviour of heavy metals. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 89. 22.
- Stemann, J., Putschew, A., Ziegler, F. 2013. Hydrothermal carbonization: Process water characterization and effects of water recirculation. *Bioresource Technology*. 143. 139-146
- Titirici, M. M. Hydrothermal Carbonisation: A Sustainable Alternative to Versatile Carbon Materials. [online]. 2013 [cit. 2020-07-17]. Dostupné z WWW: < https://publishup.uni-potsdam.de/opus4-ubp/frontdoor/deliver/index/docId/6606/file/titirici_habil.pdf>.
- Titirici, M. M., Antonietti, M. 2010. Chemistry and material of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chemical Society Reviews*. 39. 103-116
- Trávníček, P., Vitázek, I., Vítěz, T., Kotek, L., Junga, P. 2015. Technologie zpracování biomasy za účelem energetického využití. Mendelova univerzita. Brno. ISBN: 9788075092069
- Tryon, E. H. 1948. Effect of Charcoal on Certain Physical, Chemical, and Biological Properties of Forest Soils. *Ecological Monographs*. 18. 81.
- Uddin, M. H., Reza, M. T., Lynam, J. G., Coronella, C. J. 2014. Effects of water recycling in hydrothermal carbonization of loblolly pine. *Environmental Progress and Sustainable Energy*. 33. 1309-1315.
- Velebil, J. 2014. Návrh technologické linky na hydrotermální zpracování odpadů. Diplomová práce. Česká zemědělská univerzita. Technická fakulta. Praha. 84 s.
- VELEBIL, J., MALAŤÁK, J., BRADNA, J. 2015. Přeměna sacharosy za hydrotermálních podmínek. Výzkumný ústav zemědělské techniky, v.v.i. Praha. 58 - 66 s. ISBN: 9788086884912
- Weiner, B., Baskyr, I., Poerschmann, J., Kopinke, F. D. 2013. Potential of the hydrothermal carbonization process for the degradation of organic pollutants. *Chemosphere*. 92. 674-680
- Plán odpadového hospodářství - Nařízení vlády č. 197/2003 Sb.
- Vyhláška o stanovení požadavků na hnojiva č. 474/2000 Sb.
- Vyhláška o podmínkách ukládání odpadů na skládky č. 294/2005 Sb.
- Zákon o hnojivech č. 159/1998 Sb.
- Zákon o ochraně ovzduší č. 201/2012 Sb.
- Zákon o odpadech č. 185/2001 Sb.

Tab. 3

Vzorek	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	Kontrola
Vyklíče - ných z 20	13	14	14	15	0	16	0	14	16	12	17	8	0	14	12	0	13	16	0	20

Tab. 4 Pigmenty

vzorek	skutečné hodnoty				odečtené hodnoty lambda 4				přepočtené na mg/cm ²							
	Λ1	Λ2	Λ3	Λ4	Λ1	Λ2	Λ3	Λ4	chlороfыл a	chlороfыл b	celkový chlороfыл	karotenoidy	chlороfыл a	chlороfыл b	celkový chlороfыл	karotenoidy
Kontrola	0,541	0,476	0,53	0,401	0,14	0,075	0,129	0	1,31475	0,92898	2,24373	0,436233189	2,6295	1,85796	4,48746	0,301037807
1-100%	0,602	0,389	0,587	0,249	0,353	0,14	0,338	0	3,6206	1,25976	4,88036	1,249081244	7,2412	2,51952	9,76072	1,057346162
2-100%	0,213	0,193	0,193	0,019	0,194	0,174	0,174	0	1,54686	2,7666	4,31346	0,400038591	3,09372	5,5332	8,62692	0,008240447
3-100%	0,434	0,416	0,508	0,007	0,427	0,409	0,501	0	4,74001	6,05414	10,79415	0,879292404	9,48002	12,10828	21,5883	0,015727665
4-100%	0,535	0,405	0,547	0,285	0,25	0,12	0,262	0	2,7708	1,21504	3,98584	0,838776699	5,5416	2,43008	7,97168	0,657145234
5-100%	0,414	0,345	0,398	0,286	0,128	0,059	0,112	0	1,16051	0,67946	1,83997	0,422657251	2,32102	1,35892	3,67994	0,322865523
1-50%	0,515	0,387	0,515	0,272	0,243	0,115	0,243	0	2,55835	1,20386	3,76221	0,812731175	5,1167	2,40772	7,52442	0,633625615
2-50%	0,689	0,491	0,7	0,313	0,376	0,178	0,387	0	4,09042	1,81028	5,9007	1,264255061	8,18084	3,62056	11,8014	0,993816245
3-50%	0,524	0,433	0,497	0,356	0,168	0,077	0,141	0	1,45253	0,91198	2,36451	0,552253093	2,90506	1,82396	4,72902	0,4187919
4-50%	0,443	0,398	0,424	0,373	0,07	0,025	0,051	0	0,53425	0,27062	0,80487	0,245639251	1,0685	0,54124	1,60974	0,205564217
5-50%	0,244	0,234	0,235	0,233	0,011	0,001	0,002	0	0,02089	0,01102	0,03191	0,043270007	0,04178	0,02204	0,06382	0,041642056
1-25%	0,458	0,428	0,51	0,199	0,259	0,229	0,311	0	3,01981	3,24094	6,26075	0,592648927	6,03962	6,48188	12,5215	0,128154996
2-25%	0,395	0,361	0,371	0,355	0,04	0,006	0,016	0	0,17334	0,0466	0,21994	0,155992642	0,34668	0,0932	0,43988	0,148719977
3-25%	0,541	0,301	0,441	0,246	0,295	0,055	0,195	0	2,16895	0,1913	2,36025	1,16756402	4,3379	0,3826	4,7205	1,131046408
4-25%	0,306	0,289	0,319	0,186	0,12	0,103	0,133	0	1,27567	1,4913	2,76697	0,27658228	2,55134	2,9826	5,53394	0,063368642
5-25%	0,574	0,468	0,517	0,444	0,13	0,024	0,073	0	0,80136	0,14248	0,94384	0,507135442	1,60272	0,28496	1,88768	0,483658638

Tab. 5 Analýza materiálu

	Vlhkost	Popel	C	H(vč. vody)	N	S	Spalné teplo za konst. obj.	Výhřevnost za konst. tlaku	Popel	C	H	N	S	O	Spalné teplo za konst. obj.	Spalné teplo za konst. tlaku	Výhřevnost za konst. tlaku	C	H	N	S	O	Spalné teplo	Výhřevnost
	% hm.	% hm.	% hm.	% hm.	% hm.	% hm.	MJ.kg ⁻¹	MJ.kg ⁻¹	% hm.	% hm.	% hm.	% hm.	% hm.	% hm.	MJ.kg ⁻¹	MJ.kg ⁻¹	MJ.kg ⁻¹	% hm.	% hm.	% hm.	% hm.	% hm.	MJ.kg ⁻¹	MJ.kg ⁻¹
Seno luční	5,72	4,70	43,61	5,95	0,81	0,15	17,28	15,98	4,99	46,25	5,63	0,86	0,16	42,11	18,32	18,32	17,09	48,68	5,93	0,90	0,17	44,32	19,28	17,99
Seno luční HTC	1,07	5,48	62,49	5,47	1,16		24,73	23,55	5,54	63,17	5,40	1,17		24,72	25,00	25,01	23,83	66,87	5,72	1,24		26,17	26,48	25,23
Seno luční TOR	1,93	7,74	59,03	5,05	0,84		23,29	22,20	7,89	60,19	4,93	0,86		26,13	23,75	23,76	22,68	65,35	5,35	0,93		28,37	25,79	24,63
Sláma pšeničná	6,71	5,33	43,77	5,93	0,38	0,05	17,43	16,14	5,72	46,92	5,55	0,41	0,06	41,34	18,68	18,69	17,47	49,76	5,89	0,43	0,06	43,85	19,82	18,53
Sláma pšeničná HTC	1,33	6,55	60,05	5,25	0,68		23,41	22,28	6,64	60,86	5,17	0,69		26,64	23,73	23,74	22,61	65,19	5,53	0,74		28,54	25,43	24,22
Sláma pšeničná TOR	1,92	6,34	51,58	5,29	0,66		20,78	19,63	6,46	52,59	5,17	0,67		35,11	21,19	21,19	20,06	56,22	5,53	0,72		37,53	22,65	21,45
Čirok - nadzemní část, směs odrůd	6,74	5,86	43,49	6,12	1,82	0,12	17,28	15,95	6,28	46,64	5,75	1,95	0,12	39,26	18,53	18,54	17,28	49,76	6,14	2,08	0,13	41,89	19,78	18,44
Čirok HTC	0,74	8,31	55,91	5,40	2,54		22,49	21,32	8,37	56,32	5,36	2,56		27,39	22,66	22,67	21,50	61,47	5,85	2,80		29,89	24,74	23,46
Čirok TOR	0,58	8,56	56,07	5,23	2,61		21,42	20,28	8,61	56,40	5,20	2,63		27,16	21,54	21,55	20,41	61,71	5,69	2,88		29,72	23,58	22,34
Jablko lonagold - výlisky	8,31	1,90	39,03	5,95	0,05	0,03	16,58	15,27	2,08	42,57	5,48	0,05	0,03	49,79	18,08	18,07	16,88	43,47	5,59	0,05	0,03	50,85	18,46	17,24
Výlisky jablko HTC	1,81	2,10	59,75	5,84	1,20		23,69	22,43	2,14	60,85	5,74	1,22		30,04	24,13	24,14	22,88	62,18	5,87	1,25		30,70	24,67	23,38
Výlisky jablko TOR	1,02	6,44	61,88	5,48	0,93		24,23	23,05	6,51	62,52	5,42	0,94		24,60	24,48	24,49	23,31	66,88	5,80	1,00		26,32	26,20	24,93
Mléto - ČZU pivovar	4,57	3,60	46,41	6,75	3,52	0,26	19,59	18,13	3,77	48,63	6,54	3,69	0,27	37,10	20,53	20,54	19,11	50,54	6,80	3,83	0,28	38,55	21,34	19,86
Mléto HTC	1,75	4,19	60,39	6,66	4,50		25,59	24,15	4,26	61,47	6,58	4,58		23,12	26,04	26,06	24,63	64,20	6,87	4,78		24,14	27,22	25,72
Mléto TOR	0,43	5,36	59,93	6,11	5,18		25,32	24,00	5,39	60,18	6,09	5,21		23,13	25,43	25,44	24,11	63,61	6,44	5,50		24,45	26,89	25,49
Piliny smrkové - pelety	8,50	0,31	46,28	6,27	0,08	0,01	18,78	17,41	0,34	50,58	5,81	0,08	0,01	43,17	20,52	20,52	19,26	50,75	5,83	0,08	0,01	43,32	20,59	19,32
Piliny smrkové HTC	1,81	0,63	66,54	5,39	0,38		25,72	24,55	0,64	67,76	5,28	0,39		25,93	26,19	26,20	25,05	68,20	5,32	0,39		26,10	26,37	25,21
Piliny smrkové TOR	0,28	0,43	54,79	5,78			21,28	20,02	0,43	54,94	5,76			38,87	21,33	21,34	20,08	55,18	5,79			39,04	21,43	20,17
Topol - štěpka	3,03	0,73	47,89	6,12			19,02	17,68	0,75	49,38	5,96			43,91	19,61	19,61	18,31	49,76	6,00			44,24	19,76	18,45
Topol HTC	2,58	1,98	60,29	5,73	0,44		23,80	22,56	2,03	61,89	5,59	0,46		30,04	24,43	24,44	23,22	63,17	5,70	0,47		30,66	24,95	23,70
Topol TOR	2,12	1,38	53,90	5,71	0,24		20,74	19,49	1,41	55,06	5,59	0,24		37,69	21,18	21,19	19,97	55,85	5,67	0,24		38,23	21,49	20,25
Digestát	3,03	74,22	10,21	1,63	1,26	0,44	4,29	3,94	76,54	10,52	1,33	1,30	0,46	9,84	4,43	4,43	4,14	44,86	5,68	5,56	1,96	41,95	18,87	17,63
Digestát HTC	0,72	80,20	9,17	1,06	0,94		5,15	4,92	80,78	9,24	0,99	0,95		8,04	5,19	5,18	4,97	48,09	5,13	4,93		41,85	26,98	25,86
Digestát TOR	0,06	83,23	8,17	0,67	1,18		5,66	5,51	83,28	8,18	0,66	1,18		6,69	5,66	5,66	5,51	48,92	3,96	7,07		40,05	33,84	32,98

Tab. 6 Řeřicha HTC, koncentrace 1:1

koncentrace 1:1 (řeřicha)																počet vyklíčených z 15
číslo vzorku	délka klíčku v mm															
1	32	38	27	28	39	28	27	30	28	29	19	22	27			13
1	46	36	28	27	31	29	36	22	18	19	15	12				12
1	40	30	31	26	30	23	29	24	23	20	15	11	8			13
2	32	33	32	45	26	27	38	33	38	30	27	34	13	12		14
2	42	41	52	43	39	44	32	35	33	38	49	38	33	38	25	15
2	40	39	49	46	31	28	22	35	20	31	42	30	39	15	4	15
3	43	25	38	37	30	28	25	39	28	37	18	24	16	21	6	15
3	52	36	31	34	11	15	13	12	9	10	17	12	7	5	4	15
3	29	30	29	47	30	21	11	15	32	8	6	6	5	7		14
4	54	51	31	50	47	41	35	31	27	41	32	6				12
4	33	41	36	25	20	36	25	27	30	21	34	20	7	8		14
4	39	47	59	41	56	49	48	39	36	35	42	27	42	31	22	15
5	50	42	47	38	46	46	47	31	51	29	39	42	44	16		14
5	31	47	44	41	38	50	43	35	32	35	39	32	27	15		14
5	46	47	67	43	44	45	39	45	39	51	37	25	25	16		14
6	52	66	54	40	32	54	57	66	45	53	63	44	28	39	18	15
6	37	23	21	25	45	31	32	42	45	36	36	27	22			13
6	38	27	32	28	45	32	27	24	27	32	26	18	21	18	17	15
7	54	26	64	63	60	36	32	43	40	55	36	30	37	17		14
7	70	55	40	49	62	35	47	55	57	50	35	32	21	10	11	15
7	52	37	64	54	60	55	55	41	64	53	66	45	50	30		14
8	38	37	44	55	42	41	27	36	39	37	23	20	16	8		14
8	47	36	46	43	36	32	35	33	38	44	27	12	10	4		14
8	44	50	51	28	43	28	29	32	24	27	40	16	14	12	8	15
9	44	25	39	40	32	41	38	34	39	48	35	22	36	16	26	15
9	42	58	40	50	42	26	42	40	34	33	39	48	27	17	16	15
9	55	41	47	50	50	57	48	57	38	37	27	47	25	12	11	15
10	32	37	40	33	52	40	32	35	38	50	31	32	30	16		14
10	31	38	27	25	43	41	30	25	30	27	36	34	33	28	23	15
10	54	46	30	45	46	54	40	53	28	26	33	33	27	55	14	15
K1	48	38	32	43	42	45	34	16	30	35	42	20	18	42	15	15
K2	42	53	26	60	35	45	42	40	55	69	35	61	58	50	47	15
K3	37	64	52	41	45	47	54	38	42	32	31	30	31	28	43	15

Tab.7 Salát HTC, koncentrace 1:1

číslo vzorku	koncentrace 1:1 (salát)														počet vyklíčených z 15	
	délka klíčku v mm															
1	17	12	10	6	7	7	5	7	4	4						10
1	5	7	9	10	8	4	5	2								8
1	9	6	7	8	8	2	5	4	3	2						10
2	16	18	13	14	16	14	11	18	13	9	11	3	3			13
2	25	23	17	16	27	28	16	16	13	15	12	16	4			13
2	25	22	19	12	15	17	19	10	8	7	3	6	9			13
3	10	10	12	13	7	11	9	9	14	8	16	15	7	4		14
3	13	15	14	9	10	12	8	7	7	5						10
3	15	12	10	8	9	7	5	4								8
4	6	4	5	6	6	7	6	5	3	2	5	3				12
4	8	9	9	6	10	6	7	6	15	7	8	4	4			13
4	8	17	11	9	12	4	2	3	2							9
5	14	9	10	13	15	14	9	8	6	3	4					11
5	16	13	12	8	12	14	11	12	7	11	6	5	7			13
5	10	22	12	16	20	12	17	10	13	5						10
6	20	21	21	16	20	18	15	15	22	14	8	7	4			13
6	20	17	18	16	15	16	17	19	13	9						10
6	16	19	18	15	12	12	13	14	14	12	13	10	13	14		14
7	28	24	20	28	23	22	15	22	25	22	17	4	9	8		14
7	23	21	20	26	24	22	23	21	22	25	28	26	19	15	14	15
7	25	30	25	28	26	22	21	16	22	23	23	18	17	3		14
8	11	12	14	13	12	17	10	11	5	3	2					11
8	4	10	6	7	5	8	5	7								8
8	14	22	13	24	12	11	18	6	5	5	3	3	2			13
9	28	14	14	18	13	11	16	6								8
9	25	24	16	22	23	18	4	3	2	2						10
9	17	16	12	17	12	12	11	10	6	4	4	5	3			13
10	19	18	10	6	6	3	4	2								8
10	18	12	11	13	12	10	12	15	7	4	6	4				12
10	18	14	8	10	8	4	4	5	4	3						10
K1	35	27	26	22	23	22	17	26	19	16	18	12				12
K2	32	28	33	23	30	26	22	21	22	28	20	12	8			13
K3	30	31	22	27	28	31	23	23	26	22	16	15	4			13

Tab. 8 Řeřicha HTC, koncentrace 1:0,5

koncentrace 1:0,5 (řeřicha)																počet vyklíčených z 15
číslo vzorku	délka klíčku v mm															
1	52	41	64	58	38	30	55	64	50	47	35	36	42	35	6	15
1	37	44	56	52	35	42	48	40	53	55	36	28	15	16	8	15
1	45	39	35	34	33	40	40	37	29	44	28	24	15	30		14
2	52	44	50	47	46	50	43	45	44	60	51	47	48	58		14
2	47	57	45	52	60	50	44	45	30	34	50	36	18	17		14
2	61	56	68	32	47	56	39	36	52	48	58	29	45	49	37	15
3	48	48	44	43	33	45	31	32	38	31	35	28	26	28	27	15
3	50	44	46	38	42	41	46	53	38	39	35	41	39	42	28	15
3	44	9	43	39	42	37	42	43	38	35	29	27	31	23		14
4	48	52	47	32	52	49	63	63	46	51	60	55	28	19	9	15
4	55	63	62	63	65	51	42	62	56	57	60	55	51	39	55	15
4	64	45	57	46	45	33	40	30	51	45	18	26	36	32	26	15
5	53	52	52	52	56	54	51	52	58	42	45	56	52	21		14
5	62	52	58	44	38	45	33	58	43	53	59	38	49	42	34	15
5	36	45	46	50	56	42	33	45	25	33	32	37	8	10		14
6	62	48	54	26	45	50	52	50	54	60	41	59	31	20	6	15
6	71	48	65	61	37	47	62	72	55	43	31	27	35	16	12	15
6	46	79	64	46	62	48	53	58	52	31	56	42	36	34	6	15
7	62	54	71	65	68	47	45	54	72	76	33	34	23	54	20	15
7	60	59	59	51	59	65	45	66	39	35	46	45	67	24	41	15
7	64	51	65	59	46	52	75	54	67	43	41	64	52	58	52	15
8	49	44	43	38	24	42	40	45	24	17	62	21	30	31		14
8	51	50	45	36	30	35	37	42	35	46	28	22	40	30	9	15
8	47	44	28	41	47	43	39	49	36	43	41	40	32	30	18	15
9	51	60	52	45	42	47	57	45	45	50	26	30	41	22	36	15
9	52	45	27	42	55	50	40	22	55	44	33	17	26	41	24	15
9	32	37	14	36	46	50	55	26	41	57	37	35	30	25	24	15
10	42	31	51	41	41	35	44	44	47	46	30	31	25	7	6	15
10	45	46	52	48	47	39	43	45	40	46	37	38	45	36		14
10	46	49	70	48	32	58	51	70	31	41	24	25	26	21	17	15

Tab. 9 Salát HTC, koncentrace 1:0,5

koncentrace 1:0,5 (salát)															počet vyklíčených z 15
číslo vzorku	délka klíčku v mm														
1	12	11													2
1	10	15	5												3
1	8	4	3	3	2	2									6
2	27	26	20	19	5										5
2	23	22	20	9	3										5
2	26	25	8	5	6	2	2	4							8
3	14	16	13	9	5	3	2								7
3	26	24	22	18	14	12	6	7	4	6	4	3			12
3	28	25	22	11	5	6	3	4	2	2					10
4	24	8	5												3
4	19	8	2	2											4
4	12	2													2
5	25	6	11	3	4	5	4	3							8
5	22	21	20	4	5	4	5	6	5						9
5	32	11	21	22	20	18	5	5	6	6	7	3	5	3	14
6	23	25	22	16	5	5	6	7							8
6	13	20	18	15	17	15	12	8	4	5	11				11
6	27	10	18	21	26	27	28	11	12	6	4	3			12
7	20	27	31	29	18	23	14	6	12	16	7	6	4		13
7	25	35	47	40	21	7	6	4	5	4	4				11
7	25	34	39	21	13	18	16	20	6	5	4	4	2	3	14
8	8	11	7	5	5										5
8	6	9	3												3
8	25	7	5	5	3										5
9	22	21	7	5	6										5
9	11	6													2
9	24	3													2
10	7	23	7	6	28	12	7	9	9						9
10	17	5	6	4	4	5	3								7
10	26	23	27	18	17	5	7	17	7						9

Tab. 10 Řeřicha HTC, koncentrace 1:0,25

koncentrace 1:0,25 (řeřicha)															počet vyklíčených z 15	
číslo vzorku	délka klíčku v mm															
1	35	30	42	56	35	40	27	38	22	27	24	21	32	3	14	
1	47	44	36	38	39	35	30	38	31	42	29	27	26	16	14	
1	51	46	44	50	42	53	41	45	39	35	44	32	29	32	35	15
2	38	40	33	42	35	38	25	41	35	33	38	31	21	30	20	15
2	50	40	44	41	49	49	43	46	42	35	53	26	44	36	12	15
2	52	35	37	47	54	46	39	38	35	41	41	29	23	17	7	15
3	46	39	38	41	32	30	15	37	36	24	42	26	17	7	2	15
3	49	40	41	28	23	46	42	43	46	44	32	41	20	16	45	15
3	26	40	25	29	30	37	34	16	44	24	13	27	35	21	9	15
4	34	26	26	45	35	24	31	40	31	32	24	30	23	17	7	15
4	35	21	34	40	30	32	20	28	15	14	17	29	25	23	18	15
4	46	48	35	30	31	36	47	43	25	30	35	40	27	22	25	15
5	33	34	32	22	38	41	28	29	28	32	29	24	28	27	23	15
5	38	35	43	47	47	34	36	45	35	40	23	22	30	20	20	15
5	52	49	48	36	32	32	34	42	36	42	21	36	41	12	2	15
6	55	53	67	46	53	50	55	64	71	62	46	75	36	54	46	15
6	65	56	46	40	45	54	25	36	35	43	47	53	40	43	28	15
6	45	48	40	46	52	53	38	40	42	38	54	46	36	22		14
7	62	47	31	50	43	38	59	60	51	54	45	54	50	38	51	15
7	57	43	59	54	60	56	56	53	60	45	65	70	37	30	10	15
7	70	37	56	47	36	25	50	47	36	34	51	30	33	34	11	15
8	56	48	59	40	62	56	50	47	62	50	36	41	42	53	36	15
8	48	47	45	31	46	59	55	57	30	56	58	46	57	44	52	15
8	53	50	41	41	50	65	30	62	31	42	51	55	26	35	7	15
9	66	47	46	64	57	51	54	49	56	44	36	31	30	30	55	15
9	47	46	43	32	37	46	45	45	36	34	36	43	21	31	8	15
9	39	48	36	40	39	41	45	50	37	47	27	21	33	22	6	15
10	53	54	46	48	41	37	55	48	45	35	27	26	42	23	9	15
10	43	38	37	30	31	34	41	43	27	44	38	36	12	39	29	15
10	46	38	47	38	54	27	33	22	25	27	41	23				12

Tab. 11 Salát HTC, koncentrace 1:0,25

koncentrace 1:0,25 (salát)															počet vyklíčených z 15	
číslo vzorku	délka klíčku v mm															
1	16	20	6	7	13	5									6	
1	15	10	7	5	4										4	
1	25	5	5	4												
2	15	31	19	22	23	21	18	11	10						9	
2	20	22	21	18	9	7	7	8	6						9	
2	19	21	13	8	20	21	19	12	10	4	5	8			12	
3	23	20	21	34	26	16	11	18	8	6	5	4			12	
3	22	18	16	17	12	6	8	5	8	5	5	4	4		13	
3	16	15	17	11	16	11	5	3	2	4					10	
4	20	16	21	16	13	14	23	22	9	5	5	6	4	3	3	15
4	17	14	7	11	5	4	3									7
4	16	10	12	10	3											5
5	27	26	15	19	18	15	13	12	7	4	4	6				12
5	20	25	24	11	17	19	10	10	5	5	5	6	3			13
5	30	21	24	19	17	21	14	12	12	10	7	5				12
6	21	26	20	22	21	22	17	6	4	7	3	4	3	2		14
6	32	34	37	8	29	22	23	17	12	10	5	2				12
6	35	32	29	30	34	14	35	10	13	7	12	7	3	14		14
7	35	30	29	20	18	15	27	27	20	7	5	5				12
7	29	23	5	32	25	17	19	20	19	12	10	5	4	3		14
7	36	30	27	25	19	17	13	9	9	3						10
8	22	29	20	22	11	14	4	6	6	2						10
8	30	9	13	6	3											5
8	26	17	22	4	5	4	2									7
9	25	17	4	7	5	5										6
9	20	11	6	8	4	3	3									7
9	11	6	5	3	2											5
10	23	18	20	15												4
10	24	5	22	9	10	9	5	3	4							9
10	19	16	16	6	4	4	3									7

Tab. 12 Řeřicha pouze torefikované, koncentrace 1:1

koncentrace 1:1 (řeřicha)															počet vyklíčených z 15	
číslo vzorku	délka klíčku v mm															
11	44	25	49	47	34	30	23	49	33	41	55	42	30	26	18	15
11	34	47	40	20	37	43	49	29	30	24	45	29	27	6	4	15
11	45	48	52	51	35	49	50	47	28	33	46	23	22	23	22	15
12	65	47	55	46	30	23	55	68	67	56	63	50	21	36	26	15
12	44	55	47	54	48	65	41	40	48	40	45	45	51	49		14
12	60	65	49	51	59	30	36	27	30	15	57	52	52	49	27	15
13	26	52	29	49	29	25	54	44	25	27	31	36	18	31	19	15
13	62	40	36	38	34	29	21	27	45	28	31	29	21	25		14
13	53	50	52	35	45	52	55	42	35	46	56	37	31	32	24	15
14	57	73	60	70	61	72	55	48	45	58	38	51	23	31	30	15
14	74	51	28	68	61	77	29	35	40	58	41	62	28	24	25	15
14	69	68	67	56	65	77	46	70	75	61	66	21	17	11	10	15
15	45	41	25	39	63	25	39	26	26	35	28	40	25	24	18	15
15	55	67	56	63	57	47	50	51	53	65	33	20	22	37	19	15
15	57	54	41	47	29	34	50	35	60	46	61	51	50	51	32	15
16	45	39	51	45	32	51	32	43	48	55	46	46	42	47	19	15
16	51	61	45	48	46	36	34	40	30	25	18	20	15	5		14
16	61	57	26	63	46	40	43	62	58	29	34	25	20	8		14
17	68	59	90	57	51	52	38	73	30	38	47	45	30	38	26	15
17	49	30	50	50	63	48	62	47	54	65	34	36	50	41	21	15
17	54	71	35	45	41	50	59	61	39	50	52	53	50	41	31	15
18	55	49	40	34	42	51	51	40	53	45	53	46	21	11		14
18	40	46	38	47	55	52	57	45	52	60	64	55	41	46	5	15
18	40	64	50	45	50	54	50	29	47	41	30	45	46	56	47	15
19	59	40	38	37	60	54	39	48	41	36	30	30	30	24		14
19	55	52	38	49	52	44	48	49	53	39	40	50	23	32	21	15
19	50	57	64	44	40	60	50	48	48	50	39	40	29	16		14

K1	48	47	45	41	39	34	35	37	46	40	38	31	29	7		14
K2	44	35	56	32	50	41	42	45	42	16	52	22	26	23	20	15
K3	28	59	43	55	41	44	40	47	45	34	35	57	39	29	26	15

Tab. 13 Salát pouze torefikované, koncentrace 1:1

koncentrace 1:1 (salát)															počet vyklíčených z 15	
číslo vzorku	délka klíčku v mm															
11	26	27	26	22	21	8	5	2							8	
11	27	34	27	20	24	26	14	4	7	3	2	2			12	
11	27	26	21	30	17	15	6	3							8	
12	27	23	26	15	32	12	25	19	15	18	20	12	4	3	14	
12	18	23	26	21	33	14	15	8	9	4	3	3	2		13	
12	24	27	27	32	26	16	13	23	8	5	3	4	4		13	
13	32	33	31	31	15	23	24	29	8	9	6	6	4		13	
13	36	27	30	24	26	24	20	6	8	5	3				11	
13	34	28	30	30	10	10	7	10	10	11	7				11	
14	41	30	32	44	28	31	26	30	24	21	12	10	5		13	
14	47	33	21	32	25	15	30	24	15	22	9	8			12	
14	35	25	24	19	16	36	31	22	21	14	17	22	6	11	14	
15	30	27	30	15	16	14	21	12	16	4	6	8	2	2	14	
15	31	22	26	18	7	7	9	6	5	4					10	
15	26	23	24	7	14	15	11	6	4	8	2	1	5	3	14	
16	27	36	23	25	24	29	14	12	7	5					10	
16	28	31	22	19	11	9	5	5	4	4	5	3			12	
16	20	24	27	19	25	27	22	18	21	10	7	7	7		13	
17	38	10	24	23	8	4	5	5							8	
17	37	42	34	24	37	16	23	20	22	9	17	4	5	4	14	
17	43	34	25	9	13	15	19	25	29	7	4	3			12	
18	22	24	19	18	24	25	6	10	9	7	5	6	2	2	14	
18	35	34	15	31	24	33	25	38	28	29	7	5			12	
18	28	22	26	27	20	17	22	27	16	6	13	7	5		13	
19	38	23	29	18	42	27	22	21	15	30	9	9	10	2	2	15
19	40	34	31	20	23	24	31	28	26	28	22	21			12	
19	42	22	19	30	34	17	33	19	30	23	12	25	7	17	15	15

K1	16	15	21	25	15	18	16	32	27	10	5	6	4			13
K2	24	28	23	15	26	18	21	21	17	30	10	4				12
K3	26	37	19	21	38	17	25	23	16	13	9	6	7			13

Tab. 14 Řeřicha pouze torefikované, koncentrace 1:0,5

koncentrace 1:0,5 (řeřicha)															počet vyklíčených z 15	
číslo vzorku	délka klíčku v mm															
11	47	58	48	43	49	55	64	47	49	26	46	23	18	7		14
11	57	52	62	66	51	52	53	39	37	50	40	23	49	31	17	15
11	38	54	50	33	33	30	48	32	37	45	37	31	29	15	12	15
12	40	47	48	32	41	55	43	44	39	42	45	24	40	50	37	15
12	31	50	42	37	52	37	46	46	60	41	48	50	31	65		14
12	43	44	53	41	53	41	46	44	45	53	33	26	37	26		14
13	41	48	44	28	44	46	37	40	45	36	21	22	32	28		14
13	48	40	46	44	39	57	59	38	45	39	45	47	59	49		14
13	51	36	45	40	40	58	49	51	53	26	43	37	32	27	4	15
14	55	52	75	86	58	56	38	39	62	65	62	51	26	20	15	15
14	65	52	67	61	60	69	60	59	54	49	53	36	54	29	5	15
14	50	62	59	38	43	40	49	30	29	47	23	10	14	6		14
15	32	46	38	27	51	41	54	40	56	45	48	46	57	54	23	15
15	40	56	43	44	42	37	32	52	40	38	54	32	28	42	7	15
15	56	53	40	50	39	50	56	53	41	35	38	40	26	26	14	15
16	49	51	39	52	56	66	46	45	58	52	24	24	18	16	6	15
16	38	15	47	50	26	48	50	30	37	27	19	24	13	22	41	15
16	43	51	49	40	55	55	32	57	46	47	36	48	17	35	16	15
17	40	42	45	60	39	32	53	61	54	47	34	25	33	32	19	15
17	41	36	49	42	36	56	42	46	42	41	36	35	31	32	32	15
17	40	57	37	46	48	46	42	47	50	38	36	36	41	27	24	15
18	26	37	39	30	39	34	44	33	25	42	36	37	19	21	16	15
18	44	45	40	35	38	43	27	40	55	32	38	40	40	54	48	15
18	37	54	40	42	48	32	49	47	26	47	42	18	41	14		14
19	42	28	35	40	43	64	37	36	26	27	46	39	20	23	28	15
19	39	44	52	48	39	47	48	52	41	36	51	25	26	30	9	15
19	55	39	58	36	44	45	59	44	32	38	27	30	32	24		14

Tab. 15 Salát pouze torefikované, koncentrace 1:0,5

koncentrace 1:0,5 (salát)														počet vyklíčených z 15	
číslo vzorku	délka klíčku v mm														
11	22	16	18	12	19	5	4	5	5						9
11	17	23	8	6	8	5	4								7
11	32	28	4	5	9	4	4	3							8
12	26	29	16	23	19	12	15	8	8	6	9	14	3		13
12	29	37	27	34	33	25	17	22	18	6	9				11
12	27	30	8	30	24	19	18	16	3	9					10
13	3	17	4	3	3	2									6
13	12	3	2	3	3	2	3	3							8
13	5	4	4	3	2										5
14	34	32	35	37	30	30	32	24	26	21	29	23	17	3	14
14	35	31	18	38	35	18	35	35	29	5					10
14	23	29	35	28	29	26	26	28	24	19	12	11	8		13
15	25	15	30	19	17	15	14	11	6	7	4	2			12
15	27	26	18	13	10	5	7	5							8
15	28	24	25	19	9	9	2	2	3	2					10
16	21	16	16	6	11	12	4	4							8
16	9	6	7	5	5	4	3								7
16	5	4	4	5	12	6									6
17	18	14	6	17	6	4	5	10	7	3	2	10			12
17	20	21	17	5	15	11	5	4	4	3	5				11
17	14	5	10	9	4	4	3	3	2	5	2	2			12
18	15	5	14	13	3	3	6	3	3	2	2				11
18	21	22	22	11	11	5	6	3	5	5	6				11
18	20	4	22	14	2	5	5	8	4	2	2				11
19	21	13	5	18	17	15	17	10	4	2	4				11
19	12	5	2	4	3	6	4	2	2	1					10
19	13	4	16	21	12	7	4	3	4	6	8	9			12

Tab. 16 Řeřicha pouze torefikované, koncentrace 1:0,25

koncentrace 1:0,25 (řeřicha)															počet vyklíčených z 15	
číslo vzorku	délka klíčku v mm															
11	50	52	44	24	45	32	40	31	40	40	44	48	22	26	12	15
11	63	45	68	52	35	49	42	52	26	51	29	32	31	53	19	15
11	40	53	47	56	43	31	61	65	51	52	19	33	41	52	41	15
12	50	44	45	42	37	45	47	28	37	38	41	36	32	35	44	15
12	46	40	42	31	50	40	41	38	41	40	40	37	36	51	25	15
12	42	40	32	44	42	34	36	39	20	30	30	35	26	12	10	15
13	65	43	35	62	54	47	43	42	45	35	49	69	35	26	11	15
13	37	54	55	34	26	38	33	44	38	43	34	35	38	37	38	15
13	35	53	58	51	50	42	56	42	41	32	51	43	40	21	3	15
14	45	39	43	62	60	56	50	47	43	46	28	46	45	35	22	15
14	55	57	71	71	48	50	42	70	47	60	35	36	40	37	41	15
14	45	28	39	42	41	39	44	50	59	69	57	54	49	37	41	15
15	46	51	46	65	48	38	44	50	37	43	37	53	39	56	39	15
15	46	39	50	46	42	50	43	42	42	42	43	37	26	12	5	15
15	36	44	44	55	45	48	46	40	47	43	30	19	16	7		14
16	55	50	49	48	46	39	28	33	40	49	50	34	23	16	11	15
16	61	58	59	42	35	61	48	60	53	37	28	41	18	22	12	15
16	45	75	64	42	39	51	32	31	64	49	44	31	43	31	18	15
17	56	38	48	25	40	37	28	31	30	41	30	71	46	28	26	15
17	50	43	33	48	37	48	50	45	50	51	68	60	35	28	11	15
17	47	57	65	44	41	60	44	42	51	40	44	46	36	29	30	15
18	49	53	42	60	44	46	62	55	66	62	42	33	37	53	28	15
18	50	36	38	45	40	39	47	47	46	35	46	35	29	44	20	15
18	49	40	45	59	62	37	55	57	56	46	51	40	41	32	16	15
19	25	36	43	35	35	34	44	37	50	65	43	32	41	46	26	15
19	29	38	59	48	52	47	50	70	40	55	34	39	25	24	56	15
19	53	46	48	43	45	30	50	50	22	35	47	31	22	37	5	15

Tab. 17 Salát pouze torefikované, koncentrace 1:0,25

koncentrace 1:0,25 (salát)															počet vyklíčených z 15	
číslo vzorku	délka klíčku v mm															
11																
11																
11																
12	23	30	20	25	24	22	16	20	30	16	14	4				12
12	33	27	33	25	20	23	35	28	21	12	8	7	6	9	3	15
12	22	17	29	25	26	25	28	28	25	12	10	16	3			13
13	24	20	3	2												4
13	26	41	19	32	32	33	27	30	21	27	20	19	29	27		14
13	27	25	32	28	17	22	21	15	29	19	14	11				12
14	27	19	20	24	26	13	29	32	37	25	23	32	20			13
14	27	23	36	19	20	19	24	12	5							9
14	19	9	8	8	9	7	7									7
15	29	20	12	21	21	17	28	16	24	20	24	20	11			13
15	24	20	16	21	22	25	11	14	8	4	5					11
15	18	13	12	12	10	3										6
16	34	45	25	35	36	34	36	30	34	22	33	27	15	6	15	15
16	22	25	30	25	23	22	26	24	20	20	26	13	18	11		14
16	35	32	35	33	29	26	31	29	20	20	23	20	9	7		14
17	33	29	38	29	30	22	28	37	31	22	16	18				12
17	30	15	19	17	25	26	21	19	28	22	22	16	23	11	3	15
17	30	18	23	24	19	25	24	19	23	19	19	20	11			13
18	29	20	15	14	22	17	22	17	18	21	11	18	17			13
18	35	42	38	31	32	34	29	31	38	32	44	30	27	19		14
18	38	37	35	42	30	34	34	30	32	29	31	32	5			13
19	35	40	32	34	35	27	23	29	27	38	21	11	20	9		14
19	20	32	27	23	38	16	26	38	34	23	25	11	21	3		14
19	25	20	18	23	21	25	27	21	25	21	19	24	16	14	18	15

