

Česká zemědělská univerzita v Praze
Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů
Katedra botaniky a fyziologie rostlin



**Stanovení fytotoxicity produktů po torrefakci v závislosti
na původu a technologii výroby**

Bakalářská práce

Autor práce: Kristýna Bušková
Obor studia: Zahradnictví (ABZ)

Vedoucí práce: Ing. Helena Hniličková, Ph.D.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci "Stanovení fytotoxicity produktů po torrefakci v závislosti na původu a technologii výroby" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne 10.4.2019

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala Ing. Heleně Hniličkové, Ph. D. a Ing. Kamilu Krausovi za rady, pomoc a vedení při psaní bakalářské práce. Dále bych ráda poděkovala své rodině za podporu.

Stanovení fytotoxicity produktů po torrefakci v závislosti na původu a technologii výroby

Souhrn

Cílem této práce je sledovat vliv fytotoxicity různých druhů slámy včetně jejich torrefikátů na klíčení rostlinného materiálu. Pro pokus byla stanovena semena řeřichy zahradní (*Lepidium sativum L.*) díky jejímu rychlému vývoji. Jako materiál pro navození fytotoxicity byla vybrána řepková, pšeničná sláma a odpad z čištění zrnin včetně jejich torrefikátů.

Semena v Petriho miskách byla zalita výluhem z různých druhů slámy. Používaly se jak varianty mleté, tak i varianty nemleté. Pro kontrolu byla založena i varianta, která byla zalita pouze destilovanou vodou. Celkově bylo založeno 10 variant, pro každou variantu 5 Petriho misek. Každá miska obsahovala 30 semen. Fytotoxicita byla zjišťována po 24 hodinách od založení pokusu, kdy se misky vyjmuly z termostatu. Měřila se délka kořínků každého semene. V závěru pokusu se vypočítala hodnota klíčivosti dle daného vzorce.

Z naměřených a vypočítaných výsledků klíčivosti vyplývají rozdíly ve variantách výluhů. Nejhorších výsledků dosáhla varianta torrefikované řepkové slámy mleté. Klíčivost byla pouhých 3,3 %. V případě varianty torrefikované mleté je klíčivost o poznání lepší. Naopak nejvyšší a tím i nejlepší hodnoty byly zaznamenány u odpadu z čištění zrnin 1, kdy klíčivost dosáhla 62,6 %. V případě pšeničné slámy se prokázala varianta torrefikovaná jako lepší v porovnání s netorrefikovanou.

Z tohoto pokusu vyplývá, že v celkovém porovnání všech variant se jeví největším problémem spojeným s klíčením rostliny výluhy z řepkové slámy, které produkuje vysokou toxicitu - hlavně torrefikované varianty. Naopak nejméně toxickou variantou se jeví odpady z čištění zrnin. Ve srovnání variant mletých a nemletých v případě řepkové slámy prokazují vyšší fytotoxicitu výluhy z mleté varianty.

Klíčová slova: torrefakce, klíčení, fytotoxicita, biouhlí

Determination of phytotoxicity of products after torrefaction depending on origin and production technology

Summary

The aim of this work is to monitor the effect of phytotoxicity of various types of straw, including their torreficates on germination of plant material. Seeds of watercress (*Lepidium sativum* L.) were determined for rapid experimentation. As a material for phytotoxicity induction were selected rape, wheat straw and grain cleaning waste including their torreficates.

Seeds in Petri dishes were watered with various types of straw extracts. For this experiment, ground and non-ground variants were used. For the control, the variant was created with distilled water only. In total, 10 variants were established for each of the 5 Petri dishes. Each bowl contained 30 seeds. Phytotoxicity was determined after 24 hours of the experiment start, when the Petri dishes were removed from the thermostat and the length of each root was measured. At the end of the experiment, the germination value was calculated according to the given formula.

Differences in the phytotoxicity of leaching variants were found from the measured and calculated germination results. The worst results were achieved by the grounded rapeseed straw. Germination was only 3,3 %. In the case of the torreficated variant, germination was much better. On the contrary, the highest and thus the best values were recorded for grain cleaning waste 1, when germination reached 62,6 %. In case of wheat straw, the torreficate variant has been shown to be better in comparison with non-torreficate one.

From this experiment follows, that rape straw extracts, which are high toxic, appear to be the biggest problem associated with plant germination in the overall comparison with all variants, mainly torrefied variants. Conversely, waste from grain cleaning appears to be the least toxic variant. In comparison with grounded and non-grounded variants in the case of rapeseed straw, the grounded variant shows a higher phytotoxicity.

Keywords: torrefaction, phytotoxicity, germination, biochar

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Cíl práce	2
3	Literární rešerše.....	3
3.1	Biomasa	3
3.2	Složení biomasy	3
3.2.1	Celulóza	3
3.2.2	Hemicelulóza	4
3.2.3	Lignin.....	4
3.3	Zdroje biomasy.....	4
3.4	Využití biomasy	5
3.4.1	Bioplynové stanice.....	5
3.4.2	Energie	5
3.4.3	Tvarovaná paliva.....	6
3.4.4	Přepravní paliva	6
3.5	Termochemická konverze biomasy	7
3.5.1	Zplyňování	7
3.5.1.1	Hydrotermální zplyňování.....	8
3.5.1.2	Typy zplyňovačů	9
3.5.2	Spalování	11
3.5.3	Pyrolýza	11
3.5.3.1	Pomalá pyrolýza	12
3.5.3.2	Rychlá pyrolýza.....	12
3.5.3.3	Blesková pyrolýza	13
3.5.3.4	Ultra rychlá pyrolýza.....	13
3.5.4	Torrefikace.....	13
3.5.5	Hydrotermální karbonizace (HTC).....	14
3.5.6	Hydrotermální zkapalnění.....	15
3.6	Biochemická konverze	16
3.6.1	Aerobní a anaerobní digesce	16
3.6.2	Kvašení	17
3.7	Biouhlí	17
3.7.1	Využití biouhlí	18
3.7.2	Toxicita biouhlí a vliv na klíčení	19

4 Metodika a materiál.....	20
4.1 Rostlinný materiál.....	20
4.1.1 Řeřicha zahradní (<i>Lepidium sativum</i>)	20
4.2 Metodika založení pokusu	20
4.3 Metodika měření	21
5 Výsledky.....	22
5.1 Řepková sláma (ŘS).....	22
5.2 Pšeničná sláma (PS)	26
5.3 Odpad z čištění zrnin 1,2 (OČZ).....	27
6 Diskuse	29
7 Závěr.....	33
8 Literatura.....	34

1 Úvod

Biomasou nazýváme veškerou rostlinnou či živočišnou hmotu na naší planetě. Z této hmoty lze získat energii pro vytápění domů nebo se může použít k výrobě chemikálií, případně paliv a pohonných hmot. Nejčastěji využívanou organickou hmotou je dřevo. Celkové zpracování biomasy je mnohem ekologičtější ve srovnání s neobnovitelnými zdroji, a proto je v posledních letech stále více popularizováno. V současné době v České republice je podíl obnovitelných zdrojů na energii okolo 2 - 3 %. Předpokládá se, že s dalšími roky bude stoupat využití biomasy.

Zpracování je možné několika způsoby. Mezi ně je řazena biochemická a termochemická konverze. Biochemická konverze rozkládá biomasu za pomocí mikroorganismů. Termochemická konverze představuje nejvyužívanější a nejstarší proces zpracování. Tento způsob zpracování probíhá především za nepřístupu vzduchu kromě spalování. Zahrnuje několik metod jako je pyrolýza, torrefikace, spalování a zplyňování.

Hlavní metodou používanou v této bakalářské práci je torrefikace. Torrefikace je asi nejnovější a ne příliš známý způsob zpracování biomasy za nepřístupu kyslíku za podmínek pomalé pyrolýzy. Teplota se při tomto procesu pohybuje mezi 230 a 300 °C. Mění se chemická struktura biomasy a tak se celkově zlepšují její palivové vlastnosti.

Biouhlí je látka vznikající konverzí biomasy. Vytváří se především spalováním v ohni a tím vznikají minerální látky spolu s popelem. Využití biouhlí je velmi rozmanité, od výroby tepla a energie, použití v zemědělství, jako stavební materiál či pro lékařské použití. Jednou z jeho dalších velmi důležitých funkcí je zlepšování fyzikální struktury půdy.

2 Cíl práce

Cílem této bakalářské práce je představit problematiku vlivu výluhů produktů torrefikace na klíčení rostlinného materiálu a následné stanovení jejich fytotoxicity. Jako produkty pro tyto vyluhovací pokusy se využívala sláma z řepky, pšenice a odpady z čištění zrnin. Vliv torrefikovaných či netorrefikovaných produktů na případnou toxicitu jejich výluhů se zjišťoval na základě klíčivosti semen řeřichy zahradní (*Lepidium sativum L.*) v příslušném výluhu.

3 Literární rešerše

3.1 Biomasa

Biomasa je souhrnný název pro živočišnou i rostlinnou organickou hmotu v původní přírodní formě. Rostlinná biomasa vzniká na základě fotosyntézy jímáním a transformací sluneční energie v rostlinách, jako jsou stromy, bylinky, trávy, ale i vodní řasy a chaluhy. Co se týče zpracování, rozlišuje se dřevní a stébelnatá biomasa původní a mechanicky nebo chemicky zpracované formy (Andert et al. 2006).

Biomasa je složitá směs organických materiálů, jako jsou cukry, tuky a bílkoviny spolu s malými množstvími biogenních minerálů, jako je sodík, draslík, fosfor, vápník a železo. Látky přítomné v rostlinné nebo zvířecí tkáni mohou být odděleny extrakcí organickými rozpouštědly a následným odpařováním. Jedná se o bílkoviny, oleje, škroby, cukry a tak dále. Typická rostlinná buněčná stěna je tvořena specifickými sacharidy a ligninem. Sacharidy resp. polysacharidy jsou převážně celulózová nebo hemicelulózová vlákna, které dodávají strukturu rostliny pevnost; lignin drží vlákna dohromady (Basu 2010).

3.2 Složení biomasy

Biomasa je jakákoli heterogenní směs přírodních organických látek a malého množství anorganických látek. Celulóza, hemicelulóza, lignin a extrakční látky jsou hlavními složkami lignocelulózových materiálů. Množství každé ze zmíněných složek v biomase se liší podle typu biomasy, typu tkáně, růstového stupně a podmínek růstu rostliny (Vassilev et al. 2013; Jenkins BM et al. 2011). Biomasa má vysoký obsah kyslíku ve srovnání s fosilními palivy. Typické složení sušiny biomasy je 30 - 40 % kyslíku, 30 - 60 % uhlíku a 5 až 6 % vodíku v závislosti na obsahu popela. Dusík, síra a chlor tvoří méně než 1 % biomasy a lze je nalézt ve struktuře některých typů biomasy (Jenkins et al. 2011). Celulóza a hemicelulóza poskytují rostlině strukturní a mechanickou pevnost, zatímco lignin, který není uhlohydrátem, udržuje stabilitu těchto struktur (Basu 2010).

3.2.1 Celulóza

Celulóza je polymer s vysokou molekulovou hmotností, který tvoří vlákna ve dřevě a jiné biomase (Mohan D et al. 2006). Tato látka je nerozpustná ve vodě při pokojové teplotě, částečně rozpustná při 302 °C a zcela rozpustná při 330 °C za podkritických vodních podmínek (Kumar & Gupta 2008).

3.2.2 Hemicelulóza

Hemicelulóza tvoří přibližně 20-30 % suché hmotnosti většiny dřevin. Jedná se o amorfni heteropolysacharid a má nižší stupeň polymerace než celulóza (Basu 2010). Obecně platí, že množství hemicelulózy ve dřevě a dřevní biomase je vyšší než množství v bylinné a zemědělské biomase (Vassilev et al. 2012). Hemicelulóza je méně stabilní než celulóza, a proto se při tepelném ošetření snáze odbourává (Tekkin et al. 2014).

3.2.3 Lignin

Lignin vyplňuje prostory v buněčné stěně mezi celulózou, hemicelulózou a pektinovými složkami. (Demibras 2009; Mohan et al. 2006). Tvoří 18 - 25 % tvrdých dřevin a 25 - 35 % měkkých dřevin (Rowell et al. 2005). Lignin je velmi složitý amorfni, hydrofobní a aromatický materiál a jeho rozpustnost ve vodě je velmi nízká. Rostliny používají lignin k posílení jejich struktury, regulovaní toku tekutin, ochraně před mikroorganismy a uchovávání energie (Lu & Ralph 2010; Rowell et al. 2005). Rozkládá se při zahřátí na 280 – 500 °C (Demibras 2009; Mohan et al. 2006).

3.3 Zdroje biomasy

Biomasa zahrnuje pouze živé a odumřelé biologické druhy, které lze použít jako palivo nebo v chemické výrobě. Nezahrnuje organické materiály, které byly po mnoho milionů let transformovány geologickými procesy na látky, jako je uhlí nebo ropa. Biomasa pochází z botanických (rostlinných druhů) nebo živočišných (nebo jatečně upravených odpadů) zdrojů nebo z jejich kombinace (Basu 2010).

Zdroji biomasy jsou:

- Zemědělství: potravinářské zrno, bagasa (drcená cukrová třtina), kukuřičné stonky, sláma, ořechy a hnůj ze skotu, drůbeže a prasat
- Les: stromy, dřevní odpad, dřevo nebo kůra, piliny, řezivo na dřevo a mlýnský šrot
- Městské zdroje: splaškový kal, odpadní papír
- Energetika: topoly, vrby, jalovce, kukuřice a sója, řepka, a olejnáté rostliny
- Biologické: živočišný odpad a to suchozemské i vodní druhy, (Basu 2010).

Produkty biomasy se dělí na:

- Kapaliny (etanol, bionafta, metanol, rostlinný olej)
- Plyny (bioplyn, výrobní plyn, náhrada zemního plynu)

- Pevné látky (dřevěné uhlí, torrefikovaná biomasa) (Basu 2010).

3.4 Využití biomasy

Z produktů výše uvedených pochází několik druhů výrobků:

- Bioplyn
- Energie jako je teplo
- Elektřina
- Přepravní či tvarovaná paliva.

3.4.1 Bioplynové stanice

Bioplynová stanice je technologické zařízení, které zpracovává biomasu (materiály nebo odpady organického původu převážně s vysokou vlhkostí a nevhodné pro spalování). Produktem je především bioplyn s vysokým obsahem metanu (50 – 75 %) a digestát využívaný jako kvalitní hnojivo (Ministerstvo zemědělství 2013). Bioplynové stanice v současné době nejčastěji zpracovávají kejdu a další zemědělské a potravinářské odpady. Můžeme se setkat i se stanicemi, které zpracovávají kukurici a jiné cíleně pěstované plodiny. Využít lze i bioodpad separovaný z komunálního odpadu. V této oblasti konkuруje výroba bioplynu výrobě biopaliv. Bioplyn v nově budovaných zařízeních se využívá primárně k výrobě elektřiny, vznikající teplo je spíše vedlejším produktem. Rovněž zpracování odpadu je dnes důležitým, ale nikoli primárním účelem bioplynové stanice (Srdečný 2009).

3.4.2 Energie

Biomasa byla prvním zdrojem energie, kterou lidé začali používat. Asi 22 % naší nynější energie je z biomasy nebo paliv z biomasy. Využívání biomasy jako primárního zdroje energie se liší v závislosti na zeměpisných a socio-ekonomických podmínkách. Teplo a elektřina jsou dvě formy primární energie odvozené z biomasy. Užití biomasy pro efektivní produkci energie je v současné době na vzestupu v rozvojových zemích kvůli neutrální reakci uhlíku (Basu 2010). Pro energii ve formě tepla nejčastěji využíváme dřevní biomasu. Je to snad nejstarší obnovitelný zdroj využívaný člověkem k získávání energie. Je celkem snadno dostupný, dobře skladovatelný, lehce a rychle využitelný. Dřevo rozdělujeme podle tvrdosti na tvrdé a měkké. Měkká dřeva pocházejí většinou z jehličnatých stromů, rychle hoří a při hoření z nich odlétávají jiskry (praskají). Patří sem dřevo ze smrku, borovice, modřínu, jedle, topolu, lípy. Tvrdá dřeva pocházejí většinou z listnatých stromů, hoří pomaleji a stabilní

intenzitou, vytvářejí žhavé uhlíky o vysokém žáru. Tato dřeva pocházejí např. z buku, dubu, akátu, habru, tisu, jasanu, ořešáku a jiné (Studeník & Svitavský 2016).

3.4.3 Tvarovaná paliva

Biomasa pro vytápění je využívána zejména ve formě palivového dřeva, stále častěji také ve formě slisovaných malých částí dřeva nebo rostlin jako jsou pelety nebo brikety. Pelety vznikají stlačením dřevních či zemědělských zbytků. Tím vzniká biopalivo s vysokou energetickou hustotou, tepelnou výhřevností. Dřevní pelety mají stabilní, nízkou vlhkost, která se pohybuje okolo 8 % a nízký obsah popela (asi 1 %). Dají se využít v široké výkonové škále kotlů a kamen v rodinných domech i ve větších budovách. Zpravidla jsou vyráběny z dřevních zbytků. Kromě těchto se vyrábějí také pelety rostlinné, kurové, rašelinové a pelety z dalších materiálů z biomasy a jejich vzájemných směsí – tzv. směsné pelety. Brikety jsou vyráběny lisováním stejných materiálů jako pelety, nicméně do tvaru válečků, hranolů o průměru 40 až 100 mm a délky do 300 mm. Brikety disponují vysokou objemovou hmotností, stabilní a nízkou vlhkostí (obsah vody obvykle kolem 8 %) a nízkým obsahem popela (kolem 1 až 3 %). Je možné je spalovat v kotlích na dřevo, dají se použít v krbech, kachlových kamnech i kotlích ústředního vytápění. Nejvyšší účinnosti při spalování briket z biomasy se dosahuje v kotlích na dřevoplyn. Jsou ekologickou náhradou za uhlí a alternativou pro obce potýkající se s kouřem ze spalování tuhých fosilních paliv v domácích topeništích (Ministerstvo zemědělství 2013).

3.4.4 Přepravní paliva

Nafta a benzín z ropy jsou široce používaná paliva v moderním dopravním průmyslu. Biomasa může pomoci nahradit tyto paliva. Ethanol, produkovaný cukrovou třtinou a kukuřicí je používaný v benzínových palivech. Bionafta, vytvářena z rostlinného oleje v řepkových semenech používaných v naftových palivech (Basu 2010).

Bionafta patří mezi biopaliva první generace. Vyrábí se nejčastěji z řepkového oleje. Využít lze ale i jiné olejnaté plodiny, např. slunečnici, sóju. Výhodou bionafty je, že se dá bez problémů míchat s ropnou naftou. V ČR je podíl bionafty v motorové naftě dán zákonem – v roce 2009 činil 4,5 %. Při nízkém podílu bionafty není třeba upravovat motory vozidel. Bionafta při provozu vozidla snižuje kouřivost a motor má nižší emise. Při úniku je mnohem méně nebezpečná pro životní prostředí, lépe se biologicky odbourává. Navíc není třeba budovat speciální čerpací stanice (Srdečný 2009).

Biolíh lze použít jako palivo pro benzínové motory. U biopaliv první generace se pro výrobu používá obilí, brambory, cukrová řepa, kukuřice a další. Čím více sacharidů nebo škrobu rostlina obsahuje, tím je výnos etanolu vyšší. Etanol se získává destilací zkvašených cukernatých roztoků. Kvašením se glukóza rozkládá na etanol a CO₂. Cukernaté plodiny se kvasí přímo, v případě škrobnatých plodin (brambory) je nutno škroby nejprve enzymaticky rozložit na cukry a vodu (Srdečný 2009).

V současné době, etanol a bionafta dominují světovému trhu paliv (Basu 2010).

3.5 Termochemická konverze biomasy

Biomasa může být přeměněna na energii, palivo a produkty dvěma hlavními způsoby přeměny - termochemickými a biochemickými způsoby přeměny (McKendry 2002). Efektivita konverze biomasy závisí také na použití, materiálu, velikosti a tvaru částic, plynu a typech reaktorů (Pereira 2012). Tepelně chemické konverzní technologie jsou založeny na tepelném rozložení biomasy na palivo a cenné chemické látky. Termochemická přeměna biomasy je jedním z nejstarších procesů, které lidstvo využívalo pro různé účely, včetně vytápění, vaření a výroby koksu. Technologie termochemické přeměny zahrnují pyrolýzu, hydrotermální zpracování, spalování a zplyňování. (Elliott 2011).

3.5.1 Zplyňování

Při zplyňování dochází k přeměně fosilních nebo nefosilních paliv (pevných, kapalných nebo plynných) na užitečné plyny a chemikálie (Basu 2010). Na počátku 19. století se zplyňování dřeva používalo v Evropě pro napájení automobilů při nedostatku paliva. Historicky bylo zplyňování tuhého paliva užíváno pro výrobu energie ve formě hořlavého plynu (Baruah & Baruah 2004). Jedná se termochemický proces, který přeměňuje veškerý materiál obsahující uhlík na hořlavý plyn dodáním omezeného množství kyslíku. Za typických podmínek plynu je hladina kyslíku omezena na méně než 30 % (UNEP 2013). Zplyňování je přechod biomasy na plynné palivo zahříváním ve zplyňovacím médiu, jako je vzduch, kyslík nebo vodní pára (McKendry 2002). Tento proces úpravy biomasy je efektivní a zároveň k životnímu prostředí šetrná cesta k získání energie (Hanne et al. 2011). Dokončuje se při teplotě v rozmezí 800 – 1300 °C (McKendry 2002). Zplyňování biomasy také zahrnuje odstranění kyslíku z paliva za účelem zvýšení energetické hustoty. Například typický obsah kyslíku v biomase je asi 40 až 60 %. Kyslík je odstraněn z biomasy dehydratací nebo dekarboxylací (Basu 2010). Biomasa pro zplyňování je jako surovina lepší než uhlí kvůli nízkému obsahu síry a nízkému reaktivnímu charakteru. Paliva z biomasy mají vyšší

energetickou účinnost. Spalování v generátoru probíhá za omezeného přístupu kyslíku. Může se nazývat i jako částečné spalování tuhého paliva (Balat et al. 2009). Typický proces zplyňování biomasy může zahrnovat následující kroky:

- Sušení
- Tepelný rozklad nebo pyrolyza
- Částečné spalování některých plynů, výparů a uhlíku
- Zplyňování produktů rozkladu (Basu 2010).

3.5.1.1 Hydrotermální zplyňování

Hydrotermální zplyňování je proces, při kterém se biomasa termochemicky rozkládá na kapalné složky a pak na plynné složky v tlakové horké vodě (Elliott 2008; Elliott 2011). Voda působí nejen jako rozpouštědlo, ale také jako reaktant v kritických nebo nadkritických podmínkách.

Hydrotermální zplyňování se nejčastěji používá k výrobě metanu a vodíku (Savage et al. 2010).

Proces lze rozdělit na tři části podle požadovaného produktu:

- výroba plynného produktu bohatého na vodík (bez použití katalyzátoru při teplotách nad 500 °C nebo za použití katalyzátoru na bázi kovu);
- výroba plynného produktu bohatého na metan (za použití katalyzátoru mezi kritickou teplotou a 500 °C); a
- výroba plynného produktu za použití katalyzátoru při subkritických teplotách (Peterson et al. 2008).

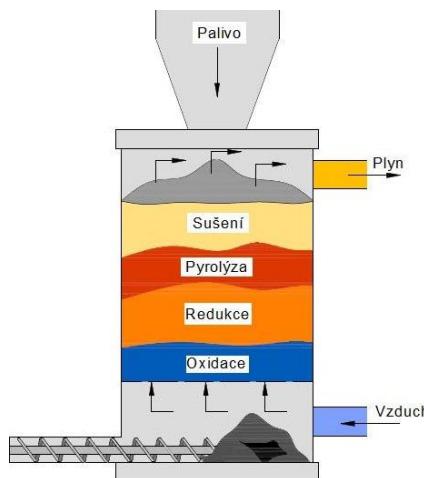
Hydrotermální zplyňování zahrnuje zplyňování ve vodném prostředí při velmi vysoké teplotě a tlaku překračující nebo blížící se jeho kritické hodnotě. Voda nad kritickou teplotou (374,29 °C) a tlakem (22,089 MPa) se nazývá superkritická. Voda nebo pára pod tímto tlakem a teplotou se nazývá podkritická. Zatímco podkritická voda byla účinně použita pro hydrotermální reakci, superkritická voda přitahuje více pozornosti díky svým jedinečným vlastnostem. Superkritická voda nabízí rychlou hydrolýzu biomasy, vysokou rozpustnost meziproduktů reakce, včetně plynů, a vysoký iontový produkt blízko kritického bodu, který pomáhá iontové reakci. Tyto vlastnosti dělají superkritickou vodu vynikajícím reakčním médiem pro zplyňování, oxidaci a syntézu (Basu 2010).

3.5.1.2 Typy zplyňovačů

Konstrukce zplyňovače závisí na druhu použitého paliva, nasazení vzduchu ve sloupci paliva a typu spalovacího lože. Zplyňovací zařízení s pevným ložem se skládá z jednoduchého válcového reaktoru, ve kterém dochází k zplyňování spalovacího média z pevné biomasy a vyráběného plynu bud' nahoru anebo dolů. Tyto typy zplyňovače jsou jednoduché konstrukce a obecně pracují s vysokou konverzí uhlíku, dlouhou dobou tuhnutí; nízkou rychlosťí plynu a nízkým množstvím popílku (Chopra & Jain 2007).

Stacionární zplyňovač byl tradičním zařízením používaným pro zplyňování, provozované při teplotách kolem $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. V závislosti na směru proudění vzduchu jsou zplyňovače klasifikovány jako protiproudý, souprudý nebo reaktor s křížovým tokem (McKendry 2002).

Protiproudý reaktor, jak název naznačuje, zavádí vzduch zdola a biomasu vrcholem reaktoru. Na spodní straně reaktoru, který nese reakční loží, je umístěný kovový rošt. Kompletní spalování hnědého uhlí se uskutečňuje na spodní části rohože a uvolňuje CO_2 a H_2O . Tyto horké plyny ($\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) procházejí skrz loží, kde jsou redukovány na H_2 , CO a ochlazeny na $750\text{ }^{\circ}\text{C}$. Při procházení dalšími částmi reaktoru redukční plyny (H_2 a CO) pyrolyzují sestupnou suchou biomasou, vysuší příchozí vlhkou biomasu, přičemž reaktor je ponechán při nízké teplotě ($\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Plyn je tažen na horní stranou. Produkční plyn obsahuje více dehtu, proto není doporučován pro motory (Ciferno & Marano 2002).

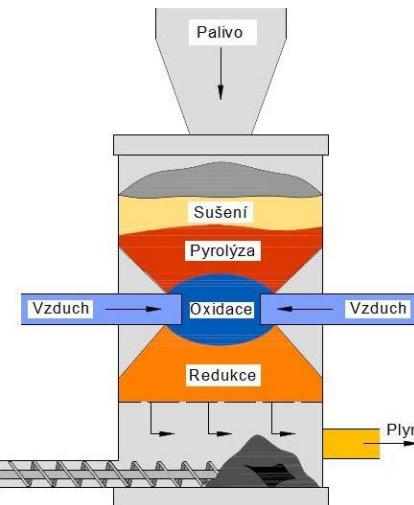


Obrázek 1 Schéma protiproudého reaktoru

<https://vytapeni.tzb-info.cz/vytapime-tuhymi-palivy/13729-zplynovani-principy-a-reaktory>

V souprudém reaktoru se surovina a vzduch pohybují ve stejném směru. Výrobní plyny opouštějí zplyňovač po průchodu horkou zónou, což umožňuje částečné krakování dehtů vytvořených během zplyňování a dává plyn s nízkým obsahem dehtu. Vzhledem k

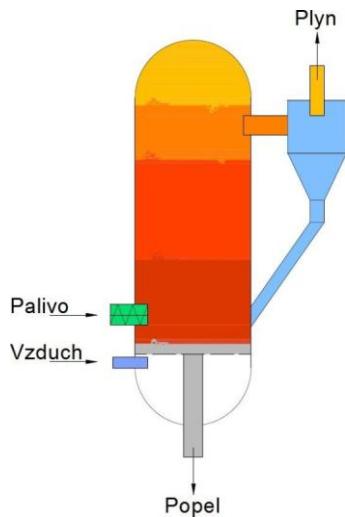
tomu, že plyny opouštějí jednotku zplyňovače při teplotách kolem 900 °C až 1000 °C, je celková energetická účinnost zplyňovače nízká vzhledem k vysokému obsahu tepla přenášeného horkým plynem. Obsah dehtu v produkčním plynu je nižší než u protiproudého zplyňovače, ale obsah částic v plynu je vysoký (McKendry 2002).



Obrázek 2 Schéma souproudého reaktoru
<https://vytapeni.tzb-info.cz/vytapime-tuhymi-palivy/13729-zplynovani-principy-a-reaktory>

V průtokovém zplyňovači se přívod pohybuje směrem dolů, zatímco vzduch je zaváděn ze strany, přičemž plyny jsou odváděny z protilehlé strany jednotky na stejně úrovni. V okolí vstupu vzduchu se vytváří horké zóny spalování nebo zplyňování, přičemž pyrolyza a sušící zóny se vytvářejí výše v nádobě. Popel se odstraňuje na dně a teplota plynu opouštějícího jednotku je přibližně 800 až 900 °C. Výsledkem je nízká celková energetická účinnost procesu a plyn s vysokým obsahem dehtu (McKendry P, 2002).

Používání fluidního lože (FB) bylo značně rozšířeno pro zplyňování uhlí po mnoho let, jeho výhodou oproti zplyňovačům s pevným ložem je rovnoměrné rozložení teploty dosažené ve zplyňovací zóně. Rovnoměrnosti teploty se dosahuje použitím lože z jemně zrnitého materiálu, do něhož se zavádí vzduch, fluidizace materiálu lůžka a zajištění důkladného promíchání materiálu horké vrstvy, horkého spalovacího plynu a přívodu biomasy (McKendry 2002).



Obrázek 3 Schéma fluidního lože

<https://vytapeni.tzb-info.cz/vytapime-tuhymi-palivy/13729-zplynovani-principy-a-reaktory>

3.5.2 Spalování

Spalování představuje možná nejstarší využití biomasy, vzhledem k tomu, že civilizace začala objevem ohně. Chemicky tento proces představuje exotermní reakci mezi kyslíkem a uhlovodíkem v biomase. Biomasa se převádí na dvě hlavní stabilní sloučeniny: H_2O a CO_2 . Uvolněné reakční teplo je v současné době největším zdrojem spotřeby lidské energie, což zahrnuje více než 90 % energie z biomasy. Teplo a elektřina, která je základem všech moderních ekonomických aktivit, jsou dvě hlavní formy energie pocházející z biomasy. Spalování se používá v širokém rozmezí výstupů pro konverzi chemické energie uložené v biomase na teplo, mechanickou energii nebo elektrickou energii za použití různých položek technologických zařízení, např. pece, kotle, parní turbíny, turbogenerátory atd. Spalování biomasy produkuje horké plyny při teplotách kolem 800 až 1000 °C. Je možné spálit jakýkoliv druh biomasy, ale v praxi je spalování možné pouze pro biomasu s obsahem vlhkosti < 50 %, pokud není biomasa předem sušena. Biomasa s vysokou vlhkostí je vhodnější pro biologické procesy přeměny (McKendry 2002).

3.5.3 Pyrolýza

Pyrolýza je řazena mezi termochemické procesy. Pyrolýzu označujeme jako tepelný rozklad organického materiálu v prostředí bez přístupu kyslíku při teplotách 300 – 900 °C. Během tepleného rozkladu hemicelulóza, celulóza a lignin projdou třístupňovými reakcemi: odstranění vlhkosti, vlastní rozklad a tvorba biouhlí (Cha et al. 2016). Přestože je proces pyrolýzy stále ve vývojové fázi, při pohledu na současný energetický scénář získal tento

pracovní postup zvláštní pozornost, protože může přeměnit biomasu přímo do tuhého (uhlí), kapalného (biooleje) a plynného (palivového plynu) skupenství tepelným rozkladem biomasy v nepřítomnosti kyslíku (Balat et al. 2009).

Proces pyrolýzy je datován do dávných egyptských časů, kdy tímto způsobem vznikal dehet na těsnění člunů a balzamovací činidlo. V 80. letech minulého století výzkumníci zjistili, že výtěžnost pyrolyzované kapaliny by mohla být zvýšena užitím rychlé pyrolýzy, kde se surovina zahřívá vysokou rychlostí (Mohan et al. 2006).

Produkt pyrolýzy závisí na konstrukci pyrolyzéru, fyzikálních a chemických vlastnostech biomasy a důležitých provozních parametrech jako je rychlosť vytápění, konečná teplota (teplota pyrolýzy) a doba pobytu v reakční zóně (Basu 2010).

3.5.3.1 Pomalá pyrolýza

Při pomalé pyrolýze je doba prodlení par v pyrolyzní zóně v řádu minut nebo i delší. Tento proces se používá především pro produkci uhlí a rozděluje se na dva druhy: karbonizaci a konvenční pyrolýzu. Karbonizace je pomalý proces pyrolýzy, při kterém se vyrábí dřevěné uhlí. Je to nejstarší forma pyrolýzy, která se používá tisíce let (Basu 2010).

Biomasa se pomalu zahřívá v nepřítomnosti kyslíku na relativně nízkou teplotu (400 °C) po delší dobu, aby se maximalizoval vznik uhlí. Konvenční pyrolýza zahrnuje všechny tři typy pyrolyzního produktu (plyn, kapalina a uhel). Ohřívá biomasu mírnou až středně silnou teplotou (600 °C). Čas prodlení produktu je v řádech minut (Basu 2010).

Hlavním produktem pomalé pyrolýzy je uhlík, ale vytvářejí se i malá množství plynných a kapalných produktů (Demirbas & Arin 2002).

3.5.3.2 Rychlá pyrolýza

Rychlá pyrolýza je proces s vysokou teplotou, ve které se biomasa rychle zahřívá v nepřítomnosti kyslíku. Tento typ pyrolýzy je používaný především pro výrobu biooleje a plynu.

Základní rysy rychlého procesu pyrolýzy jsou:

- Velmi vysoká rychlosť vytápění a přenosu tepla, která vyžaduje dostatek biomasy pro spotřebu
- Pečlivě kontrolovaná teplota, která by měla být okolo 500 °C v parní fázi po dobu 2 sekund
- Rychlé ochlazení výparů pyrolýzy, abychom získali ropný produkt (Panwar et al. 2012).

Primárním cílem rychlé pyrolýzy je maximalizovat výrobu kapaliny nebo biooleje. Olej vzniklý rychlou pyrolýzou má nízkou hodnotu pH, což ho činí velmi korozivním (Zhang Q et al. 2007). Biomasa se ohřívá tak rychle, že dosáhne teplotního vrcholu předtím, než se rozloží. Rychlosť ohrevu může být až 1000 až 10 000 °C /s, ale maximální teplota by měla být nižší než 650 °C, pokud je bioolej hlavním produktem zájmu. Fluidní lžíčka mohou být použita pro rychlou pyrolýzu (Basu 2010). Hlavní produkt, bioolej, je mísitelná směs organické látky (asi 75 – 80 % hmotnosti) a vody (asi 20 – 25 % hmotnosti) (McKinley 1989).

3.5.3.3 Blesková pyrolýza

Při rychlé pyrolýze se biomasa rychle zahřívá v nepřítomnosti kyslíku na relativně mírný teplotní rozsah 450 až 600 °C. Výrobek, obsahující kondenzovatelný a nekondenzovatelný plyn, opouští pyrolyzér během krátké doby prodlení 30 až 1500 ms. (Bridgewater 1999)

Po ochlazení kondenzovaná pára dále kondenzuje do kapalného paliva, známého jako bioolej. Taková operace zvyšuje výtěžnost kapaliny a zároveň snižuje produkci uhlíku. Typický výtěžek biooleje při rychlé pyrolýze je 70 až 75 % celkového produktu pyrolýzy (Basu 2010).

3.5.3.4 Ultra rychlá pyrolýza

Ultra rychlá pyrolýza zahrnuje extrémně rychlé smíchání biomasy s pevným horkovzdušným materiélem, což má za následek velmi vysoký přenos tepla a tudíž rychlosť ohrevu. Rychlé ochlazení primárního produktu následuje po pyrolýze, která se vyskytuje v reaktoru. Odlučovač plynu a tuhých láttek odděluje horké pevné částice tepelného nosiče od nekondenzovatelných plynů a par v primárním produktu a vrací je do směšovače. Poté se ohřívají v samostatném spalovacím zařízení. Neoxidující plyn pak dopravuje horké pevné látky do mixéru. Přesně řízená krátká jednotná doba zdržení je důležitým rysem ultra rychlé pyrolýzy. Pro dosažení maximálního výtěžku plynu je teplota pyrolýzy asi 1000 °C a asi 650 °C pro kapalinu (Basu 2010).

3.5.4 Torrefikace

Torrefikace je nízkoteplotní tepelná konverze zlepšující palivové vlastnosti biomasy. Považuje se za mírnou formu pyrolýzy, při které dochází k pomalému zahřátí. (Prins 2005). Torrefikace je v současné době považována za efektivní metodu využití biomasy. V tomto procesu (pojmenovaném jako francouzské slovo pro pražení), se biomasa zahřeje na 230 až

300 °C bez kontaktu s kyslíkem. Torrefikovaný produkt má snížený obsah vlhkosti a zvýšenou hustotu energie, přičemž zachovává přibližně 70 % počáteční hmotnosti a až 90 % své původní energie (Uslu et al. 2005). Chemická struktura dřeva se mění při současné produkci oxidu uhličitého, oxidu uhelnatého, vody, kyseliny octové a methanolu. Spálení zvyšuje energetickou hustotu biomasy. To výrazně snižuje jeho hmotnost i hygroskopickou povahu. (Basu 2010).

Při torrefikaci dochází k úbytku hmotnosti především biomasy kvůli rozkladu jeho hemicelulózových složek. Hemicelulóza se rozkládá převážně v teplotním rozmezí 150 až 280 °C. Rozklad hemicelulózy je tedy primárním mechanismem torrefikace. Při nižších teplotách (< 160 °C), kdy biomasa vyschne, uvolní H₂O a CO₂. Nad 180 °C se reakce stává exotermní a uvolňuje plyn s malými hodnotami vytápění (Basu 2010).

Surová biomasa obsahuje značné množství kyslíku, dusíku, síry, chloru a fluoru, což z něj činí tepelně nestabilní surovinu a produkuje dehydrytované produkty, které mohou být problematické u konvenčních zařízení používaných pro spalování nebo zplyňování uhlí (Prins et al. 2006).

Torrefikovaná biomasa obecně definuje skupinu produktů, které jsou výsledkem částečně kontrolované a izotermické pyrolýzy biomasy, která se vyskytuje v teplotním rozsahu 200 – 230 °C a 270 – 280 °C. Torrefikace může být prováděna v reaktorech určených pro rychlé nebo pomalé pyrolyzní procesy, které se typicky používají pro výrobu biooleje nebo biouhlí (Boateng & Mullen 2013). Během počátečního ohřevu probíhá sušení, po němž následuje další ohřev, během kterého se odstraňuje více vody z důvodu chemických reakcí termokondenzačním procesem. To se děje při teplotě nad 160 °C a také vede k tvorbě CO₂ (Zanzi et al. 2002). Při teplotě přibližně 280 °C je reakce zcela exotermní a produkce plynu vzrůstá, což vede k tvorbě oxidu uhelnatého, uhlovodíků jako fenolů a krezolů a dalších těžších produktů. Pro torrefikaci se nedoporučují procesní teploty nad 300 °C, protože iniciují proces pyrolýzy (Bourgeois & Doat 1984).

3.5.5 Hydrotermální karbonizace (HTC)

Během procesu HTC se surová biomasa převádí na pevný produkt podobný lignitu, který je výrazně ovlivněn mědiem. Tento proces obvykle probíhá při relativně nízkých teplotách (180 až 250 °C) a za autogenního tlaku, který snižuje jak obsah kyslíku, tak vodíku v surovině dehydratací a dekarboxylací (Funke & Ziegler 2010). Tento proces transformuje biomasu na materiály bohaté na uhlík s vysokou energetickou hodnotou, vysokou chemickou a tepelnou stabilitou a středně vysokou povrchovou plochou a adsorpční kapacitou (Mumme et al. 2011). Na základě reakční teploty lze hydrotermální karbonizaci rozdělit na

vysokoteplotní HTC (mezi 300 a 800 °C) a nízkoteplotní HTC (nižší než 300°C) (Hu et al. 2010).

Mechanismus hydrotermální karbonizace je spojen s řadou reakcí, např. jako hydrolýza, kondenzace, dekarboxylace a dehydratační reakce. Reakční teploty jsou omezeny v rozmezí 180 - 290 °C a tlak je udržován nad saturačním tlakem k zajištění kapalného stavu vody. HTC produkuje tři typy výrobků: plynné a vodné chemické látky společně s pevnou fází, která se obvykle nazývá hydrouhel. Hydrouhel je homogenizovaný výrobek bohatý na uhlík, který je energicky a biologicky stabilizovaný. Hlavní přínosy pevného produktu HTC jsou vysoký obsah energie, dobrá struktura a vysoká hydrofobicita ve srovnání s jinými produkty z biomasy z jiných procesních metod (Kumar et al. 2018). Bylo zjištěno, že hydrouhel má nižší obsah popela než biomasa, protože anorganické prvky se uvolňují během degradace biomasy a rozpouští se v kapalné fázi během hydrotermální karbonizace (Fang et al. 2018).

3.5.6 Hydrotermální zkapalnění

Zkapalňování je přeměna biomasy na stabilní kapalné uhlovodíky za použití nízkých teplot a vysokých tlaků vodíku (Warren Spring Laboratory 1993). Tento proces je podobný geologickému formování fosilního paliva. Fosilní paliva jsou však tvořena vystavením biomasy vysokým teplotám a tlakům v podzemí po mnoho let, kde, stejně jako v případě hydrotermálního zkapalňování, se tekuté palivo získává v časových intervalech vyjádřených v hodinách, dokonce i v minutách (Patil 2008). Zkapalnění biomasy je podobné rychlé pyrolýze na bázi biomasy, a to tak, že oba procesy se zaměřují na produkci kapaliny jako cílového produktu. Reakce zkapalňování biomasy se však vyskytují v kapalném médiu a ve většině případů pod tlakem. Tímto způsobem může proces zkapalňování zpracovávat biomasu s vysokým obsahem vlhkosti, zatímco pyrolýza vyžaduje, aby biomasa měla obsah vlhkosti nižší než 10 %, aby se snížil obsah vody v biooleji. Techniky zkapalňování biomasy lze rozdělit do tří skupin: (1) hydrotermální zkapalňování (HTL); (2) zkapalnění rozpouštědly a (3) zkapalňování rozpouštědly a katalyzátory. Kapalný produkt má nižší obsah kyslíku, vody a tím je méně komplikovaný (Susheng 2018). V procesu HTL se obvykle používá voda jako pracovní médium pro lepší přenos tepla a rozklad biomasy. Je známo, že voda má kritickou teplotu 373 °C a kritický tlak 22,1 MPa, a proto proces může být provozován buď v subkritických podmínkách (např. 250 °C a 5 MPa) nebo v nadkritickém stavu (např. 400 °C a 25 MPa) (Gollakota et al. 2017).

Zkapalňování tuhé biomasy do kapalného paliva lze provádět pyrolýzou, zplyňováním a hydrotermálním procesem. V posledním uvedeném procesu se biomasa převede na olejovou tekutinu tím, že se biomasa uvede do kontaktu s vodou při zvýšených teplotách (300 až 350 °C) s vysokým tlakem (12 - 20 MPa) po určitou dobu (Basu 2010). Během probíhajících reakcí dochází k mnoha komplexním transformacím biomasy do produktů podobných ropě. Složitost systému chemických reakcí, ke které dochází během hydrotermálního zkapalňování, je způsobena složitou strukturou biomasy (Zhang 2010).

3.6 Biochemická konverze

Biochemická přeměna je možná nejstarší prostředek zplyňování biomasy. Degradační procesy biochemickými procesy nastávají přirozeně. Tyto procesy, které zahrnují aerobní a anaerobní degradaci, fermentaci a enzymatickou hydrolýzu, jsou prováděny mikroorganismy působením mikrobiálních enzymů (Alkalín 2010). Indie a Čína vyráběly metanový plyn pro místní energetické potřeby anaerobní mikrobiální digestí živočišných odpadů. V moderní době se většina etanolu pro pohonné hmoty vyrábí z kukuřice pomocí fermentace (Basu 2010).

Při biochemické konverzi se molekuly biomasy rozpadají na menší molekuly působením bakterií jejich specifickými enzymy. Tento proces je mnohem pomalejší než termochemická konverze, ale nevyžaduje mnoho vnější energie. Tři hlavní cesty biochemické konverze jsou:

- Digesce (anaerobní a aerobní)
- Kvašení
- Enzymatická nebo kyselá hydrolýza (Basu 2010).

3.6.1 Aerobní a anaerobní digesce

Aerobní digesce neboli kompostování je také biochemickým rozkladem biomasy, probíhajícím v přítomnosti kyslíku. Používá různé typy mikroorganismů, které využívají kyslík ze vzduchu, produkuje oxid uhličitý, teplo a pevný digestát. Tento proces tedy probíhá za přítomnosti vzduchu a nevytváří palivový plyn. Zde se výluh odstraní ze spodní vrstvy skládky a přečerpá zpět do skládky, kde se opakovaně míší s odpadem. Vzduch přidávaný na skládku umožňuje mikroorganismům rychleji pracovat na odbourávání odpadů za vzniku kompostu, oxidu uhličitého a vody. Vzhledem k tomu, že nedochází k produkci metanu, nejčastěji se používá aerobní digesce tam, kde není další potřeba skládkového plynu (Basu 2010).

Při anaerobní digesti podle (McKendry 2002) se biomasa převádí bakteriemi v anaerobním prostředí, čímž vzniká plyn s energetickým obsahem okolo 20 - 40 % nižší tepelné hodnoty suroviny. Hlavními produkty anaerobního rozkladu jsou kromě pevného zbytku metan a oxid uhličitý. Anaerobní bakterie získávají kyslík výhradně z biomasy nikoliv z okolního vzduchu. Tento proces je komerčně osvědčená technologie a je široce používána pro zpracování organických odpadů s vysokým obsahem vlhkosti, 80 - 90 % vlhkosti (Basu 2010).

3.6.2 Kvašení

Kvašení neboli fermentace se komerčně využívá ve velkém měřítku v mnoha zemích k produkci etanolu z cukrových plodin (např. cukrová třtina, cukrová řepa) a škrobové plodiny (například kukurice, pšenice). Biomasa je rozemleta a škrob se převádí enzymy na cukry, kvasinky pak převedou cukry na ethanol. Čištění etanolu destilací je energeticky náročný krok, kdy se vyrobí asi 450 litrů ethanolu z tuny suché kukurice (Coombs 1996). Lignin není konvertován a je ponechán buď pro spalování anebo termochemickou konverzi na chemikálie. Na rozdíl od anaerobního rozkladu je produkt fermentace tekutý (Basu 2010).

3.7 Biouhlí

Biouhlím nazýváme látku bohatou na uhlík, získanou z biomasy jako je dřevo, hnůj nebo listí. Tato látka je zahřívána v uzavřených nádobách (např. kontejnerech) s malým či žádným přístupem vzduchu. Biouhlí, pevný produkt pyrolýzy z biomasy, byl vyráběn a využíván již několik tisíc let a je nejlépe známý jako uhlí (při výrobě dřevní biomasy). Aplikace biouhlí jsou velmi rozmanité, od výroby tepla a energie, čištění kouřových plynů, metalurgické aplikace, použití v zemědělství a chovu zvířat, stavební materiál, pro lékařské použití (Quicker & Weber 2018). V mnoha publikacích biouhlí popisují jako produkt tepelného rozkladu organického materiálu s omezeným přístupem kyslíku a také s nízkými teplotami menšími než 700 °C. (Harris 1999). Organické biouhlí vzniká spalováním biomasy, kdy se v ohni vytváří popel, který obsahuje minerální látky jako je vápník nebo hořčík a anorganické uhličitaney (Kuhlbusch & Crutzen 1995).

Původ biouhlí je spojen s půdami oblasti Amazonky, často označovanými jako půdy "Terra-Preta". Tyto půdy získaly celosvětový zájem vzhledem k jejich výrazně vyšší produktivitě plodin ve srovnání s okolními neplodnými tropickými půdami (Zech et al. 1990). Další podrobný výzkum odhalil, že tyto půdy používají biouhel jako klíčový komponent, který částečně vysvětluje jedinečné vlastnosti půdy Terra-Preta (Glaser et al. 2001).

Klasifikace suroviny pro výrobu uhlí je významná, protože výběr metody předúpravy a její proveditelnosti výrazně závisí na druhu suroviny (mokré nebo suché). Kategorizace suroviny na bázi biomasy mokré a suché biomasy se provádí na základě počátečního obsahu vlhkosti. Čerstvě sklizená biomasa, jako jsou rostlinné odpady, odpadní kal, živočišné odpady, řasy atd. má obecně vysoký obsah vlhkosti ($> 30\%$) a je tudíž označována jako "vlhká biomasa", kde biomasa jako zemědělské zbytky a pár dřevních druhů mají typicky nízkou vlhkost ($< 30\%$) v době sklizně a jsou proto klasifikovány jako "suchá biomasa" (Knežević 2009). Mokrá a suchá biomasa lze dále rozdělit na dvě kategorie: i) účelová pěstovaná biomasa a ii) odpadová biomasa (Lehmann et al. 2006).

3.7.1 Využití biouhlí

Využití a aplikace biouhlí již nejsou omezeny pouze na zemědělství. Rozsah užití biouhlí v současné době zahrnuje širokou škálu jiných oblastí, která dává tomuto materiálu z biomasy šanci vytěžit co nejvíce z jeho vlastností. Biouhel, i když je použit pro průmyslové aplikace, představuje odstranění antropogenního CO_2 z atmosféry a uložení uhlíku, nebo alespoň nahrazuje fosilní zdroje uhlíku (Schmidt 2010).

V určitých chudých půdách (hlavně v tropech) byl pozitivní efekt na úrodnost půdy zjištěn po aplikaci nezpracovaného (surového) biouhlí. Především díky zvýšení retenční kapacity půdy (uchování vody), provzdušnění půdy a uvolnění živin díky zvyšování hodnoty pH. V mírném podnebí, kde mají půdy vyšší obsah humusu (více než 1,5%), budou tyto účinky hrát pouze vedlejší roli. Ve skutečnosti vysoká adsorpce rostlinných živin z půdy uhlíkem má často – alespoň krátko a střednědobě – negativní účinek na růst rostlin. Proto by v mírných podnebích měl být biouhel použit pouze, když bude nejprve obohacen živinami a až poté co povrch uhlíku bude aktivován mikrobiální oxidací. Nejlepší způsob obohacení živinami je spolukompostování uhlíku (řízený aerobní rozklad organických látek více než jednoho materiálu - exkrementy a organické pevné odpady) (Schmidt 2010).

Fyzikální struktura (velký povrch a pórovitost) biouhlí zlepšuje provzdušňování půdy a poskytuje azyl užitečným půdním organismům, jako je arbuscular mycorrhiza (AM), typ houby, která napomáhá zásobování nerosty a vodou a chrání plodiny před infekcemi kořenovými patogeny (Warnock et al. 2007). Pórovitost půdy se účinněji zvyšuje, pokud se používá biouhlí. Pórovitost půdy vzrostla ze 47,5 % na 50,6 % po aplikaci biouhlí (Oguntunde et al. 2008). Zvýšení pórovitosti půdy může zlepšit podmínky prostředí v půdě a podpořit růst rostlin (Jiang TD, 2001). Biouhlí může poskytnout nevhodnější řešení pro zvýšení úrodnosti půdy zemědělské půdy (Yu et al. 2019). Obecně platí, že čerstvě vyrobené

biouhlí je vysoce hydrofobní povahy a obsahuje několik polárních funkčních skupin na povrchu, když je v půdě promíchán po vystavení působení O₂ a vody přítomné v půdě. Povrch biosuroviny se oxiduje a tvoří více karboxylových a fenolických skupin. Použití biouhlí v půdě však není vždy dobrá strategie, výsledky s "žádným účinkem" a dokonce s negativními účinky byly pozorovány také mnoha výzkumníky (Cheng et al. 2008).

3.7.2 Toxicita biouhlí a vliv na klíčení

Biouhlí vyrobené při vyšší teplotě je charakteristické silnější adsorpcí kovů, která může být 10krát vyšší než adsorpce komerčního aktivního uhlí (Chen et al. 2014). Při aplikaci na půdu biouhel může zvýšit adsorpci rozpuštěných organických sloučenin a snížit koncentrace stopových kovů ve výluzích kvůli porézní struktuře a jedinečným vlastnostem vyplývajícím z karbonizace (Beesley et al. 2010). Nicméně toxicita biouhlů je významnou překážkou, která omezuje jeho použití. V případě toxicity v biouhlí stále není jasné, jak teplota pyrolýzy ovlivňuje toxicitu biouhlených produktů. Dosavadní výsledky naznačovaly, že teplota pyrolýzy hrála mnohem důležitější roli při určování toxicity biouhlů než zdroje biologického odpadu (Hale et al. 2012).

4 Metodika a materiál

Cílem této vědecké práce bylo sledování vlivu výluhů produktů před a po torrefakci a jejich následné fytotoxické účinky na klíčení řeřichy zahradní (*Lepidium sativum L.*).

4.1 Rostlinný materiál

Jako rostlinný materiál byla vybrána řeřicha zahradní (*Lepidium sativum L.*) díky svému rychlému klíčení a růstu.

4.1.1 Řeřicha zahradní (*Lepidium sativum L.*)

Řeřicha zahradní patří do čeledi brukvovitých (*Brassicaceae*) a mezi nejrychleji rostoucí zeleniny. Lodyha je modře ojíněná, dorůstá výšky až 0,3 – 0,6 m, ze které vyrůstají lyrovitě zpeřené, stříhané listy. Květy jsou bílorůžové a plodem pak šešulka. Vysévá se na husto kdykoliv během letních měsíců do zeminy, substrátu či jen na buničitou vatu. Lze ji použít i pro hydroponické pěstování. Řeřicha není příliš náročná na půdu ani na podmínky pěstování. Pro výsev na záhon je potřeba 30 g na 1 m². Sklizí se 10 – 14 dní po výsevu při teplotě 20 °C stříháním či řezem (Melichar et al. 1997; Moravoseed).

4.2 Metodika založení pokusu

Pro tento pokus byly potřeba, jak už bylo zmíněno, semena vybrané rostliny. Dále byl použit suchý rostlinný materiál z řepky, pšenice a zrnin včetně jejich torrefikátů. Použitými variantami byly:

- řepková sláma mletá i nemletá
- řepková sláma torrefikovaná v 250 °C mletá i nemletá
- pšeničná sláma mletá
- pšeničná sláma mletá torrefikovaná
- mleté odpady z čištění zrnin a jejich torrefikáty

Veškerá biomasa byla umleta, v případě řepkové slámy se ponechala také varianta nemletá. Od každé z výše uvedených variant byly připraveny výluhy, kterými byly zality Petriho misky - každá s filtračním papírem a 30 semen. Pro každou variantu výluhu bylo připraveno 5 misek. Celkem bylo založeno 45 Petriho misek, ve kterých byla semena zalita příslušným výluhem. Po zalití výluhem byla semena v každé misce pravidelně uspořádána do

čtverce, přikryta víčkem a vložena do termostatu s teplotou 28 °C na 24 hodin. Pro kontrolu byla připravena i varianta se zálivkou z destilované vody.

4.3 Metodika měření

Po 24 hodinách byly veškeré Petriho misky vyjmuty z termostatu. Každá varianta výluhu byla zkонтrolována včetně varianty s destilovanou vodou a následně byla měřena délka koříneků každého semene, které vyklíčilo. Hodnota byla zapsána a byla vypočítána klíčivost podle následujícího vzorce:

$$\text{Klíčivost semen (\%)}: SG = G_f / S \times 100$$

G_fpočet vyklíčených semen na konci kultivace

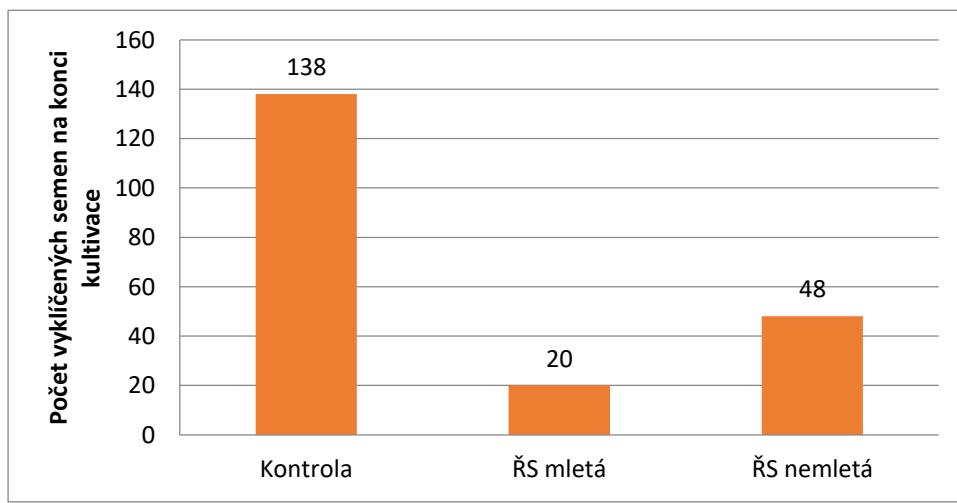
Scelkový počet semen

5 Výsledky

Následující obrázky znázorňují výsledky použití jednotlivých výluhů ze slámy a jejich torefikátů. V grafech je možné pozorovat vliv různých variant na klíčení řeřichy zahradní. Jako první je v každém grafu uvedena varianta kontroly, kde byla použita pouze destilovaná voda. V této variantě vyklíčilo 138 semen z celkových 150. Co se týká klíčivosti, ta byla nejvyšší ze všech možných variant a to 92%.

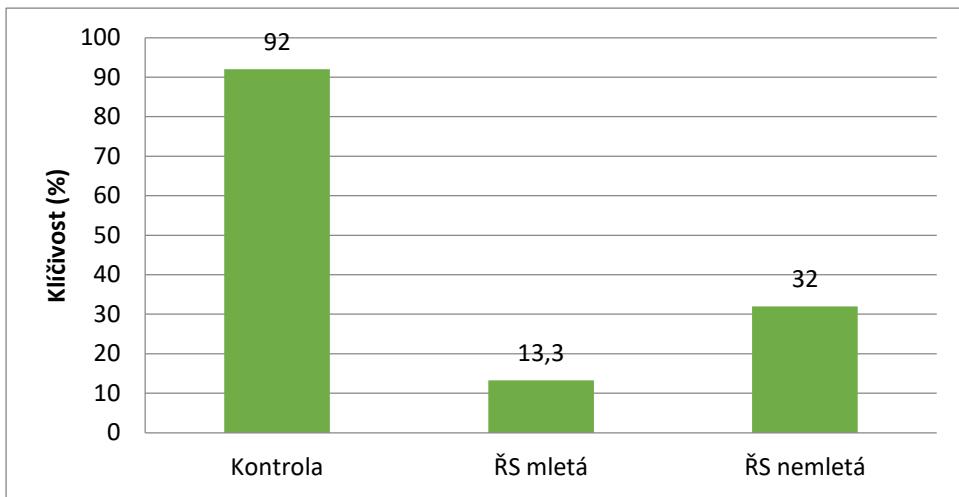
5.1 Řepková sláma (ŘS)

Obrázek 4 znázorňuje počet vyklíčených semen ve výluzích mleté a nemleté řepkové slámy. Ve výluhu řepkové slámy nemleté vzešlo celkem 48 rostlin. V případě mleté řepkové slámy pak 20 vyklíčených rostlin.



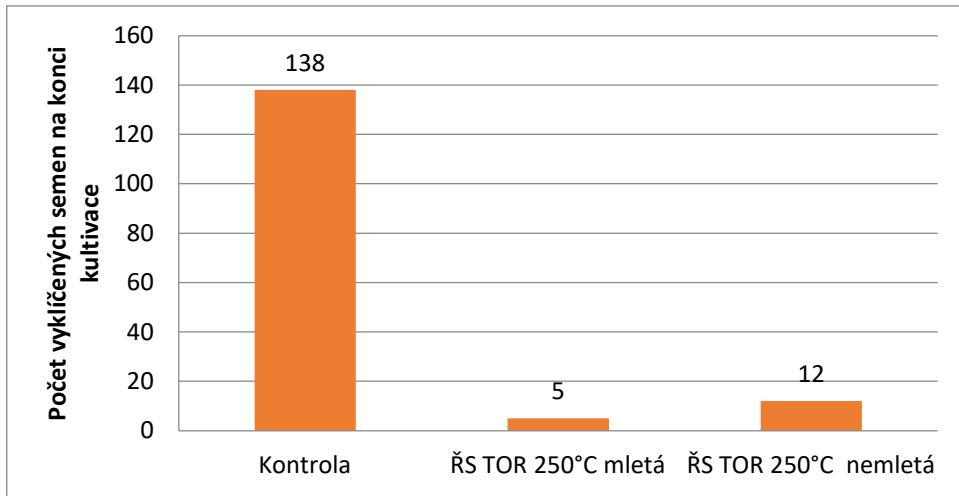
Obrázek 4 Počet vyklíčených semen variant výluhů mleté a nemleté řepkové slámy

Z obrázku 5 lze vyčíst hodnoty klíčivosti semen ve výluzích mleté a nemleté řepkové slámy. V případě výluhu nemleté řepkové slámy klíčivost semen vystoupala na 32 % oproti výluhu z mleté varianty, kde klíčivost dosáhla pouze 13,3 %.



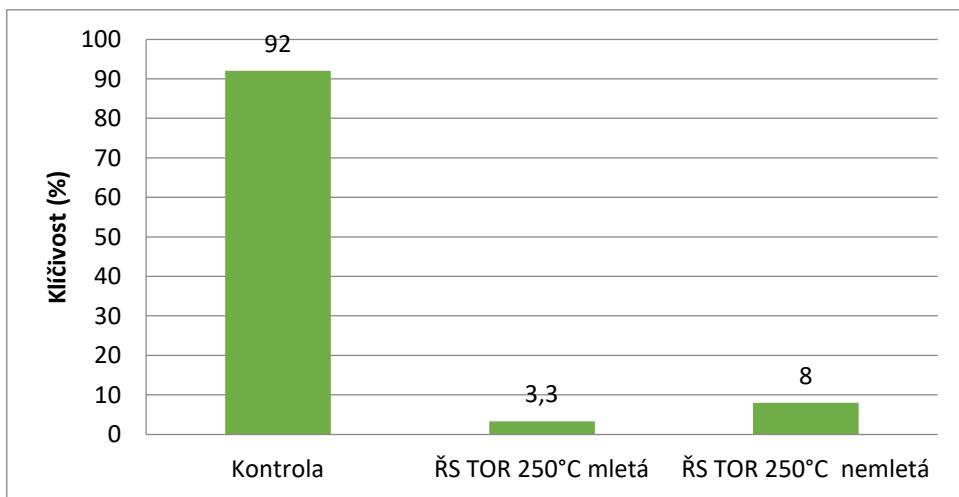
Obrázek 5 Klíčivost semen výluhů řepkové slámy mleté a nemleté

Obrázek 6 vypovídá o počtu vyklíčených semen ve výluzích z mleté torrefikované řepkové slámy a torrefikované nemleté řepkové slámy. V mleté torrefikované variantě výluhu vyklíčilo 5 semen. U varianty výluhu nemleté řepkové torrefikované slámy pak 12 semen.



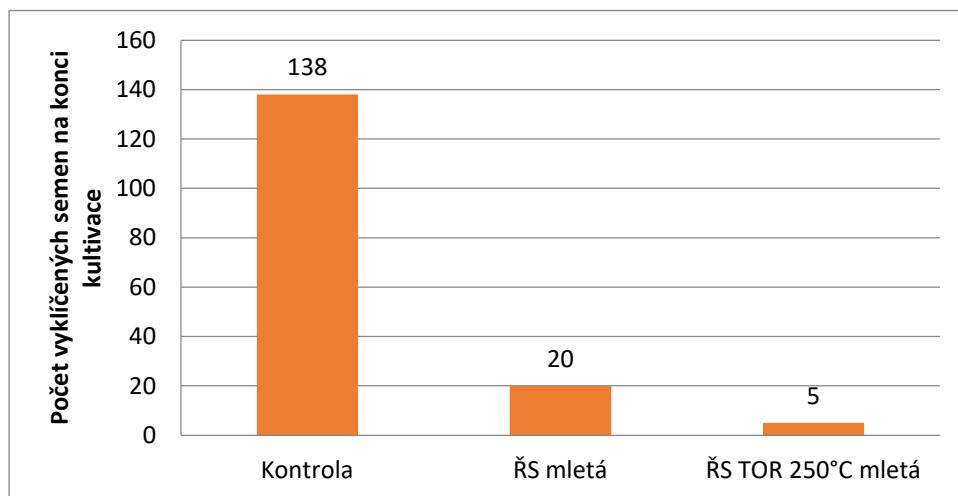
Obrázek 6 Počet vyklíčených semen výluhů mleté řepkové slámy a torrefikované mleté řepkové slámy

Z obrázku 7 lze vyčíst hodnoty klíčivosti semen ve výluzích řepkové torrefikované slámy mleté a řepkové nemleté torrefikované slámy, kdy ve variantě mleté byla klíčivost pouhých 3,3 %. U druhé varianty pak 8 %.



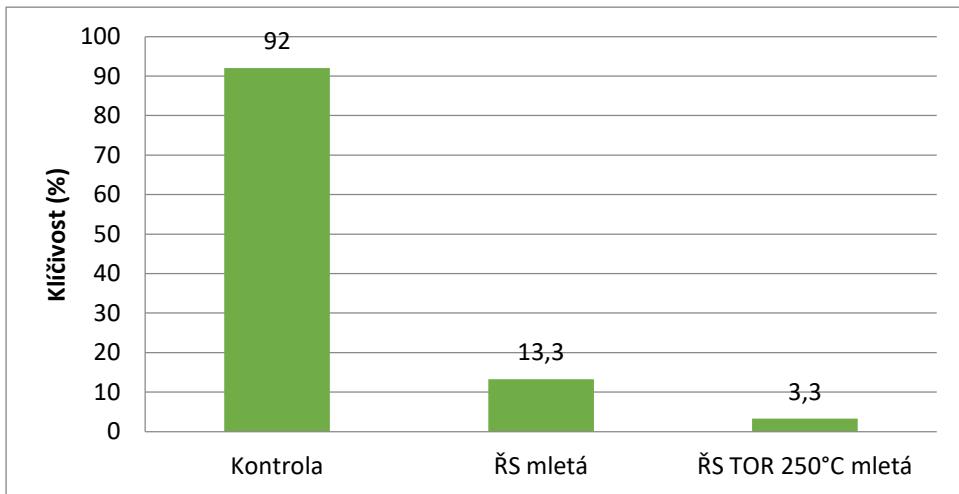
Obrázek 7 Srovnání klíčivosti výluhů řepkové mleté torrefikované a řepkové nemleté torrefikované slámy

Obrázek 8 ukazuje počet vyklíčených semen výluhů varianty mleté řepkové a mleté torrefikované řepkové slámy. V případě výluhu netorrefikované varianty vyklíčilo 20 semen. Torrefikovaná varianta pak obsahovala pouze 5 vyklíčených semen.



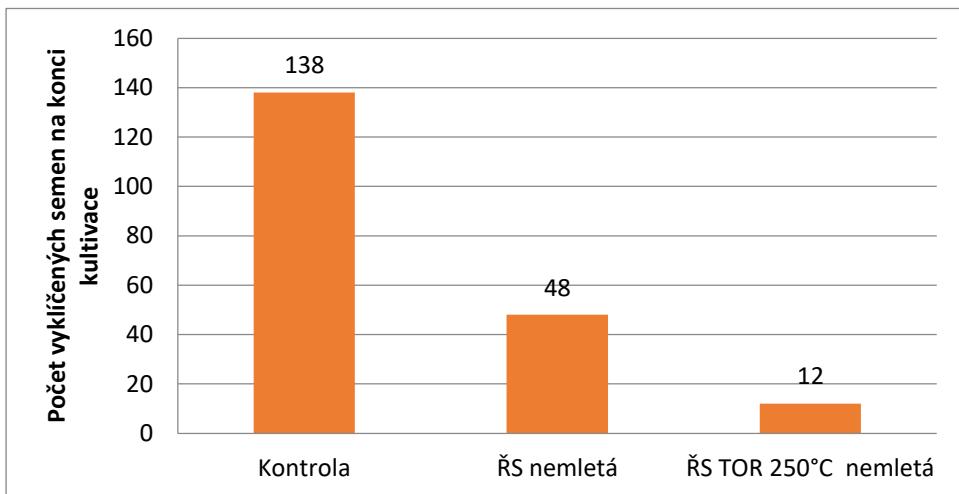
Obrázek 8 Počet vyklíčených semen výluhů řepkové slámy mleté a řepkové slámy mleté torrefikované

Obrázek 9 ukazuje klíčivost semen výluhů řepkové slámy mleté a řepkové slámy mleté torrefikované. Varianta výluhu mleté řepkové slámy ukázala hodnotu 13,3 %. Torrefikovaná varianta pak pouhých 3,3 %.



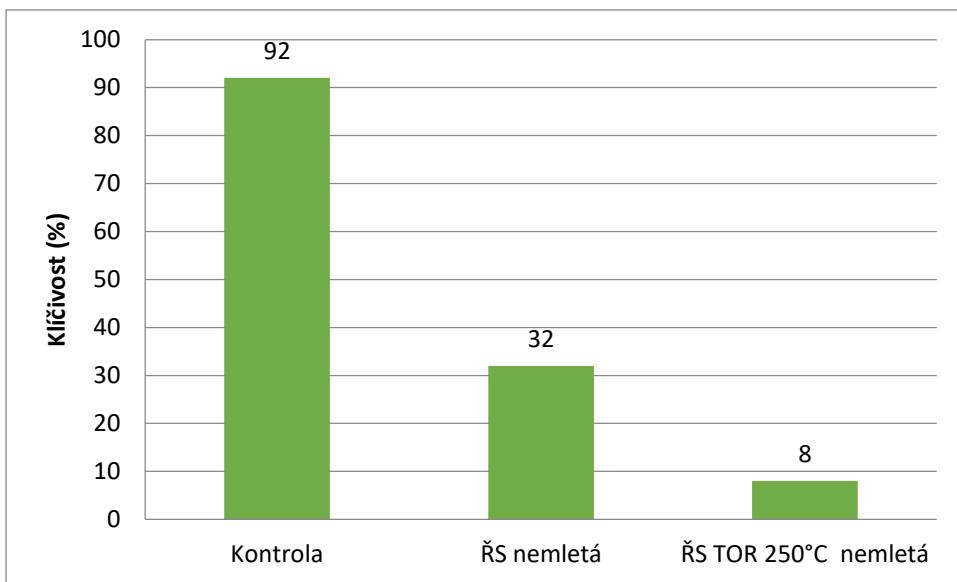
Obrázek 9 Klíčivost semen výluhů řepkové slámy mleté a mleté torrefikované

Z obrázku 10 lze vyčíst počet vyklíčených semen výluhů po kultivaci u variant řepkové slámy nemleté a řepkové slámy nemleté torrefikované. Ve výluhu nemleté vyklíčilo 48 semen a v případě výluhu nemleté torrefikované pak 12 semen.



Obrázek 10 Počet vyklíčených semen výluhů řepkové slámy nemleté a nemleté torrefikované

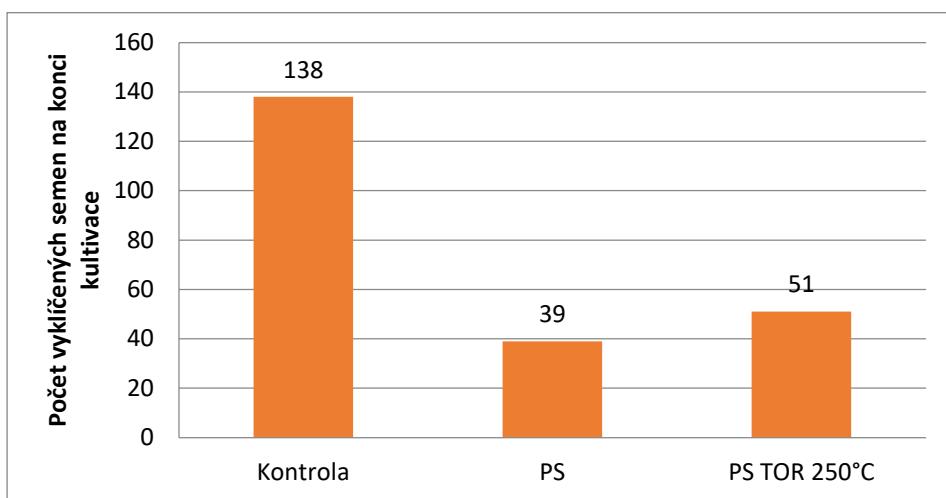
Obrázek 11 znázorňuje hodnoty klíčivosti výluhů nemletých variant řepkové slámy. Výluh netorrefikované varianty vyšla 32 %. Torrefikovaná varianta pak ukázala mnohem nižší hodnotu a to 8 %.



Obrázek 11 Klíčivost výluhů nemleté a torrefikované nemleté řepkové slámy

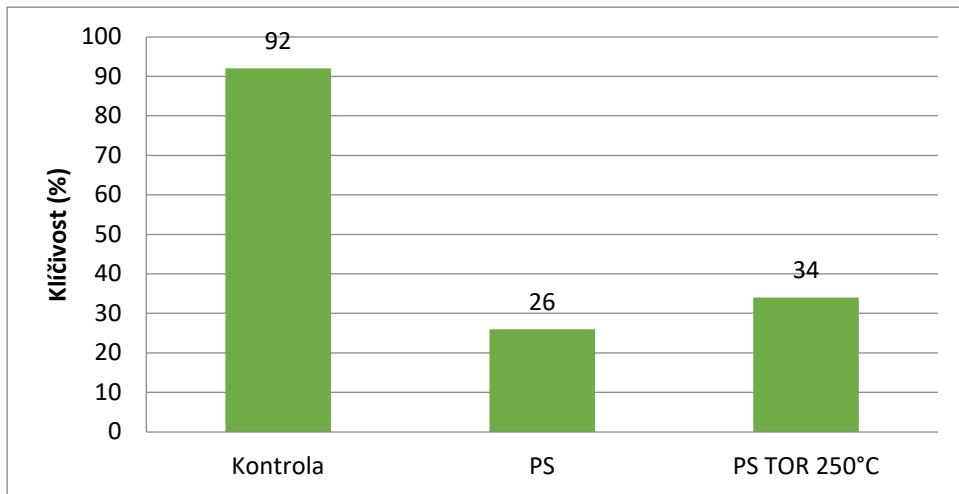
5.2 Pšeničná sláma (PS)

Z Obrázku 12 lze vyčíst počty semen vyklíčených ve výluzích pšeničné mleté a pšeničné mleté torrefikované slámy. Celkově tyto výluhy vychází hodnotově lépe než řepková sláma. Při netorrefikované variantě výluhu vyklíčilo 39 semen. Torrefikovaná varianta vyšla o poznání lépe. Vyklíčilo celkem 51 semen.



Obrázek 12 Počet semen vyklíčených ve výluzích pšeničné slámy a pšeničné slámy torrefikované

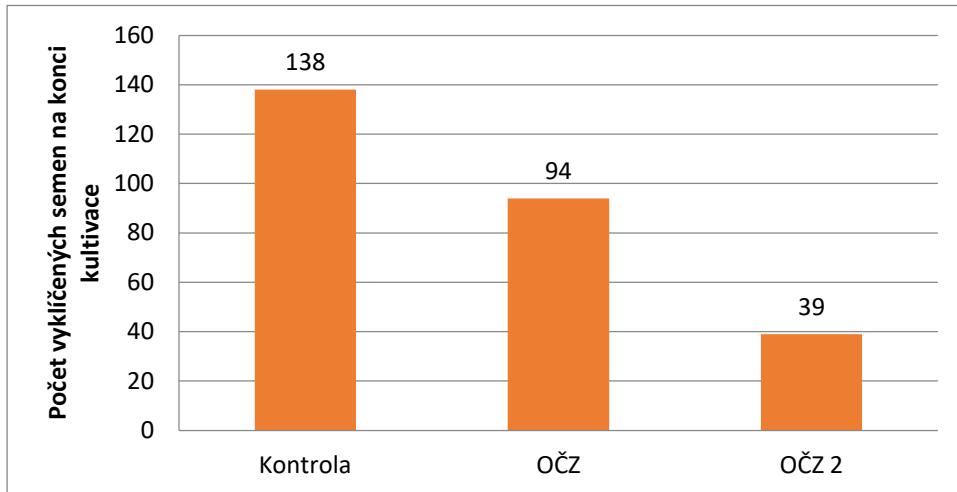
Obrázek 13 ukazuje klíčivost semen výluhů pšeničné a pšeničné torrefikované slámy. Klíčivost v případě výluhu netorrefikované pšeničné slámy vyšla na 26 % a torrefikovaná varianta ukázala 34 %.



Obrázek 13 Klíčivost výluhů pšeničné slámy a pšeničné slámy torrefikované

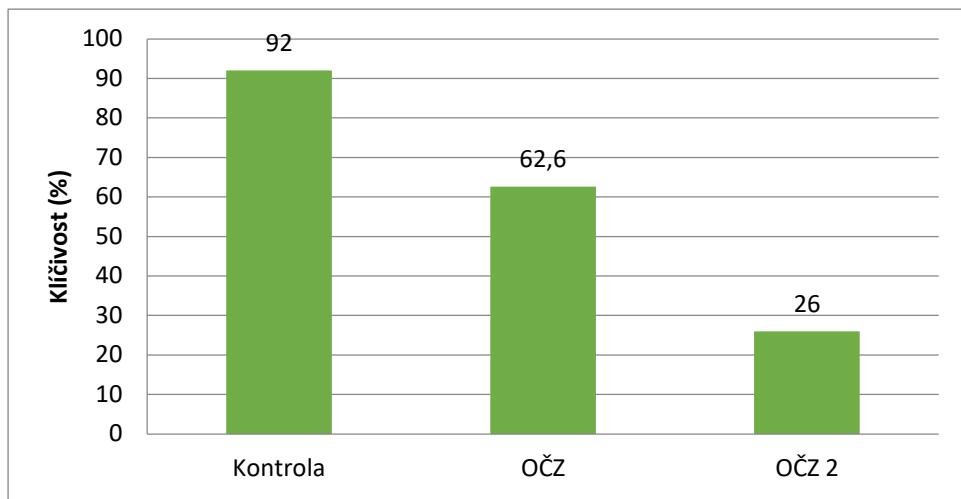
5.3 Odpad z čištění zrnin 1,2 (OČZ)

Obrázek 14 ukazuje srovnání vyklíčených semen výluhů odpadu z čištění zrnin 1 a odpadu z čištění zrnin 2. V odpadu z čištění zrnin 1 vyklíčilo 94 semen. U druhé varianty pak 39 semen.



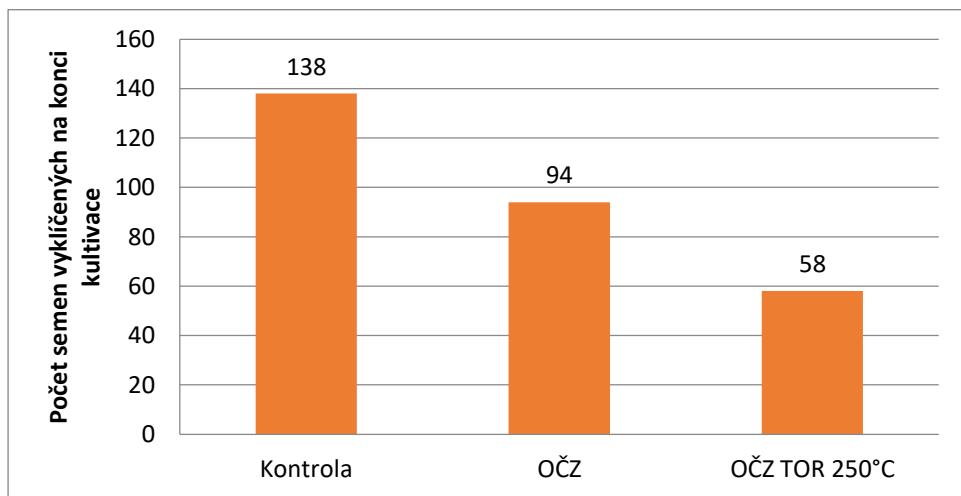
Obrázek 14 Počet vyklíčených semen výluhů odpadu z čištění zrnin 1,2

Obrázek 15 znázorňuje klíčivost semen ve výluzích odpadu z čištění zrnin 1 a 2. Výluhy odpadů z čištění zrnin 1 prokázaly vyšší klíčivost a to 62,6 %. Druhá varianta ukázala nižší hodnotu – 26 %.



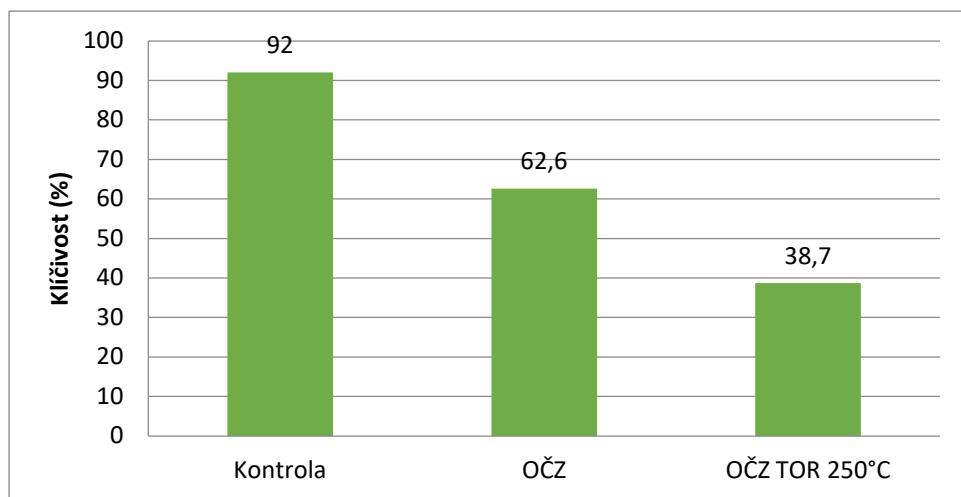
Obrázek 15 Klíčivost semen ve výluzích odpadu z čištění zrnin 1 a 2

Obrázek 16 ukazuje hodnoty počtu vyklíčených semen výluh odpadu z čištění zrnin a jeho torrefikované varianty. Ve výluhu netorrefikované variante vyklíčilo 94 semen. Ve variantě, která prošla torrefikací, vyklíčilo 58 semen.



Obrázek 16 Počet vyklíčených semen ve výluzích odpadu z čištění zrnin a jejího torrefikátu

Obrázek 17 vypovídá o hodnotách spojených s klíčivostí semen ve výluzích odpadu z čištění zrnin a jeho torrefikované varianty. V případě netorrefikované varinty, hodnota vystoupala na 62,6 % a varianta torrefikovaná vyšla na 38,7 %.



Obrázek 17 Klíčivost semen ve výluhu odpadu z čištění zrnin a jeho torrefikátu

6 Diskuse

Biomasa je termín zahrnující živé nebo odumřelé organismy a jejich odpady (McKendry 2002). Pod termín biomasa spadá nejen dřevo, ale i jakákoliv organická hmota, která nemá příliš velký obsah vody (Srdečný 2009). Dle Tekin & Karagöz (2013) má biomasa vysoký potenciál využití a je jedním z velice důležitých zdrojů energie budoucnosti. Kampman et al. (2010) poukazuje také na to, že existuje i odpadní biomasa produkovaná během lidské činnosti jako jsou splaškové kaly, statková hnojiva či potravinářský odpad. Biomasu lze také dle Rydéna et al. (2017) získat jako čistou palivovou surovinu s minimálním obsahem SO_2 a tím se biomasa řadí mezi velmi ekologická paliva v porovnání s konvenčními fosilními palivy.

Celosvětově se stále více uznává, že biomasa na bázi rostlin má výrazný potenciál nahradit velkou část fosilních zdrojů jako suroviny pro průmyslovou výrobu zabývající se energetickými i neenergetickými (tj. chemií a materiály) odvětvími (European Comission 2004). Dle Cheng et al. (2019) je využití biomasy a jejího odpadu v současné době věnována značná pozornost. Mezi nejpoužívanější odpadní biomasu patří v současnosti pšeničná sláma, která může být používána jako alternativní palivo pro výrobu elektřiny nebo pro průmyslové účely.

K přeměně biomasy na biouhel se používá mnoho způsobů. Nejčastější a nejstarší možností jak zpracovat biomasu je termochemická přeměna biomasy. Baker et al. (1999) poukazuje na finanční návratnost investic do přeměny biomasy, která je silně závislá na rozsahu a kvalitě vstupů biomasy a výstupních produktů. Mafu et al. (2016) tvrdí, že biomasa se přeměňuje ve smyslu snížení kyslíku, vlhkosti a zlepšení palivových vlastností získaného materiálu. Mezi technologie termochemické přeměny patří různé techniky včetně pyrolýzy (ohřev v nepřítomnosti kyslíku). Nabízí potenciál pro výrobu kapalných paliv, která by mohla nahradit fosilní paliva pro výrobu energie, v dopravním průmyslu a mohla by být použita i k výrobě cenných chemikálií (Ji et al. 2017). Dalšími neméně důležitými procesy je zplyňování, spalování a torrefikace. Torrefikace je jedna z nejnovějších metod přeměny biomasy. Chai & Saffron, (2016) popisují torrefakci jako metodu na bázi pyrolýzy, při které se zvyšuje energetický potenciál biomasy. Na stejně podstatě torrefakce se shoduje i Chen et al. (2015). Tumuluru et al. (2011) dodává, že torrefikace je účinná předúprava pro využití dřeva a pro zlepšení účinnosti zplyňování biomasy a řízení tvorby dehtu.

Biouhel jakožto pevný produkt pyrolýzy biomasy se používá několik tisíc let a je nejlépe známý jako dřevěné uhlí (při výrobě dřevní biomasy). Lze ho použít ve velkém počtu

aplikací, od výroby tepla a elektřiny až po úpravu půdy (Weber & Quicker 2018). Lehmann (2007) tvrdí, že biouhlí vyrobené pod 400 °C má nízkou povrchovou plochu a nemusí být užitečné jako zemědělský půdní zlepšovač. Lima et al. (2005) tvrdí, že některé suroviny a podmínky budou generovat fytotoxické a potenciálně karcinogenní organické materiály.

Metody používané k aplikaci biouhlu do zemědělských půd závisejí na biologických vlastnostech a jejich zamýšlené funkci. Jednotné míchání biouhlu do ornice se používá pro zlepšení biologie půdy, zadržování vody a dostupnosti živin. Je však třeba vzít v úvahu, že tato aplikace může narušovat stávající strukturu půdy a vytvářet problémy s prachem a erozí. Vytváření hlubokých vrstev biouhlu pod povrchem se používá k zachycení živin v povrchových půdách s nízkou kationtovou výměnou (Blackwell et al. 2008). Uchimiya et al. (2010) tvrdí, že biouly získané z rostlin jsou považovány spíše za půdní kondicionér než za hnojivo, biouhly odvozené z hnoje mohou uvolňovat živiny a lze je používat jako půdní hnojivo a kondicionér.

Novak et al. (2009) tvrdí, že nízkoteplotní biouhlí s největší pravděpodobností zvýší sekvestraci uhlíku v půdě a pravděpodobně rychleji změní vlastnosti úrodnosti půdy ve srovnání s použitím vysokoteplotního biouhlu.

V případě našeho pokusu s klíčením semen ve výluzích různých druhů odpadní biomasy lze s jistotou říci, že varianty výluh z torrefikované biomasy měly fytotoxičtější účinky než z netorrefikované. Pro tento pokus byla vybrána semena řeřichy zahradní (*Lepidium sativum L.*).

Varianta mleté řepkové slámy, která prošla torrefakcí poskytla výluh s největším toxickým účinkem, klíčivost pro semena řeřichy byla pouhých 3,3 %.

V případě pšeničné slámy se prokázala varianta torrefikovaná naopak méně toxická než netorrefikovaná

Výluhy z odpadů z čištění zrnin se jeví jako nejlepší možná varianta pro zmiňované využití. Klíčivost semen ve výluhu z netorrefikované varianty tohoto odpadního materiálu vystoupala na 62,6 %.

V souladu s našimi výsledky některé studie rovněž uvádějí pokles růstu rostlin po přidání biouhlu do půdy (Kishimoto a Sugiura, 1985; Mikan a Abrams, 1995), nicméně jiní hlásí agronomické výhody, když biouhel je výhradně přidaný do půdy. Autoři publikace (Park et al. 2011) uvádějí, že aplikace biouhlu významně zvýšila dýchání půdy, což může způsobit sníženou toxicitu přítomných kovů a zvýšení koncentrace živin, čímž se zvyšuje mikrobiální aktivita a rozklad organické hmoty v půdě a tím se podpoří růst související vegetace. Že

aplikace biouhlu stimuluje mikrobiální aktivitu půdy uvádějí i další autoři např. (Steiner et al. 2008).

Nelissen et al. (2014) aplikovali biouhel do půdy a pozorovali naopak výrazné snížení výnosu ředkviček a jarního ječmene v důsledku této aplikace. Dle autorů bylo snížení výnosu způsobeno snížením obsahu nitrátového dusíku na variantách s biouhlem. Hossain et al.(2010) testovali vliv biouhlu z odpadních vod na produkci cherry rajčat (*Lycopersicon esculentum*). Přidání biouhlu vzrostla průměrná suchá hmotnost produkce výhonků z 61,9 na 73,8 g rostliny a produkovala o 64 % vyšší výtěžek ve srovnání s kontrolním zpracováním. Podobně vzrostla prosperita jarní cibule pěstované v půdách upravených biouhlem z Eucalyptu. Biouhly by mohly nepřímo zvyšovat růst rostlin prostřednictvím zásobování živinami a stopovými prvky zachycenými v jejich struktuře a zlepšováním fyzikálních a biologických vlastností půdy (Lehmann et al. 2006). Biouhlí pocházející z kuřecího hnoje bylo účinnější jak při imobilizaci kovů, tak při zvyšování růstu rostlin než biouhel odvozený ze zeleného odpadu. Biouhel přidaný do půdy významně snížil koncentrace Cd, Cu a Pb v kořenech indické hořčice (Park et al. 2011). Smith a kol. (2010) zaznamenali zvýšení produkce CO₂ z půdy po přídavku biouhlu z *Panicum virgatum*, která vzrostla, když byla aplikována větší množství biouhlu.

Výsledky pokusu s řeřichou zahradní (*Lepidium sativum L.*) ukazují, že výluhy ze slámy se jeví jako výrazně toxické ve srovnání s kontrolním pokusem v destilované vodě. Nejvyšší toxicitu vykazovaly výluhy z torrefikované řepkové slámy, kde byla klíčivost použitých semen řeřichy téměr nulová. V porovnání výluhů z mleté a nemleté varianty řepkové slámy je varianta mletá vždy více toxická. Za nejméně toxicou variantu výluhů můžeme označit výluhy z odpadů z čištění zrnin. V případě, že formy námi zkoumané biomasy - v tomto případě řepkovou či pšeničnou slámu v torrefikované čii netorrefikované podobě použijeme jako přídavek do půdního prostředí, můžeme dosáhnout zlepšení fyzikálních nebo biologických vlastností půdy. Díky výzkumům se dá říci, že v budoucnu by se biouhel mohl využívat v zemědělství právě k vylepšení půdních struktur.

7 Závěr

V této bakalářské práci byl sledován vliv fytotoxicických účinků výluhů z mleté pšeničné slámy, z mleté i nemleté řepkové slámy a odpadů z čištění zrnin na klíčení určitého druhu rostlinného materiálu. Použitá rostlinná biomasa byla navíc podrobena vyluhování jak v netorrefikované a torrefikované formě. Pro tento pokus byla zvolena semena řeřichy zahradní (*Lepidium sativum L.*). Celý tento proces byl zkoumán v Petriho miskách. Kromě variant s výluhy s biomasy byla sledována i kontrolní varianta s destilovanou vodou.

- Z pokusu vyplývá, že každá varianta výluhů má specifický fytotoxicický účinek na klíčení řeřichy seté.
- Jako nejhorší variantu lze s jistotou označit výluh z torrefikované řepkové slámy mleté, při které se prokázaly nejsilnější fytotoxicické účinky. V této variantě výluhu vyklíčilo jen 5 semen z celkem 150. Klíčivost byla pouhých 3,3 %.
- Jako nejlepší variantu z měřených výluhů lze označit odpad z čištění zrnin 1, kde vyklíčilo 94 semen a klíčivost tak vystoupala na 62,6%.
- Při porovnání druhů, ze kterých jsou vyrobeny výluhy, se jako jednoznačně nejhorší biomasa jeví řepková sláma. Její výluh má v případě torrefikovaných vzorků největší toxický účinek na klíčení.
- Co se týče srovnání torrefikovaných a netorrefikovaných materiálů, ve většině případů je torrefikovaná varianta z hlediska toxicity horší než netorrefikovaná. Pouze v případě pšeničné slámy se jeví varianta výluhu po torrefikaci lepší než netorrefikovaná.

8 Literatura

- Akalin MK. 2011. Catalytic pyrolysis of tabocco residue. Karabük: Karabük University.
- Andert D, Sladký V, Abrham Z. 2006. Energetické využití pevné biomasy. Praha: Výzkumný ústav zemědělské techniky, ISBN 80-868-8419-8.
- Baker T, Bartle J, Dickson R, Polglase P, Schuck S. 1999. Prospects for bioenergy from short-rotation crops in Australia. Bioenergy from SRC in Australia
- Balat M, Kirtay E, Balat H. 2009. Main routes for thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals, Part 2. Gasification systems, Energy Convers Manage, **50**: 3158-68
- Balat M, Balat M, Kirtay E, Balat H. 2009. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals, Part 1. Pyrolysis systems, Energy Convers Manage **50**: 3147–57.
- Baruah D, Baruah DC. 2014. Modeling of biomass gasification: a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews **39**: 806–15.
- Basu P. 2010. Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory. Amsterdam: Elsevier.
- Beesley L, Moreno-Jimenez E, Gomez-Eyles JL, Harris E, Robinson B, Sizmur T. 2011. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. Environmental Pollution **159**: 3269 - 3282.
- Blackwell P, Reithmuller G, Collins M. 2008. Biochar application to soil. Bio-char for environmental management: science and technology. Earthscan. London, United Kingdom.
- Boateng AA, Mullen CA. 2013. Fast pyrolysis of biomass thermally pretreated by torrefaction. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **100**: 95–102.
- Bourgois JP and Doat J. 1984. Torrefied Wood from Temperate and Tropical Species: Advantages and Prospects. Bioenergy **84**: 153–159.

Bridgwater AV. 1999. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *Journal of Analytical and Applied Physics* **51**: 3–22.

Ceylan R, Bredenberg B. 1982. Hydrogenolysis and hydrocracking of the carbon-oxygen Bond, Thermal cleavage of the carbon–oxygen bond in guaiacol. *Journal of Catalysis* **61**: 377–82.

Coombs J. 1996. Bioconversion Assessment Study. CPL Scientific Ltd, UK.

Ciferno JP, Marano J. 2002. Benchmarking biomass gasification technologies for fuels. Pittsburgh, PA, USA: National Energy Technology Laboratory, US Department of Energy.

Demirbas A. 2009. Pyrolysis Mechanisms of Biomass Materials. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **31**: 1186–1193

Demirbas A, Arin G. 2002. An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources* **24**: 471–482

Elliott DC. 2008. Catalytic hydrothermal gasification of biomass. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2**: 254–265.

Elliott DC. 2011. Hydrothermal processing, thermochemical processing of biomass: Conversion into fuels. *Chemicals and power*. Chichester, UK: John Wiley & Sons,Ltd; 200–231.

European Comission. 2004. Towards a European knowledge-based bioeconomy – workshop conclusions on the use of plant biotechnology for the production of industrial biobased products. European Commission, Directorate-General for Research. Brussels, Belgium.

Fang J, Zhan L, Ok YS, Gao B. 2018. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **57**: 15–21

Funke A, Ziegler F. 2010. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **4**:160–77.

Glaser B, Haumaier L, Guggenberger G, Zech W. 2001. The ‘TerraPreta’ phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften* **88**:37–41.

Gollakota ARK, Kishore N, Gu S. 2017. A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **81**: 1378-1392.

Hale SE, Lehmann J, Rutherford D, Zimmerman AR, Bachmann RT, Shitumbanuma V, O'Toole A, Sundqvist KL, Arp HPH, Cornelissen G. 2012. Quantifying the total and bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons and dioxins in biochars. *Environmental Science & Technology* **46**: 2830 - 2838.

Hanne R, Kristina K, Alexander K, Arunas B, Pekka S, Matti R, Outi K, Marita N. 2011. Thermal plasma-sprayed nickel catalysts in the clean-up of biomass gasification gas, *Fuel* **90**: 1076 – 89.

Hossain MK, Strezov V, Chan KY, Nelson PF. 2010. Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*). *Chemosphere* **78**:1167–1171.

Hu B, Wang K, Wu L, Yu SH, Antonietti M, Titirici MM. 2010. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. *Advanced Materials* **22**:813–28.

Chai L, Saffron CM. 2016. Comparing pelletization and torrefaction depots: optimization of depot capacity and biomass moisture to determine the minimum production cost. *Applied Energy* **163**: 387–395.

Chen T, Zhang YX, Wang HT. 2014. Influence of temperature of pyrolysis on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresource Technology* **164**: 47-54.

Chen WH, Peng J, Bi XT. 2015. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **44**:847–866.

Cheng CH, Lehmann J, Engelhard MH. 2008. Natural oxidation of black carbon in soils: ganges in molecular form and surface charge along a climosequence. *Geochim Cosmochim Acta* **72**:1598–610.

Cheng X, Huang Z, Wang Z, Ma Ch, Chen S. 2019. Novel on-site wheat straw pretreatment method: Enclosed torrefaction. *Bioresource Technology* **281**: 48–55

Chopra A, Jain A. 2007. A review of fixed bed gasification system for biomass. *International Commission of Agricultural Engineering* **9**.

Jenkins BM, Baxter LL, Koppejan J. 2011. Biomass combustion, thermochemical processing of biomass: conversion into fuels. *Chemicals and power*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.: 13–46.

Ji LQ, C. Zhang JQ. Fang Z. 2017. Economic analysis of converting of waste agricultural biomass into liquid fuel: a case study on a biofuel plant in China. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* (April): 224–229.

Jiang, TD. 2001. Lignin. Chemical Industry Press, Beijing.

Kishimoto S, Sugiura, G. 1985. Charcoal as a Soil Conditioner. *Symposium on Forest Products Research, International Achievements for the Future*, Pretoria, South Africa.

Knežević D. 2009. Hydrothermal conversion biomass. MS thesis University of Twente.

Kuhlbusch TA, Crutzen PJ. Toward a global estimate of black carbon in residues of vegetation fires respresenting a sink of atmospheric CO₂ and source of O₂. *Global Biogeochemical Cycles* **9**, 491 - 501.

Kumar M, Oyedun AO, Kumar A. 2018. A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **81**: 1742–1770

Kumar S, Gupta RB. 2008. Hydrolysis of microcrystalline cellulose in subcritical and supercritical water in a continuous flow reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **47**: 9321–9.

Lehmann J, Gaunt J, RondonM. 2006. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems,a review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* **11**:395–419.

Lehmann J, Gaunt J, Rondon M. 2006. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems - a review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* **11**:403–427.

Lehmann, J. 2007. Bio-energy in the black. *Frontiers in Ecology and the Environment* **5**: 381–387.

Lu F, Ralph J. 2010. Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels. Sun Run-Cang, editor. Amsterdam: Elsevier; 169–207.

Mafu LD, Neomagus HWJP, Everson RC, Carrier M, Strydom CA, Bunt JR. 2016. Structural and chemical modifications of typical South African biomasses during torrefaction. *Bioresource Technology* **202**: 92–197.

McKendry P. 2002. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology* **83**: 47–54.

McKendry P. 2002. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. *Bioresources Technologies* **83**: 55–63.

McKinley J. 1989. Biomass liquefaction: centralised analysis. *Energy, Mines and Resources Ministry*: Ottawa, Canada.

Melichar M, Kostrhourová M, Vaško Š. 1997. Zelinářství. Nakladatelství Květ Praha.

Mikan C, Abrams M. 1995. Altered forest composition and soil properties of historic charcoal hearths in Southeastern Pennsylvania. Canadian Journal of Forest Research **25**: 687-696.

Ministerstvo zemědělství. 2013. Možnosti energetického využití biomasy.

Mohan D, Pittman CU, Steele PH. 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. Energy Fuels **20**: 848–89.

Mumme J, Eckervogt L, Pielert J, Diakité M, Rupp F, Kern J. 2011. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. Bioresource Technology **102**: 9255–9260.

Nelissen V, Ruysschaert G, Müller-Stöver D, Bodé S, Cook J, Ronsse F, Shackley S, Boeckx P, Hauggaard-Nielsen H. 2014. Short-Term Effect of Feedstock and Pyrolysis Temperature on Biochar Characteristics. Soil and Crop Response in Temperate Soils. Agronomy **4**: 52-73

Novak JM, Busscher WJ, Laird DL, Ahmedna M, Watts DW, Niandou MAS. 2009. Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil. Soil Science **174**: 105–112.

Oguntunde PG, Abiodun BJ, Ajayi AE. 2008. Effects of charcoal production on soil physical properties in Ghana. Journal of Plant Nutrition and Soil Science **171**, 591–596.

Park JH, Choppala GK, Bolan NS, Chung JW, Chuasavathi T. 2011. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. Plant Soil **348**:439–451.

Patil V, Tran K-Q, Giselrød HR. 2008. Towards sustainable production of biofuels from microalgae. International Journal of Molecular Science **9**:1188–95.

Panwar NL, Kothari R, Tyagi VV. 2012. Thermo chemical conversion of biomass – Eco friendly energy routes. Renewable & Sustainable Energy Reviews **16**: 1801– 1816

Pereira EG, Da Silva JN, De Oliveira JL, Machado CS. 2012. Sustainable energy: a review of gasification technologies. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **16**: 4753–4762.

Peterson AA, Vogel F, Lachance RP, Fröling Jr.M, Antal MJ, Tester JW. 2008. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media:a review of sub-and supercritical water technologies. *Energy Environmental Science* **1**:32–65.

Prins MJ, Ptasinski KJ, Janssen FJJG. 2006. Torrefaction of Wood: Part 1. Weight Loss Kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **77**: 28–34.

Prins MJ, Thermodynamic analysis of biomass gasification and torrefaction. Ph.D. Eindhoven Technical University, The Netherlands, 2005.

Quicker P, Weber K. 2016. Biokohle: Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Biomassekarbonaten. Weisbaden: Springer Link.

Rampling T, Gill P. 1993. Fundamental research on the thermal treatment of wastes and biomass: thermal treatment characteristics of biomass. ETSU.

Rowell RM, Pettersen R, Han JS, Rowell JS, Tshabalala MA. 2005. Cell wall chemistry, handbook of wood chemistry and wood composites. Boca Raton: Taylor & Francis Group; 9–40.

Rydén M, Lyngfelt A, Langørgen O, Larring Y, Brink A, Teir S, Havåg H, Karmhagen P. 2017. Negative CO₂ emissions with chemical-looping combustion of biomass - a nordic energy research flagship project. *Energy Procedia* **114**: 6074–6082.

Savage PE, Levine RB, Huelsman CM. 2010. Hydrothermal processing of biomass: thermochemical conversion of biomass to liquid. *Fuels and chemicals*, 192–215.

Schmidt HP. 2010. 55 Uses of Biochar. *Journal for ecology, winegrowing, climate fading*.

Smith JL, Collins HP, Bailey VL. 2010. The effect of young biochar on soil respiration. *Soil Biology and Biochemistry* **42**:2345–2347.

Srdečný K. 2009. Obnovitelné zdroje energie, Přehled druhů a technologií. Ministerstvo životního prostředí. Praha.

Steiner AMR, Teixeira WG, Zech W. 2008. Soil respiration curves as soil fertility indicators in perennial central Amazonian plantations treated with charcoal, and mineral or organic fertilizers. *Tropical Science* **47**:218–230.

Studeník J, Svitavský M. 2016. Energie větru, vody, biomasy. Code Creator s.r.o.

Susheng, P. 2018. Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals. *Biotechnology Advances*.

Tekin K, Karagöz S, Bektaş S. 2014. A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **40**: 673–687.

Tumuluru JS, Wright CT, Hess JR, Kenney KL. 2011. A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **5**: 683–707.

Uchimiya M, Lima IM, Klasson KT, Wartelle LH. 2010. Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter. *Chemosphere* **80**:935–940.

UNEP. 2013. Technologies for Converting Waste Agricultural Biomass to Energy. United Nations Environmental Programme. Division of Technology, Industry and Economics. International Environmental Technology Centre, Osaka.

Uslu A, Faaij A, Begelman PCA. 2005. Pre-treatment technologies, and their effect on international bioenergy supply chain logistics. Techno-economic evaluation of torrefaction, fast pyrolysis and pelletisation. Utrecht University, Department of Science, Technology & Society, Utrecht.

Van Krevelen DW. 1950. Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel* **29**:25.

Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG, Morgan TJ. 2012. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel* **94**: 1–33.

Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG. 2013. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1: phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel* **105**:40–76.

Warren Spring Laboratory. 1993. Fundamental Research on the Thermal Treatment of Wastes and Biomass: Thermal Treatment Characteristics of Biomass. ETSU

Warnock DD, Lehmann J, Kuyper TW, Rillig MC. 2007. Mycorrhizal responses to biochar in soil – concepts and mechanisms. *Plant Soil* **300**: 9–20.

Weber K, Quicker P. 2018. Properties of biochar. *Fuel* **217**: 240 - 261.

Yu H, Zouc W, Chene J , Chenf H , Yug Z , Huangh J, Tanga H, Weij X , Gao B. 2019. Biochar amendment improves crop production in problem soils: A review. *Journal of Environmental Management* **232**: 8 – 21.

Zanzi R, Ferro DT, Torres A, Soler PB, Bjornbom E. 2002. Biomass torrefaction. The 6th Asia-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization, Kuala Lumpur.

Zech W, Haumaier L, Reinhold H. 1990. Ecological aspects of soil organic matter in tropical land use. *Humic substances in soil and crop sciences:selected readings*: 187–202.

Zhang Q, Chang J, Wang T, Xu Y. 2007. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Managment* **48**: 87 - 92.

Zhang Y. 2010. Hydrothermal liquefaction to convert biomass into crude oil. *Biofuels from agricultural wastes and by products*. Wiley-Blackwell; 100–276.

Internetové zdroje:

Moravo Seed. Available from <https://moravoseed.cz/> (accessed March 2019)

Peer V, Friedel P. 2016. Available from <https://vytapeni.tzb-info.cz/vytapime-tuhymi-palivy/13729-zplynovani-principy-a-reaktory> (accessed February 2019)