

Moderní trendy předúprav pro ekonomicky-rentabilní biorafinerie

L. Krátký, T. Jirout

České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Ústav procesní a zpracovatelské techniky, Technická 4, Praha 6, tel. +420 224 352 550, e-mail: Lukas.Kratky@fs.cvut.cz

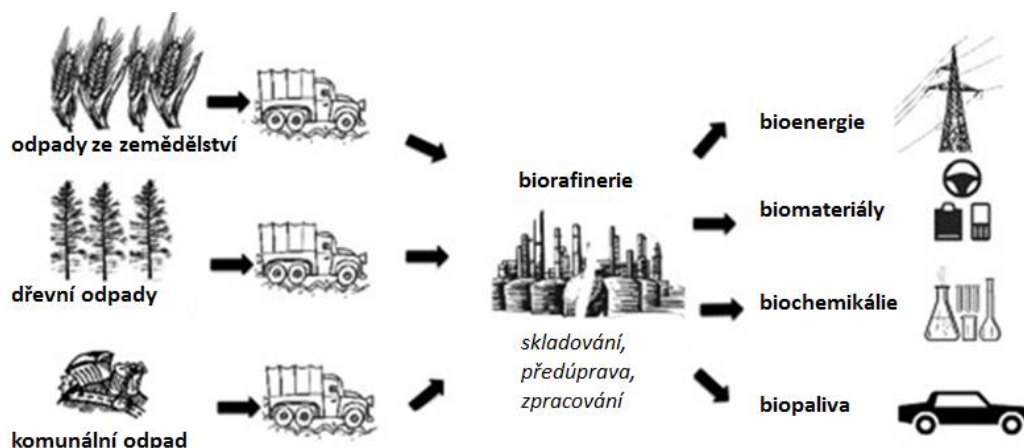
Souhrn

Příspěvek představuje koncept zpracování odpadů v biorafinériích a shrnuje nejnovější poznatky v oblasti technologií předúprav při termochemickém a biochemickém zpracování odpadů. Předúprava suroviny patří mezi klíčové kroky k dosažení maximální účinnosti transformace odpadů na bioprodukty, a proto se práce zabývá možnostmi využití jednotlivých metod předúprav suroviny v průmyslovém měřítku. Prezentovány jsou výhody a nevýhody jejich průmyslového využití. Detailněji jsou diskutovány technologie mechanické dezintegrace a hydrotermického zpracování.

Klíčová slova: biorafinérie, biomasa, předúprava

1 Úvod

Jednou z největších vědecko-technických výzev jedenadvacátého století v oblasti energetiky, průmyslové sféry a infrastruktury je uspokojit rostoucí poptávku energií pro dopravu, vytápění, průmyslové procesy, a zajistit udržitelnost suroviny pro chemický průmysl. Odpadní biomasa představuje jeden z nejvíce energeticky bohatých a nevyužitých obnovitelných surovin nejen pro výrobu alternativních zdrojů energií (biometan, biovodík, bioetanol, pyrolýzní olej, syntézní plyn), ale také i pro přípravu cenných chemických látek (oligosacharidy, furany, vícesytné alkoholy, organické kyseliny, celulózová vlákna, přírodní antioxidanty, esenciální látky, oleje), které nalézají své uplatnění např. při výrobě ekoinovativních materiálů (bioplasty, kompozity s biosložkou). Jen v Evropě vzniká každý rok více než $1,8 \cdot 10^9$ t_{TS} odpadů, v čemž jsou zahrnuty zemědělské odpady z rostlinných a živočišných výrob, odpady z potravinářského a zpracovatelského průmyslu, komunální odpady, odpady z údržby zeleně, kaly z čistíren odpadních vod, odděleně sbíraný komunální biologicky rozložitelný odpad z domácností a zahrad, nebo o odpady z restaurací a jídelen, důlní a povrchové těžby a z výroby energie (Biom, 2015). Cílem politiky EU je zásadně zredukovat objem vznikajících odpadů a jejich škodlivost pro životní prostředí a lidské zdraví. Tříděný komunální odpad se proto také řadí mezi perspektivní obnovitelné suroviny pro výrobu paliv. V současné době končí na skládkách až 80 % biologicky rozložitelného odpadu, nicméně dle legislativy EU 99/31/ES "o skládkování odpadů" musí být do roku 2020 ukládáno o 65 % méně biologicky rozložitelných odpadů než v roce 1995.



Obr. 1 Zpracování odpadů v biorafinerii (Kurian et al., 2013)

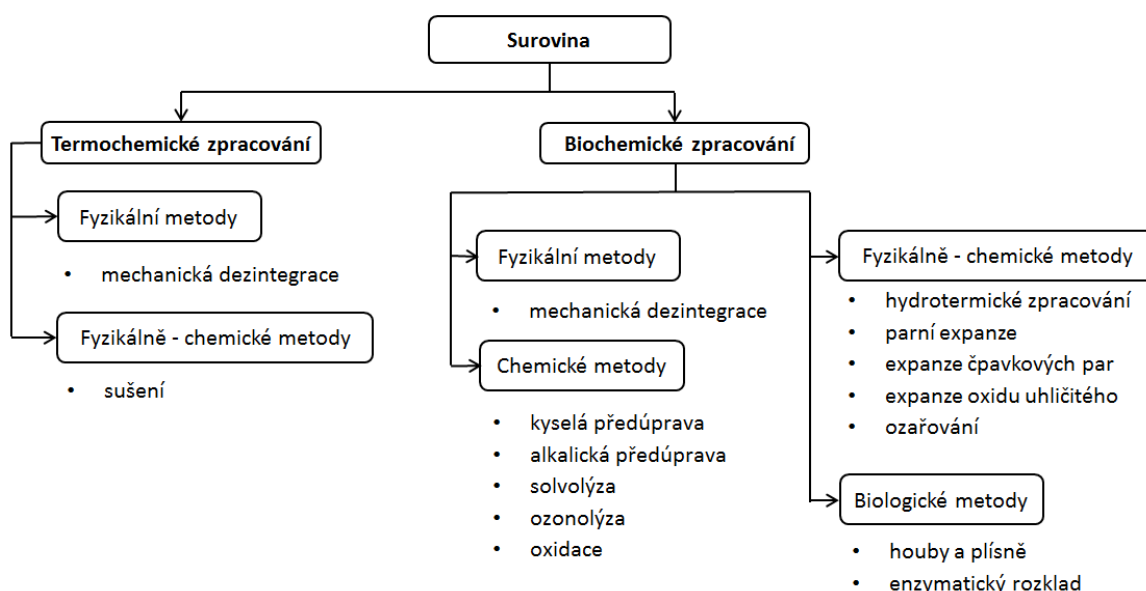
Technologie účinné transformace odpadů na biopaliva či cenné chemicky látky jsou však stále ve vývoji. Celosvětově již byly provedeny stovky studií výroby bioproduktů z různých odpadů a to jak

v laboratorním, tak i v poloprovozním měřítku. V současné době stále existuje velká propast mezi projektovanými a skutečnými průmyslovými výrobami biopaliv a to především z ekonomických důvodů. Doposud nebyly vyvinuty takové technologie zpracování, které by zaručily možnost energeticky efektivního, ekonomicky rentabilního a ekologicky šetrného komplexního velkoobjemového zpracování biomasy na kapalná a energeticky hodnotná biopaliva a bioprodukty (Hughes et al., 2013). Biopaliva a bioprodukty proto nejsou schopny konkurovat konvenčním palivům či petrochemickým produktům zejména z hlediska výrobních nákladů. Hlavním úkolem pro odbornou veřejnost je proto nalézt slibné bioprodukty, které budou produkovány současně s alternativními zdroji energií. Jedině tak je možné výrazně zlepšit ekonomiku provozu a snížit i zátěž na životní prostředí (Hughes et al., 2013). Poslední léta se proto z hlediska výroby biopaliv a bioproduktů upřednostňuje koncept tzv. biorafinérie. Biorafinérie je flexibilním multitechnologickým provozem, který je schopen pružně reagovat jak na poptávku produktů, tak se přizpůsobit i typům vstupního materiálu z hlediska jeho efektivního zpracování, viz obr. 1. Princip zpracování surovin je zpravidla založen na kombinaci thermochemických, biochemických a termických metod zpracování. Výstupními produkty jsou pak chemicky cenné látky a kapalná biopaliva. Díky vyšším výkupním cenám produktů a maximálnímu využití odpadní suroviny i emisních plynů lze dosáhnout pozitivní ekonomické bilance procesu (Naik et al., 2010).

Jakákoliv perspektivní technologie zpracování odpadů, tj. zplyňování, pyrolýza, anaerobní fermentace, alkoholové zkvašení, musí pracovat na principu biorafinérie. Při projektování technologií je velmi důležité nalézt taková řešení, která zajistí efektivní, energeticky nenáročnou, ekonomicky přívětivou a ekologicky šetrnou transformaci odpadní suroviny na alternativní zdroje energií a chemické látky. Současný stav lidského poznání však není schopen zajistit úplné splnění všech těchto požadavků jak při provozu a modernizaci stávajících, tak i při projektování nových provozů. Jednou z klíčových oblastí, jak zajistit vysokou účinnost transformace odpadů na požadované bioprodukty v biorafinérii, je předúprava suroviny. Tato práce proto představuje perspektivní metody předúprav suroviny pro biorafinérie z hlediska jejich využití v průmyslovém měřítku.

2 Technologie předúpravy odpadních materiálů

V laboratorní i průmyslové praxi bylo testováno mnoho metod prvotního zpracování odpadní biomasy. Principiálně lze metody předúpravy rozdělit do několika skupin, a to na metody fyzikální, chemické, fyzikálně-chemické a biologické, viz obr. 2. Často se v technické praxi uplatňují i různé kombinace dvou nebo více těchto postupů.



Obr.2 Metody předúprav při termo- a biochemickém zpracování (Krátký, 2015)

V technologiích thermochemického zpracování suroviny (zplyňování, pyrolýza) se nejvíce uplatňují mechanická dezintegrace a sušení. Uvádí se, že optimální velikost částic z energeticky-ekonomického

hlediska a z hlediska účinnosti procesu by se měla pohybovat v rozmezí 1–100 mm (Pohořelý et al., 2012) při zplyňování a do 3 mm (Zámotný a Kurc, 2011) při pyrolytickém zpracování v reaktorech s fluidním ložem. Takováto velikost částic zaručí snadné dosažení vznosu částice, účinný přenos tepla mezi částicí a zplyňovacím / pyrolyzním médiem, a tím urychlení procesu termochemického zpracování. S kratší dobou zpracování se tak zmenšují rozměry reaktorů, a tím klesají i investiční náklady na jejich pořízení.

- Kombinací drcení a mletí lze dosáhnout výsledné velikosti částic 10–30 mm při drcení a 0,2–2 mm při mletí (Sun a Cheng, 2002). Při volbě vhodného drtiče, nebo mlýnu, je nutné upřednostnit ta zařízení, která vykazují pro rozpojení daného typu suroviny na požadovanou velikost a výkonnost nejnižší hodnoty rozpojovací energie. Ta závisí na typu použité dezintegrační jednotky a její konfiguraci, na poměru počáteční a požadované výstupní velikosti částic a na charakteristice biomasy (složení, vlhkost, zpracovávané množství). Úderové a nožové mlýny jsou energeticky nejméně náročné při mletí suroviny s obsahem vlhkosti do 15 hm. %. Energetická náročnost rozpojení se řádově pohybuje v jednotkách či desítkách kWh t⁻¹ TS. Extrudéry a koloidní mlýny se používají pro dezintegraci biomasy s vlhkostí vyšší jak 15 hm. %. Mezi největší nevýhody jejich použití však patří mletí v cyklech, ucpávání mlecí mezery vlhkým materiálem a vysoká energetická náročnost, která se pohybuje ve stovkách až tisících kWh t⁻¹ TS (Krátký a Jirout, 2015a).
- Z hlediska účinnosti a energetické efektivity termochemického zpracování je rovněž nutné, aby vlhkost suroviny nebyla vyšší než 30–40 hm. % (Krátký a Jirout, 2015a). Odstraňování vlhkosti z materiálu probíhá vypařováním přívodem tepla prostřednictvím sušícího média, kterým mohou být spaliny, ohřátý vzduch, odpadní nebo jiné inertní plyny. Tento proces však zpravidla vyžaduje vstup energie z vnějšího zdroje. To znamená zvýšení provozních nákladů technologie, a proto se doporučuje co nejvyšší možná míra využití technologického odpadního tepla. K vlastnímu aktivnímu sušení odpadní suroviny se pak využívají konvektivní pásové, bubnové, nebo fluidní sušárny.

Při biochemickém zpracování suroviny je nutné zmenšit velikost částic a rozvláknit lignocelulózovou strukturu takovým způsobem, aby celulóza a hemicelulóza byly maximálně přístupné mikrobiálnímu rozkladu. Proto zde nacházejí své uplatnění metody mechanické dezintegrace, kyselé předúpravy, alkalické předúpravy, solvolýza, ozonolýza, parní expanze, hydrotermické zpracování, oxidace suroviny, metoda expanze oxidu uhličitého nebo čpavkových par, ozařování, enzymatický rozklad nebo rozklad pomocí hub a plísní, více viz Krátký a Jirout (2015a).

- Při kyselé předúpravě je odpadní biomasa máčena v roztocích kyseliny sírové, chlorovodíkové, dusičné nebo trihydrogenfosforečné. Zpracování probíhá v různých typech reaktorů, a to jak za vysokých teplot a krátkých dob zdržení (např. 180 °C a 5 min), tak i za nízkých teplot a dlouhých dob zdržení (tj. nejčastěji 30–90 min při teplotě 120 °C).
- Princip alkalické předúpravy je založen na máčení suroviny v roztocích hydroxidu sodného, vápenatého nebo amonného. Zpracování biomasy obvykle probíhá při pokojových teplotách s dobou zdržení od několika sekund až po dny. Tento způsob zpracování patří mezi ty nejlevnější a ve srovnání s předúpravou pomocí hydroxidu sodného nebo draselného je jeho odstranění ze substrátu velmi snadné.
- Další chemickou metodou předúpravy je solvolýza, při které jsou odpady v reaktoru smíchány s vodou a organickým rozpouštědlem na bázi alkoholu, glykolu, organických kyselin, fenolů nebo éteru. Takto připravená vsádka je pak zahřívána na teploty v rozmezí 150–200 °C a je temperována po dobu výdrže, která se pohybuje od několika minut do několika hodin v závislosti na teplotě zpracování. Rozpouštědlo se pak z hydrolyzátu odstraní např. odpařením a následnou kondenzací, čímž je umožněno jeho další použití a zároveň snížení provozních nákladů.
- Při ozonolýze se využívá účinku ozonu jako katalytického oxidačního činidla k rozkladu ligninu a částečně i hemicelulózy. Zpracování biomasy probíhá při pokojových teplotách za atmosférického tlaku. Výhodou této metody je, že nevznikají žádné inhibitory. Účinnost rozkladu závisí na složení substrátu, velikosti částic a koncentraci ozónu v nosném plynu.
- Oxidace vlhké biomasy „wet oxidation“ je založena na principu působení oxidačního média (kyslík, vzduch) na vlhkou surovinu. Zpracování probíhá standardně ve vsádkově pracujícím

reaktoru při teplotách 170–200 °C a krátké době výdrže 10–15 min, nejčastěji v kyslíkové atmosféře při tlaku 1,0–1,2 MPa. Při těchto podmínkách dochází k exotermické reakci suroviny s oxidačním médiem, vznikají karboxylové kyseliny a hemicelulóza je kompletně rozštěpena na monosacharidy.

- Další fyzikálně-chemickou metodou, která využívá oxidační činidla, v tomto případě v kapalně formě, je technologie alkalické oxidace suroviny „*alkaline peroxide treatment*“. Oxidačním činidlem nejčastěji bývají peroxid vodíku a kyselina peroctová. Princip této metody je založen na máčení suroviny v alkalickém vodném roztoku s pH 10–12 při teplotě okolí po dobu 6–24 h. Při porovnání vlivu alkalické oxidace a samotné alkalické předúpravy platí, že alkalická oxidace má daleko vyšší degradabilní účinky na rostlinnou biomasu, neboť účinek oxidačního činidla umocňuje proces rozkladu.
- Při termického zpracování je biomasa vyvářena v horké tlakové vodě o teplotě 200–230 °C po dobu přibližně 15 min. Výstupem je pak rozpuštění 40–60 hm. % celkové hmotnosti biomasy a z toho 4–22 hm. % celulózy, 35–60 hm. % ligninu a přes 90 hm. % hemicelulózy je přeměněno na monosacharidy.
- Pro technologii předúpravy parní expanzí je charakteristický přímý kontakt páry se substrátem, během kterého dochází k rozpouštění hemicelulózy a tím i k zlepšení přístupnosti celulóзовých svazků. Během druhé fáze procesu, expanze substrátu do zásobníku s atmosférickým tlakem nebo do vakua, dochází díky příslušné objemové změně kapalina–pára k intenzivnímu rozrušení struktury materiálu. Zpracování suroviny obvykle probíhá při teplotách v rozmezí 160–260 °C, tlacích 0,69–4,83 MPa a s dobami výdrže od několika sekund, typicky 3–5 s, do několika minut, zpravidla 10–20 min. Termická předúprava je v porovnání s parní expanzí účinnější metodou prvotního zpracování, a to díky intenzivnějšímu rozkladu polysacharidů a minimální tvorbě inhibitorů hydrolýzy.
- Na stejném principu je založena i metoda AFEX neboli „*ammonia fiber/freeze explosion*“. Biomasa je máčena v kapalném čpavku o teplotě 60–100 °C při vysokých tlacích po dobu přibližně 30 min a po uplynutí doby výdrže následuje okamžitá dekomprese. Tím dochází k fázové změně čpavku z kapalné na plynnou a s tím související objemová změna způsobí intenzivní rozmělnění substrátu. Důležitými parametry, které celý proces ovlivňují, jsou koncentrace amoniaku a vody, pracovní teplota, tlak, doba výdrže a počet cyklů této předúpravy.
- Další z používaných fyzikálně-chemických metod prvotního zpracování biomasy je předúprava pomocí oxidu uhličitého. Princip tohoto zpracování je založen na využití oxidu uhličitého v nadkritické oblasti. V první fázi dochází k natlakování pracovního prostoru se surovinou plynným oxidem uhličitým nad kritický bod (31 °C; 7,4 MPa), čímž dochází k jeho zkapalnění. Kapalným oxidem uhličitým penetruje do pórů biomasy a reaguje tak s hemicelulózou a ligninem za vzniku karboxylových kyselin. Po uplynutí doby výdrže dochází k náhlému odtlakování pracovního prostoru a s tím související objemová změna z kapalného oxidu uhličitého na plynný způsobí intenzivní narušení rostlinné struktury. Kvůli velikosti molekul oxidu uhličitého však dochází velmi těžko k jeho penetraci do porézní struktury biomasy a tak i vliv samotné expanze na strukturu biomasy je nízký.
- Mezi fyzikálně-chemické metody zpracování je možné zařadit i ozařování vodné suspenze suroviny mikrovlnami a ultrazvukem. Mikrovlnný ohřev odpadní biomasy je založen na adsorpci mikrovln v surovině, kterou tím prohřívají. Účinnost mikrovlnného ohřevu primárně závisí na teplotě zpracování suroviny. Předúprava ultrazvukem je považována za účinnější metodu ozařování. Během působení ultrazvukového vlnění na kapalinu dochází k jejímu lokálnímu přehřívání a vzniku parních bublinek, které jsou postupným průchodem dalších vln dále přehřívány až do okamžiku dosažení kritického bodu, kdy dochází k okamžité implozi. A právě díky tomuto mechanismu dochází k intenzivní destrukci porézní struktury materiálu. Účinnost předúpravy suroviny ultrazvukem závisí na vlnové délce, intenzitě ultrazvukového vlnění, pH a koncentraci substrátu. Běžně používaná frekvence ultrazvuku se pohybuje v rozmezí 20–40 kHz s dobou ozařování 5–20 min při teplotě vody 50 °C.

- Speciálním případem předúpravy biomasy s lignocelulózovým základem je biologická metoda využívající různé druhy plísní a hub. Houby působením enzymů peroxidázy a lakázy rozkládají lignin, hemicelulózu a pouze malou část celulózy. Běžně se používají kmeny hnědých a bílých hub, přičemž nejvyšších výtěžností je dosahováno při použití kmenů bílých hub.
- Novým trendem v oblasti biologických metod předúprav lignocelulózových plodin je enzymatická hydrolýza. Její princip spočívá v rozkladu celulózy a hemicelulózy celulotickými enzymy, tj. speciálními katalyckými bílkovinami, které jsou produkovány mikroorganismy. Enzymatická hydrolýza nejčastěji probíhá při nízkých teplotách do 50 °C v mírně kyselém prostředí s pH 4–5.

Tab. 1 Výhody a nevýhody metod předúprav (Krátký a Jirout, 2015a)

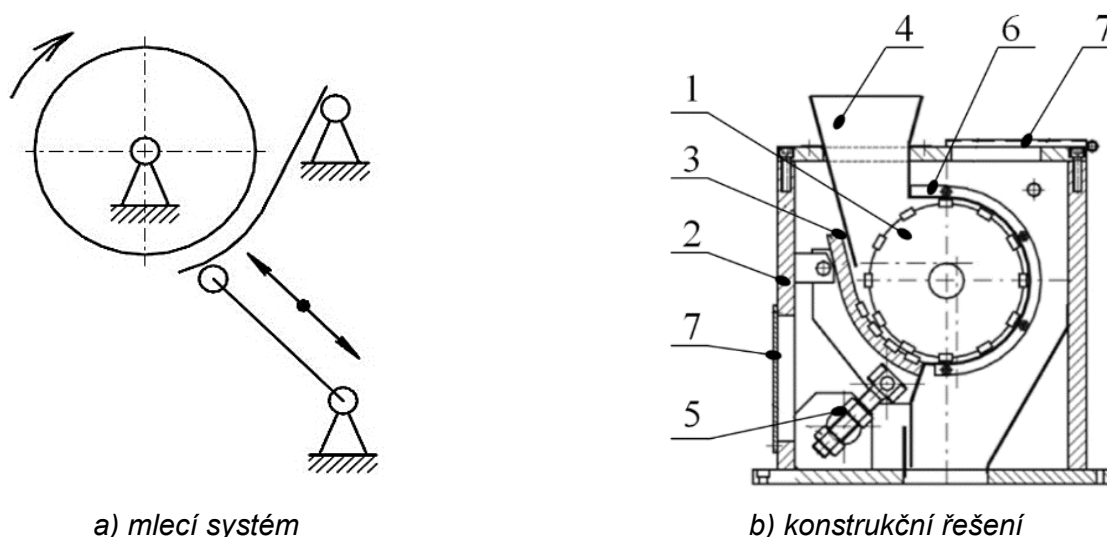
Metoda předúpravy	Výhody	Nevýhody
mechanická dezintegrace	narušení krystalické struktury celulózy	vysoká energetická náročnost
kyselá předúprava	vysoká účinnost rozkladu zpracování při teplotě okolí	finančně náročná recyklace kyselin silně korozivní účinky vznik inhibitorů
alkalická předúprava	zpracování při teplotě a tlaku okolí účinný rozklad ligninu a hemicelulózy	časově náročná
solvolýza	rozklad ligninu a hemicelulózy	finančně náročná recyklace rozpouštědel
ozonolýza	minimalizuje obsah ligninu nevznikají toxické látky	vysoká cena množství potřebného ozonu
oxidace	účinné odstranění ligninu nízká produkce inhibitorů minimální energetické požadavky	vysoká cena kyslíku a alkalických katalyzátorů
alkalická oxidace	úplné odstranění hemicelulózy a ligninu	silně korozivní prostředí tvorba toxických sloučenin
hydrotermická předúprava	vysoká účinnost netřeba používat chemikálie nevznikají toxické látky, inhibitory	zpracování při vysokých teplotách, tlacích energeticky náročná
parní expanze	narušení ligninu, rozpuštění hemicelulózy ekonomicky výhodná při dvoufázové metodě vysoká účinnost	tvorba toxických sloučenin částečná degradace hemicelulózy
AFEX	zvýšení mezifázového povrchu nízká produkce inhibitorů	neúčinný rozklad pro plodiny s vysokým obsahem ligninu finančně náročné (velká spotřeba čpavku)
CO ₂ exploze	zvýšení mezifázového povrchu finančně nenáročná nevznikají toxické látky	nepůsobí na hemicelulózu a lignin vysokotlaké podmínky zpracování
mikrovlny, ultrazvuk	narušení mikrostruktury biomasy	vysoká energetická náročnost obtížně použitelné v průmyslovém měřítku
houby a plísně	rozložení ligninu a hemicelulózy nízká energetická náročnost	nízká účinnost časově náročné
enzymatický rozklad	energeticky nenáročná ekologicky šetrná	nízká účinnost vysoká cena enzymů

Porovnání výhod a nevýhod jednotlivých metod předúprav, které jsou vhodné pro biochemickou cestu zpracování, je uvedeno v tab. 1. Mezi nejúčinnější a do budoucna i perspektivní technologie prvotního zpracování lze jednoznačně zařadit mechanickou dezintegraci v kombinaci s kyselou, alkalickou, termickou předúpravou, oxidací nebo parní expanzí. Jedině těmito metodami zpracování lze zaručit rozvláknění lignocelulózové struktury a zpřístupnění všech živin mikrobiálnímu rozkladu. Vhodně zvolená technologie předúpravy tak zajistí zvýšení biodegradability suroviny, zvýšení výtěžnosti biopaliva řádově v desítkách procent, což s sebou samozřejmě přináší i pokles v produkci odpadu ve formě tuhého fermentačního zbytku, ale zpravidla i snížení doby vyhnívání v reaktoru. Chemické či

fyzikálně chemické postupy zpracování jsou však náročné nejen z hlediska investičních nákladů (vysokotlaké aparáty, korozivzdornost materiálů, nutnost instalace dalších technologií pro odstranění vedlejších popř. separaci produktů), tak i z hlediska provozních nákladů (Wyman, 2013). Jednou z možných cest, jak snížit finanční nároky a zachovat vysokou účinnost rozkladu substrátu, je použití mechanické dezintegrace a termické předúpravy suroviny. Při zpracování suroviny těmito metodami nevznikají, v porovnání s ostatními způsoby předúpravy, téměř žádné vedlejší produkty, nepoužívají se žádné chemikálie a tím pádem se snižují požadavky na korozivzdornost použitých materiálů a klesá i cena aparátů.

3 Mechanická dezintegrace vlhkých vláknitých materiálů

Termochemické a biochemické postupy zpracování odpadních materiálů vyžadují z hlediska jejich účinnosti velikost částic suroviny řádově v jednotkách, maximálně v desítkách milimetrů. Současný celosvětový trh nabízí široké spektrum strojů pro dezintegraci různých odpadů. Technologie mechanické dezintegrace suchých odpadů, tj. odpadů s vlhkostí do 15 hm. %, je již technicky vyřešena. Při požadavku drcení, nebo mletí suchých odpadů jsou klíčovou součástí technologie buď nožové, nebo úderové mlýny, které v kontinuálním režimu zpracování zajistí minimální energetické nároky vzhledem k požadované výstupní velikosti částic a výkonnosti. V případě dezintegrace vlhkých odpadů, tj. odpadů s vlhkostí nad 15 hm. %, již není volba správné dezintegrační jednotky tak jednoznačná. Do mnohých provozů vstupují odpadní vláknité materiály ve vlhkém stavu, a proto se nabízí implementovat do technologie mechanické dezintegrace taková zařízení, jejichž princip rozpojování je založen na otěru, tj. instalace koloidního mlýnu nebo dezintegrační jednotky, tvořené extrudérem a koloidním mlýnem. Tato zařízení jsou schopna rozpojit vlhké vláknité materiály na požadovanou velikost, nicméně pouze v cyklech. Velmi často u nich dochází k ucpávání mlecí mezery vlhkým materiálem a tato zařízení vykazují, v porovnání s nožovým či úderovým mlýnem, velmi vysoké hodnoty měrných rozpojovacích energií. V současné době neexistuje na trhu dezintegrační jednotka, která by byla schopna v kontinuálním režimu zpracování efektivně a za minimálních energetických nároků rozpojit vlhké vláknité odpady na úroveň vhodnou k jejich dalšímu zpracování. Proto se autoři tohoto příspěvku, v kooperaci s firmami Prokop Invest, Aivotec a 3V Tech, podíleli na vývoji zcela unikátní koncepce nové dezintegrační jednotky pro rozpojování vlhkých vláknitých materiálů v kontinuálním režimu, která nalezne své uplatnění v technologiích termo- (zplyňování, pyrolýza) a biochemického (anaerobní fermentace, alkoholové kvašení, kompostování) zpracování vlhkých vláknitých materiálů.



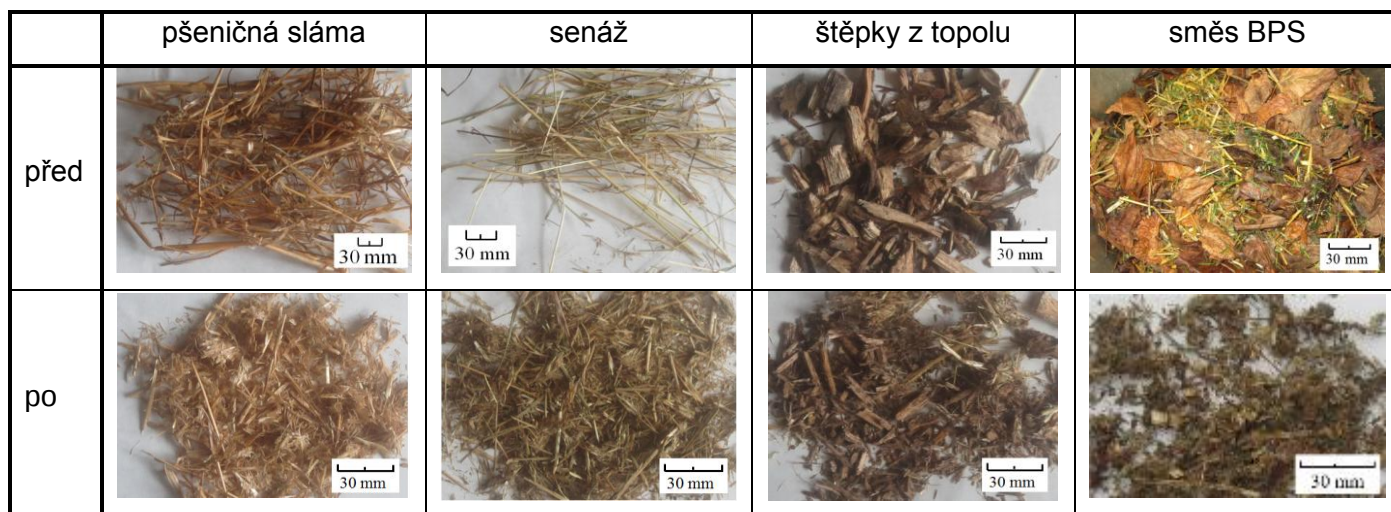
Obr. 3 Macerační mlýn (Aivotec, 3V Tech, 2013)

1–rotor; 2–skříň; 3–mlecí deska; 4–hrdlo vpadu; 5–stavěcí šrouby; 6–síto; 7–kontrolní víko

Základní konstrukční uspořádání nového typu dezintegrační jednotky, maceračního mlýnu, je uvedeno na obr. 3. Mlecí systém maceračního mlýnu je tvořen válcem a deskou s osazenými mlecími segmenty. Systém uspořádání válec–deska byl zvolen z toho důvodu, že zjednodušuje celkovou

konstrukci stroje a snižuje i jeho pořizovací náklady. Po vstupu do mlecí komory je surovina mezi mlecími segmenty vystavena primárně účinku tlakových sil a dochází k jejímu stříhu. Zmenšené částice jsou dále vedeny do štěrbiny mezi válcem a zakřivenou částí desky, kde jsou namáhány smykovými silami, otírány a rozvlákněny. Koncept zakřivené desky je použit z důvodu prodloužení délky mlecí mezery, což zajistí dostatek prostoru pro instalaci několika řad mlecích segmentů a intenzivnější účinek smykových sil na surovinu.

Tab. 2 Porovnání velikosti částic biomasy před a po dezintegraci v macerátoru (Krátký, 2015)



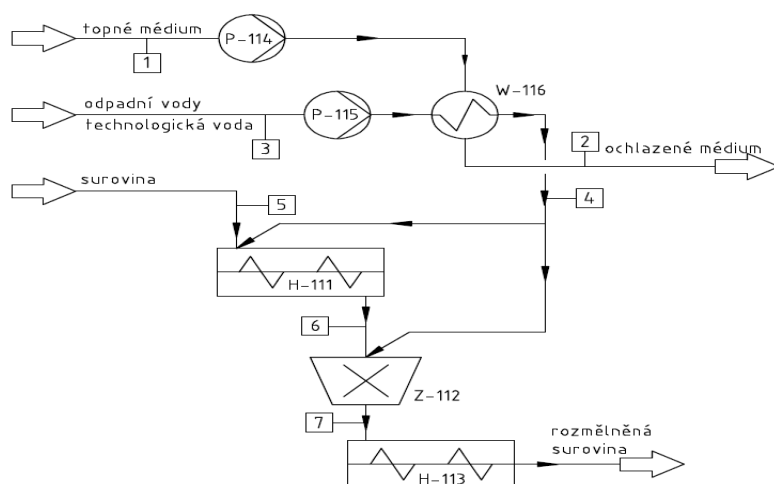
Tab. 3 Procesní charakteristiky dezintegrace různých odpadů v macerátoru (Krátký, 2015)

surovina		pšeničná sláma	senáž	štěpky z topolu	směs BPS
vlhkost (hm. %)		84,0 ± 0,6	82,1 ± 0,5	91,4 ± 2,6	73,0 ± 1,2
výkonnost drtiče (kg _{TS} h ⁻¹ m ⁻¹)		190,5 ± 8,1	283,7 ± 15,8	60,6 ± 3,1	280,0 ± 14,0
rozpojovací energie (kWh t ⁻¹ TS)		19,6 ± 1,3	13,3 ± 0,7	142,2 ± 8,4	16,4 ± 1,4
výtěžnost biometanu Y _{CH4} (Nm ³ t ⁻¹ TS)	surová	193,0 ± 9,0	205,0 ± 3,0	netestováno	netestováno
	drcená	260,0 ± 13,0	247,0 ± 4,0		
zvýšení výtěžnosti (obj. %)		35	21	-	-
snížení doby vyhnívání (%)		24	19	-	-

Vlastní testy efektivity dezintegrace suroviny macerátorem byly provedeny jak s velmi měkkými materiály typu vlhká senáž, nebo se směsí surovin pro bioplynovou stanici (tráva, listí, podestýlka), tak i s tvrdými materiály jako byly štěpky z rychle rostoucího topolu a jiné dřevnaté komunální zeleně. Macerátor prokázal schopnost výrazně zmenšit velikost částic a rozvláknit lignocelulózovou strukturu, viz tab. 2. To, zda je surovina v macerátoru rozvlákněna nebo zda je zmenšena její velikost, je ovlivněno složením, strukturou a počáteční velikostí materiálu. Na základě systematických experimentů bylo zjištěno (Krátký, 2015), že při dezintegraci vlhkých slamnatých odpadů převažuje otěr nad stříhem a surovina je více rozvlákněna. V případě drcení vlhkých kompaktnějších materiálů, typu dřevěné štěpky, je pak dominujícím principem stříh, a proto se macerátor se svou měrnou rozpojovací energií přibližuje těmito hodnotami nožovým a úderovým mlýnům. V kontinuálním režimu zpracování bylo dosaženo pro dané průtoky suroviny velmi nízkých hodnot rozpojovacích energií, řádově v desítkách kWh t⁻¹ TS, viz tab. 3. Energetická náročnost dezintegračních jednotek pro rozmělnění vlhkých vláknitých materiálů se pohybuje řádově ve stovkách až tisících kWh t⁻¹ TS. Tak např. Silva et al. (2010) stanovili pro rozpojení třtinové slámy o hmotnostním poměru ve vodné suspenzi 1 : 15 pro velikost částic z 2 mm na 0,125 mm v koloidním mlýnu rozpojovací energii 13 300 kWh t⁻¹ TS. Datta a jeho tým (1981) pak publikují rozpojovací energii 2 860 kWh t⁻¹ TS při dezintegraci komunálního odpadu na velikost 2 mm pomocí kulového mlýnu. U stroje, který kombinuje extrudér a koloidní mlýn, pak Andritz (2008) uvádí energetickou náročnost rozpojení v rozmezí 100–200 kWh t⁻¹ TS v závislosti na typu materiálu a procesních podmínkách zpracování. Energetická náročnost rozpojení materiálu macerátorem je řádově

nižší, než je tomu u běžně používaných komerčních zařízení pro rozpojování vlhkých vláknitých materiálů. Chyby měření měrných rozpojovacích energií a výkonností macerátoru se pohybovaly do 10 % z uvedených hodnot. Velikost pasivních odporů byla v provozním stavu rovna hodnotě měrné rozpojovací energie pro ten daný materiál.

V rámci prováděných testovacích experimentů byl posuzován vliv dezintegrace na výtěžnost bioplynu (Krátký, 2015), viz tab. 3. Fermentační testy byly prováděny při dvojnásobném zatížení inokula 0,3 a 0,5 [g g⁻¹] (CHSKslámy, NLzž) za mezofilních podmínek při konstantní teplotě 35 ± 2 °C. V každé sérii byly sledovány tři paralelně nasazené kultivační baňky a výsledná produkce bioplynu byla udávána jako průměrná hodnota těchto tří pokusů. Čistá substrátová produkce bioplynu Y_{BP} byla stanovena jako rozdíl celkové produkce a endogenní produkce bioplynu. Množství vzniklého bioplynu bylo měřeno v pravidelných intervalech 24 h pomocí volumetrické metody. Kvalita bioplynu (CH₄ + CO₂) byla analyzována pomocí plynového chromatografu. Z experimentálních dat bylo pozorováno zvýšení výtěžnosti biometanu o 35 obj. % pro pšeničnou slámu, o 21 obj. % pro senáž a snížení doby vyhnívání o 24 % pro pšeničnou slámu a 19 % pro senáž vůči neupraveným stavům surovin.



	POPIS PROCESNÍCH PROUDŮ						
	Topná voda 1	Ochlazená voda 2	Příjem suroviny 3	Ohřátá surovina 4	Příjem suroviny 5	Vstup mlýnu 6	Dezinteg. surovina 7
obsah vody (%hm)	100	100	100	100	7	60	60
obsah sušiny (%hm)	0	0	0	0	93	40	40
rozměr částic (mm)	–	–	–	–	–	–	<30
teplota (°C)	80	65	15	60	–	60	–
průtok (kg/s)	0,857	0,857	0,285	0,285	0,190	0,475	0,475

Obr. 4 Technologie mechanické dezintegrace vlhkých vláknitých materiálů (Krátký a Jirout, 2015a)

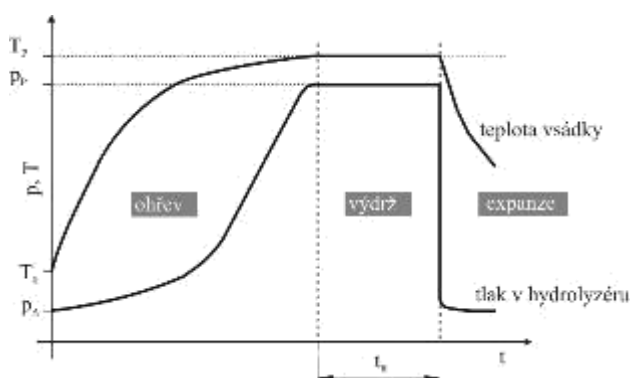
H-111 dopravník, Z-112 macerátor, H-113 dopravník, P-114 čerpadlo, P-115 čerpadlo, W-116 výměník tepla

Na základě dosažených procesně i energeticky pozitivních výsledků bylo přistoupeno k návrhu technologie mechanické dezintegrace vlhkých vláknitých materiálů prostřednictvím macerátoru, viz obr. 4. V technologii se předpokládá, že veškeré odpady, nezávisle na jejich vlhkosti, jsou z příjmového zásobníku vedeny šnekovým dopravníkem **H-111** ke zpracování v macerátoru **Z-112**. Ke zvlhčení suroviny, k oplachu rotoru a propadového síta macerátoru jsou využity odpadní vody. Tyto odpadní vody, technologické vody či kaly jsou předehřívány ve výměníku tepla **W-116** topným médiem, kterým mohou být nezkondenzované plyny nebo ohřáté chladicí kapaliny z technologií termochemického zpracování, nebo spaliny z kogeneračních jednotek, plynových turbín, kapaliny z jejich chladicích okruhů, nebo brýdové páry z technologií biochemického zpracování materiálů. Cirkulaci topné vody v okruhu zajišťuje čerpadlo **P-114**. Rozmělněný materiál je z macerátoru veden šnekovým dopravníkem **H-113** buď na stávající navažovací jednotku, nebo přímo do homogenizační jímky. Výhodami této linky jsou její jednoduchost, použití minimálního počtu procesních strojů a zařízení, kontinuální režim dezintegrace a velmi nízká energetická náročnost 42 kWh t⁻¹ TS (Krátký, 2015). Vzhledem k tomu, že je znám vliv dezintegrace pšeničné slámy v macerátoru na výtěžnost biometanu, bylo proto pro tuto technologii provedeno detailnější posouzení ekonomické zhodnocení investice z hlediska její návratnosti (Krátký, 2015). Tento demonstrační výpočet předpokládá přímou implementaci navržené technologie do

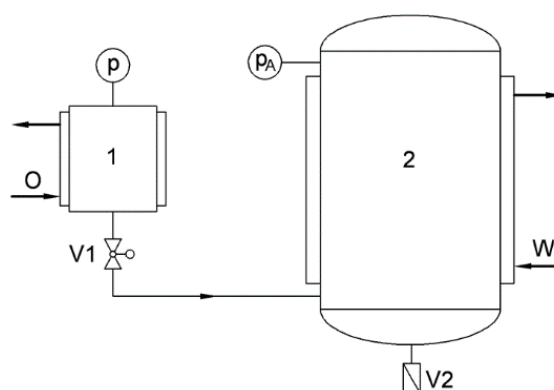
stávající průmyslové technologie výroby bioplynu o modelovém výkonu 500 kW_E, která není v současné době vybavena dezintegrační jednotkou. Při návrhu technologie mechanické dezintegrace se tedy předpokládá zachování skladovacích zásobníků, homogenizační jímky, fermentorů a celé následné zpracování produktů. Vlastní technologie mechanické dezintegrace je pak instalována na vstupu suroviny a to mezi jejím zásobníkem a homogenizační jímkou. Z provedených bilančních výpočtů vyplynulo, že instalací macerátoru do technologie se zvýší elektrický výkon bioplynové stanice z 500 kW_E na 674 kW_E, tj. o 25 %, bylo pozorováno nejen zvýšení čistého zisku BPS o 22 %, ale i zvýšení nákladů na údržbu, servis a taktéž i nákladů na spotřební materiál. Prostá návratnost investice do instalace této technologie je pak pro danou modelovou bioplynovou stanici 4 roky. Vzhledem k tomu, že návratnost ekonomicky rentabilní technologie se obecně pohybuje v rozmezí 6–8 let, tak tato navržená technologie se jeví být jako perspektivní předstupeň prvotního zpracování vláknitých odpadů v biochemických provozech. Díky rozemletí suroviny dochází k zmenšení velikosti částic, ke zvýšení specifického povrchu a k rozvláknění lignocelulóзовého svazku. Tímto prvotním zpracováním suroviny se zlepší nejen čerpatelnost, míchatelnost a homogenizovatelnost vsádky v celé technologii, ale zvýší se také konverze suroviny na požadovaný bioprodukt, zvýší se výtěžnost biopaliva nebo bioproduktu a klesne i množství produkovaného tuhého zbytku.

4 Termicko-expanzní předúprava

Termicko-expanzní předúprava je novým trendem při hydrotermickém zpracování, který je aplikovatelný zejména na ty odpadní materiály, které je nutné před vlastním zpracováním hygienizovat dle platné legislativy. Princip této technologie je založen na kombinaci principů zpracování termické předúpravy a parní expanze, viz obr. 5A. Základním stavebním prvkem jakéhokoliv odpadu je rostlinná nebo živočišná buňka. V první fázi procesu, kterou je termická předúprava, dochází k termochemickému rozkladu biomasy ve vodné suspenzi. Dochází k termochemické modifikaci šťávy rostlinné buňky, polysacharidické buněčné stěny se postupně rozpouští a ztrácí tak svoji pevnost. Ve vakuole, což je buněčná zásobárna vody a různých dalších organických i anorganických látek (cukry, bílkoviny, aminokyseliny, organické kyseliny, alkaloidy, třísloviny, barviva), dochází k transformaci těchto látek na oligosacharidy, alkoholy a na vyšší a nižší mastné kyseliny. Druhá fáze předúpravy, náhlá dekomprese vsádky, využívá mechanismu fázové změny kapalina–plyn způsobené skokovou změnou tlaku. Voda v kapalném stavu difunduje do porézní struktury částice. Během expanze vsádky pak dochází k fázové změně, voda mění své skupenství z kapalného na plynné a s tím související tisíci násobná změna objemu způsobí intenzivní narušení struktury částice. Expanze buněčných šťáv proto způsobí popraskání pevnostně oslabených buněčných stěn a vyplavení buněčného obsahu z vakuol do kapalně fáze hydrolyzátu. Produktem technologie termicko-expanzní předúpravy je hydrolyzát, který je složen z kapalně a tuhé fáze.



A) princip technologie



B) schéma laboratorní jednotky

Obr. 5 Technologie termicko-expanzní předúpravy v laboratorním měřítku (Krátký a Jirout, 2015a)

1–hydrolyzér; 2–expanzní nádoba; V1–kulový kohout; V2–vypouštěcí klapka; O–topný okruh; W–chlazení

V současné době neexistují informace o vlivu termicko-expanzní předúpravy na jakost hydrolyzátu, a proto byla provedena sada vlastních experimentů s cílem posoudit vliv předúpravy vybraných druhů odpadních materiálů na jakost hydrolyzátu a prokázat tak její vysokou účinnost z hlediska rozkladu

suroviny. Jako modelové materiály byly při vlastních experimentech použity pšeničná sláma a kukuřičná siláž. Testovací experimenty byly provedeny s vodnou suspenzí slámy o koncentraci 5 hm. % při teplotách zpracování 170–200 °C s dobou výdrže 0–60 min (Krátký a Jirout, 2015b). Kukuřičná siláž byla zpracována za stejných procesních podmínek (Krátký, 2015). Na základě detailního rozboru vlivu termicko-expanzní předúpravy na jakost tuhé fáze hydrolyzátů bylo zjištěno, že konverze celkové sušiny biomasy do kapaliny roste s rostoucí teplotou zpracování a dobou výdrže. S rostoucí teplotou zpracování a dobou výdrže dochází k rozvlákňování lignocelulózové struktury, vsádka se stává více kašovitou a čerpatelnou. Pro pšeničnou slámu bylo dosaženo maximální konverze 52 hm. %, pro kukuřičnou siláž pak 90 hm. %. Při rozboru kapalné fáze hydrolyzátu bylo zjištěno, že CHSK, koncentrace glukózy a kyseliny octové rostou se zvyšující se teplotou zpracování a dobou výdrže, a že hodnota pH naopak klesá. Z hlediska stanovení vhodných procesních parametrů je však velmi důležité kontrolovat hodnoty CHSK a pH kapalné fáze hydrolyzátu. Při určitých hodnotách teplot zpracování a doby výdrže byl pozorován pokles hodnoty CHSK. Důvodem tohoto chování byly strukturální modifikace makromolekul, při nichž dochází k tvorbě špatně oxidovatelných sloučenin, případně inhibičních sloučenin (Hendriks a Zeeman, 2009). Pokud navíc hodnota pH vsádky není udržována v rozmezí 4–7, je zde potenciální hrozba degradace primárních produktů hydrolýzy a jejich transformace na látky, které působí inhibičně na fermentační bakterie (Hendriks a Zeeman, 2009).

Tab. 4 Vliv termické a termicko-expanzní předúpravy na jakost tuhého zbytku (Krátký, 2015)

	termická	termicko-expanzní
pšeničná sláma 185 °C / 40 min		
dřevní štěpka 200 °C / 30 min		

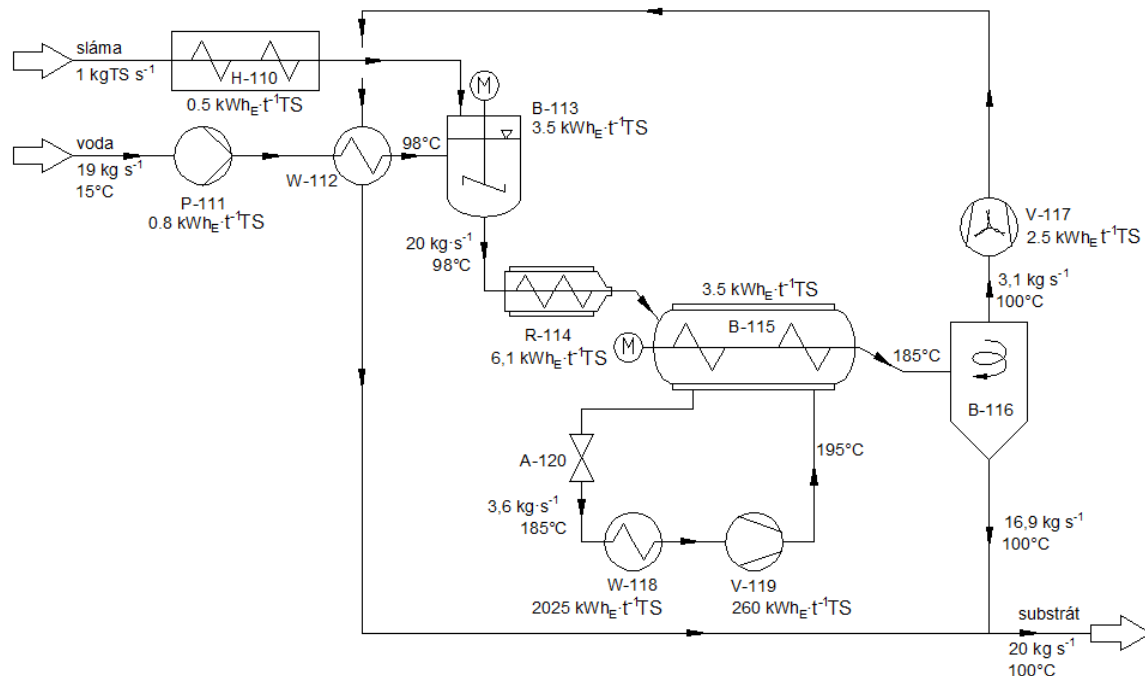
V dalším kroku byly provedeny experimenty s cílem objasnit, zda změny v lignocelulózové struktuře nejsou způsobeny pouhým hydrotermickým rozkladem, tj. rozvařením suroviny, a zda není vliv expanze vsádky na jakost hydrolyzátu zanedbatelný. Proto byly provedeny experimenty a porovnány výsledky termicko-expanzně a čistě termicky předupraveného jednoho typu vsádky při zachování totožných podmínek zpracování. První sada experimentů byla provedena s vodnou vsádkou s 5 hm. % slámy při teplotách zpracování T_P v rozmezí 170–200 °C a dobách výdrže t_R v rozmezí 0–60 min (Krátký a Jirout, 2015c). Druhá sada experimentů byla provedena s vodnou vsádkou s 10 hm. % štěpky při teplotách zpracování T_P v rozmezí 135–200 °C s jednotnou dobou výdrže t_R 30 min (Krátký, 2015). Na základě detailního rozboru vlivu termické a termicko-expanzní předúpravy na jakost tuhé a kapalné fáze hydrolyzátů bylo zjištěno, že hodnoty konverze sušiny biomasy, CHSK a pH vsádky byly pro obě metody zpracování shodné. Koncentrace kyseliny octové v hydrolyzátu z termické předúpravy byla vždy vyšší než koncentrace kyseliny octové v hydrolyzátu po termicko-expanzním zpracování. To znamená, že při expanzi vsádky dochází k jejich odpaření, sníží se tak jejich koncentrace v kapalné fázi hydrolyzátu, zvýší se pH a poklesne např. i koncentrace kyseliny octové. Proto je velmi důležité technologicky využít

kondenzát brýdových par, protože je velmi bohatý právě na tyto těkavé organické látky. Při analýzách makrostruktury tuhé fáze hydrolyzátu bylo zjištěno, že termicko-expanzně předupravená surovina vždy vykazovala vyšší míru rozvláknění vůči termicky předupraveným vzorkům, viz tab. 4. Během termického vyvážení suroviny docházelo k rozpouštění části hemicelulózy a ligninu do kapaliny, a tím docházelo k zeslabení pevnosti lignocelulózové matrice. Tato fáze je společná pro obě metody zpracování, a proto při zachování procesních parametrů bylo dosaženo stejných výsledků jakosti hydrolyzátů. Nicméně v případě termicko-expanzního zpracování následovala prudká dekomprese vsádky, která způsobila destrukci pevnostně oslabené lignocelulózové matrice a vyšší míru jejího rozvláknění. Pro reprezentativní vzorky pšeničné slámy, které byly termicky a termicko-expanzně zpracovány při teplotě 185 °C a době výdrže 40 min, byly provedeny testy výtěžnosti biometanu a to dle metodiky uvedené v kap. 2. Termickou předúpravou slámy byla zvýšena výtěžnost metanu o 33 %, v případě termicko-expanzně předupravené vsádky bylo pozorováno zvýšení výtěžnosti metanu o 34 %. Z uvedených hodnot specifických výtěžností metanu a zvýšení produkce bioplynu vůči neupravenému stavu je tedy jasné, že vliv dekomprese vsádky je z hlediska výtěžnosti bioplynu zanedbatelný.

Na základě dosažených experimentálních výsledků bylo konstatováno (Krátký, 2015), že účinnost termicko-expanzní předúpravy materiálů s lignocelulózovým základem je totožná s účinností termického zpracování. Kvůli vysokým teplotám zpracování v kombinaci s dlouhou dobou výdrže docházelo k rozpouštění polysacharidických buněčných stěn, oslabení jejich pevnosti a k vyplavení obsahu buňky do kapalné fáze hydrolyzátu. Samotná dekomprese vsádky pak způsobila pouze rozvláknění termicky narušené a pevnostně oslabené lignocelulózové matrice, vyšší konverzi suroviny do kapaliny, lepší čerpatelnost a míchatelnost substrátu. Tyto vlastnosti zaručí snížení energetické náročnosti míchání reaktorů a dosažení homogenity koncentračního a teplotního pole. Nutno však připomenout, že během termicko-expanzního zpracování dochází k ztrátám v kapalině rozpuštěných těkavých organických látek, které během dekomprese přecházejí do plynného stavu. Z tohoto důvodu je proto velmi žádoucí využít tento kondenzát buď pro následné rozředění hydrolyzátu, nebo pro jiné vhodné technologické zpracování. Do technologie biochemického zpracování surovin mohou také vstupovat suroviny typu dřevo, kosti, tj. suroviny, které jsou špatně „rozvařitelné“. A proto v případě zpracování těchto špatně hydrotermicky rozložitelných surovin je velmi výhodné využít mechanismus expanze, který zaručí jejich rozvláknění a narušení struktury. Do budoucna je proto nutné hledat možnosti využití technologie termicko-expanzní předúpravy na takové materiály, které jsou odolné vůči samotnému termickému rozkladu, nebo optimalizovat procesní podmínky pro její využití při zpracování vláknitých materiálů, tj. např. při nižších teplotách zpracování a krátkých dobách výdrže, což by zaručilo i nižší energetické nároky na samotné zpracování.

S využitím experimentálních dat a provozních zkušeností bylo navrženo proudové technologické schéma termicko-expanzní předúpravy, viz obr. 5, pro které byla provedena látková a energetická bilance předpokládající teplotu zpracování 185 °C a dobu výdrže 40 min (Krátký a Jirout, 2015a). V rámci bilance bylo uvažováno jednotkové množství vstupujícího substrátu, tj. pšeničné slámy o jednotkovém hmotnostním průtoku sušiny 1 kg s⁻¹. Sláma je při vstupu do technologie přímo dávkována dopravníkem **H-110** do míchaného zásobníku **B-113**, kde dochází k jejímu promíchání s procesní vodou a k přípravě vsádky o hmotnostní koncentraci slámy 5 % TS. Procesní voda je však před vlastním využitím ohřívána ve výměníku tepla **W-112** na teplotu 98 °C, protože díky jejímu předeřhnutí dochází k účinné hydrataci stébel a zabrání se tak jejich plování na hladině vsádky v zásobnících a hydrolyzáru. Takto připravená vsádka je z míchaného zásobníku **B-113** vedena přes extrudér s plnicí hlavou **R-114** do tlakového prostoru v hydrolyzáru **B-115**, kde je zpracována při požadované teplotě zpracování po danou dobu výdrže. Po jejím uplynutí dochází k prudké dekompresi vsádky do expanzní nádoby **B-116**, přičemž dochází ke vzniku brýdových par a hydrolyzátu kapalina–tuhý zbytek. Technologická voda je ohřívána ve výměníku tepla **W-112** kondenzací brýdových par, které vznikají při dekompresi vsádky do expandéru **B-116**. K dohřátí vsádky na požadovanou teplotu zpracování je zapotřebí externího zdroje tepla. Potřebné teplo pro dosažení teploty je proto získáváno ve výparníku **W-118**, ve kterém dochází k odpařování teplonosného média. V dalším kroku je teplotní hladina syté páry zvýšena stlačením v kompresoru **V-119**. Na základě tohoto modelového výpočtu pro reálný průmyslový provoz vyplývá, že z hlediska energetické bilance je technologie termicko-expanzní předúpravy nesoběstačný proces. Tento proces musí být dotován teplem, získávaným přeměnou elektrické energie na teplo. V modelovém výpočtu bylo stanoveno, že pro dané procesní podmínky musí být technologie dotována elektrickou energií o hodnotě 2285 kWh t⁻¹TS (výparník s kompresorem). Tím tedy zákonitě dochází ke zvýšení

spotřeby elektrické energie celé technologie kvůli nutnosti instalace výparníku s kompresí brýdových par. Nicméně tímto topným systémem je možné zajistit dostatek tepla pro dosažení jakýchkoliv teplot zpracování a zároveň i pokrýt jakékoliv výkyvy z hlediska produkce brýdových par nebo spalin. Energetickou bilanci procesu je ovšem možné podstatně zlepšit regenerací tepla výstupního proudu hydrolyzátu v komplexních technologiích.



Obr. 5 Technologie termicko-expanzní předúpravy (Krátký a Jirout, 2015a)

H-110 dopravník, P-111 čerpadlo, W-112 výměník tepla, B-113 míchaný zásobník, R-114 extrudér, B-115 hydrolyzér, B-116 expandér, V-117 ventilátor, W-118 výparník, V-119 kompresor, A-120 expanzní ventil

5 Závěr

Předúprava patří mezi klíčové kroky při zpracování odpadních materiálů termochemickými a biochemickými metodami. V příspěvku byly diskutovány principy, výhody a nevýhody jednotlivých fyzikálních, fyzikálně-chemických, chemických a biologických metod předúprav ve vztahu k jejich průmyslovému využití. Mechanická dezintegrace zpravidla představuje první krok před jakýmkoliv zpracováním odpadních materiálů. Jedná se však o jednu z energeticky nejnáročnějších operací prvotního zpracování. V současné době neexistuje energeticky nenáročná dezintegrační jednotka, která by byla schopna v kontinuálním režimu rozmělnit vlhké vláknité odpady, a proto byl představen unikátní koncept energeticky nenáročného drtiče využitelného k dezintegraci právě těchto druhů materiálů. Zároveň byl představen i nový trend v oblasti hydrotermického zpracování suroviny, tzv. termicko-expanzní předúprava. Technologie termicko-expanzní předúpravy má velký potenciál stát prvotním krokem při zpracování odpadů v biorafinériích. Zpracování suroviny touto metodou zajistí hygienizaci vsádky, vysokou konverzi organických látek do kapaliny, rozvláknění lignocelulózové matrice a tím i možnost zpracování širokého spektra obtížně rozložitelných materiálů. Separovaná celulózová vlákna a jiné cenné chemické látky mohou být využity při výrobě ekoinovativních materiálů a zbytek lze využít k biochemické konverzi na biopalivo. Díky vyšší výkupní ceně těchto ušlechtilých produktů a komplexnímu zpracování suroviny se proto předpokládá její implementace do konceptu biorafinérie.

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT č. SGS16/014.

Seznam symbolů

AFEX	technologie předúpravy suroviny expanzí čpavku
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
NLzž	organický podíl nerozpuštěných látek

[-]
[g l ⁻¹]
[g l ⁻¹]

p	tlak	[Pa]
p_A	atmosférický tlak	[Pa]
pH	kyselost nebo zásaditost kapaliny	[-]
p_P	tlak par při teplotě zpracování	[Pa]
t	čas	[s]
T	teplota vsádky	[°C]
T_0	počáteční teplota vsádky	[°C]
T_P	teplota zpracování vsádky	[°C]
t_R	doba výdrže	[s]
TS	celková sušina	[-]
Y_{BP}	průměrná výtěžnost bioplynu	[Nm ³ t ⁻¹ TS]
Y_{CH_4}	průměrná výtěžnost metanu	[Nm ³ t ⁻¹ TS]

Seznam literatury

- AIVOTEC a 3V TECH. *Macerační mlýn*. Vynálezce: F. Slabý, J. Nalezenec, L. Krátký, J. Maroušek. Přihl. 24. 7. 2013. MPT: B 02 C 4/12, Čís. Užitého vzoru: 26080. 20. 11. 2013. Úřad průmyslového vlastnictví.
- ANDRITZ, INC. High defibrization pretreatment process for mechanical refining Vynálezce: M. J. Sabourin. Přihl. 19. 11. 2007. MPT: D21B 1/12, Čís. patentu US 2008 0066877 A, 20. 3. 2008. Databáze patentů ESPACENET.
- BIOM. *Biomasa jako zdroj energie*. 2015, Dostupné z: http://biom.cz/upload/6e01d6d4c4835ec93cda508772f3bf6e/biomasa_jako_zdroj_energie.pdf
- DATTA, R. Energy requirements for lignocellulose pretreatment processes. *Process Biochemistry*. 1981, roč. 42/16, s. 16–19, ISSN 1359-5113.
- HENDRIKS, A. T. W. M. a G. ZEEMAN. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*. 2009, roč. 100, č. 1, s. 10–18. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.05.027.
- HUGHES, S.R., W.R. GIBBONS, B.R. MOSER a J.O. RICH. Sustainable multipurpose bi-orefineries for third generation biofuels and value-added co products. In Fang, Z. *Biofuels - Economy, Environment and Sustainability*. CC BY, 2013, pp. 245–267, ISBN 978-953-51-0950-1.
- KRÁTKÝ, L. a T. JIROUT. *Moderní trendy předúprav biomasy pro intenzifikaci výroby bio-paliv druhé generace*. 1. vyd. Praha: Česká technika - nakladatelství ČVUT, ČVUT v Praze, 2015a. 190 s. ISBN 978-80-01-05720-9.
- KRÁTKÝ, L. and T. JIROUT. The effect of a rapid batch decompression after hydrothermal pretreatment of wheat straw on hydrolysate quality. *Chemical Papers*. 2015c, roč. 69, č. 12, s.1563–1572. DOI:10.1515/chempap-2015-0188.
- KRÁTKÝ, L. and T. JIROUT. The effect of proces parameters during the thermal-expansionary pretreatment of wheat straw on hydrolyzate quality and biogas yield. *Renewable Energy*. 2015b, roč. 77, s. 250–258. DOI: 10.1016/j.renene.2014.12.026
- KRÁTKÝ, L. Technologie a zařízení pro intenzifikaci termo- a biochemické konverze odpadů na ušlechtilé chemické látky a biopaliva. Praha: ČVUT, 2015. *Habilitační práce*. ČVUT v Praze, Fakulta strojní, Ústav procesní a zpracovatelské techniky.
- KURIAN, J.K., G.R. NAIR, A. HUSSAIN a G.S.V. RAGHAVAN. Feedstocks, logistics and pretreatment processes for sustainable lignocellulosic biorefineries: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, roč. 25, s. 205–219. DOI: 10.1016/j.rser.2013.04.019
- NAIK, S.N., V.V. GOUD, P.K. ROUT a A.K. DALAI. Production of first and second gene-ration biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14, s. 578–597. DOI: 10.1016/j.rser.2009.10.003.
- POHOŘELÝ, M., M. JEREMIÁŠ, P. KAMENÍKOVÁ, S. SKOBLIA, K. SVOBODA a M. PUNČOCHÁŘ. Zplyňování biomasy. *Chemické Listy*, 2012, roč. 106, s. 264–274. ISSN 0009-2770.

- SILVA, A., H. INOUE, T. ENDO, S. YANO and E.P.S. BON. Milling pretreatment of sugarcane bagasse and straw for enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation. *Bioresource Technology*. 2010, roč. 101, č. 19, s. 7402–7409. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.05.008.
- SUN, Y. and J. CHENG. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*. 2002, roč. 83, č. 1, s. 1–11. DOI: 10.1016/S0960 524(01)00212-7.
- WYMAN, Ch. E. *Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals*. Singapore: Markono Print Media, 2013. ISBN 978-0-47097-202-1.
- ZÁMOSTNÝ, P. a L. KURC. Vliv podmínek a složení suroviny na pyrolýzu dřevní hmoty. *Chemické Listy*. 2011, roč. 105, s. 458–466, ISSN 0009-2770.