

VLIV PROCESU ÚPRAVY VZORKŮ NA ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI BIOPALIV

Hana Lisá^a, Martin Lisý^a, Patrik Elbl^a, Marek Baláš^a, Tereza Zlevorová^a, Miloš Matuš^b

^aEnergetický ústav, Fakulta strojního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně, Technická 2896/2, 616 69, Brno,

^bÚstav výrobních systémů, environmentální techniky a managementu kvality, Strojnická fakulta, Slovenská technická univerzita v Bratislavě, Namestie slobody 17, 812 31 Bratislava

lisa@fme.vutbr.cz

U nedřevní biomasy využívané ve spalovacích procesech jsou sledovány charakteristické vlastnosti, jako např. obsah vody, prchavé hořlaviny a popeloviny. Většina vzorků nedřevní biomasy je značně nehomogenní a rozměrná na to, aby mohla být analyzována v původním stavu, a tudíž je potřeba ji upravit. Velkým problémem, který je v článku popisován, je změna těchto vlastností při předúpravě vzorku před vlastní analýzou. V dané publikaci byl sledován vliv procesu mletí na rotorovém mlýnu na obsah vody, prchavé hořlaviny a popeloviny ve vzorcích nedřevní biomasy. Byly analyzovány vzorky lnu, katránu, amarantu a žita. U všech vzorků byl během mletí prokázán úbytek vlhkosti ze vzorku a v případě olejnatého materiálu také značný úbytek prchavé hořlaviny. Z provedených analýz vyplývá, že námi používaný druh mlýna je vhodné používat při úpravě vzorků před analýzou pro většinu materiálů. Pouze v případě olejin je vhodné zvolit jinou metodu zmenšení částic a homogenizace.

Klíčová slova: biopaliva, mletí, vlhkost, prchavá hořlavina, popelovina

Došlo 03. 12. 2021 přijato 18. 12. 2021

1. Úvod

Biomasa, která je využívána pro spalovací procesy, je posuzována dle charakteristických vlastností, jako jsou výhřevnost, vlhkost, obsah popela či prchavé hořlaviny. Tyto vlastnosti se mohou měnit jak během skladování, tak vlivem úprav biomasy na velikost vhodnou pro spalování. Aby mohly být charakteristické vlastnosti určeny, je třeba vhodně odebrat zkušební podíl a tento převést na analytický vzorek, který je následně analyzován příslušnými metodami. Biomasa se často analyzuje ve své původní formě, např. dřevní štěpka, zrní, obilná sláma, plevy, zbytky rostlin, semena atd., nebo již upravená ve formě pelet či briket [1]. Původní forma bývá často tvarově a složením nehomogenní a tudíž je třeba z ní vytvořit vzorky vhodné k analýze.

Analýze vzorku předchází jeho redukce na zkušební podíl, která závisí na druhu biopaliva a homogenitě vzorku. Zkoumaný vzorek obvykle bývá mnohem menší než původní, ale musí být zachováno dostatečné množství pro danou zkoušku. Minimální hmotnost závisí na horním nominálním rozměru materiálu a je uvedena v normě ČSN EN ISO 14780 [2].

Při procesech úpravy vzorku může docházet k dějům, jež mohou zásadně ovlivnit výsledky analýz. Proto je u přípravy důležité, aby byl odebraný vzorek homogenní a zachoval původní složení a nezměnil jej ani v průběhu přípravy. Můžeme rozlišit dva druhy přípravy – dělení vzorku, kdy zachováme velikost částic, a redukci, např. drcení a mletí.

Velkým problémem při odběru a úpravě vzorku je změna vlhkosti. Abychom jí předešli, je vhodné využít metody popsané v normě ČSN EN ISO 14780 [2]. Jsou zde představeny metody, které se zdají zřejmé, jako použití sekery, drtiče či pily, ale také použití střížných

mlýnů, rotačních, příhradových děličů, nebo kvartace pro sypké materiály.

Při každém kroku odběru vzorku je třeba dbát na jeho homogenizaci, aby odebraný vzorek reprezentoval zkoumaný materiál jako celek. Toto se zajišťuje jednak promícháním, jednak některou z dělicích metod [1]. Pracujeme-li s materiálem o vyšší vlhkosti, musíme jej předsušit. Vzorky se buďto nechávají v laboratoři prochnout volně rozložené na podložce po dobu cca 24 hodin, nebo se suší v sušárně při teplotě do 40 °C [2]. Pokud k analýze potřebujeme vzorek o jemnějších částicích, je třeba využít redukčních metod, jako jsou drcení či mletí. Zda má vzorek částice odpovídající velikosti, zjišťujeme jeho přesítováním vhodným sítem, kdy dochází k rozdělení na hrubou a jemnou složku vzorku [2].

Při mletí ve vzorku dochází nejen ke zmenšení částic, ale i díky rotacím k homogenizaci. Mlýny mohou využívat nože, hrubé ozubené disky, soustavu prstenců, kuliček, případně i vibrace. Podle mechanismu rozlišujeme více druhů mlýnů, podstata mletí však zůstává stejná. Volba mlýnu záleží na zkoumaném materiálu, jeho tvrdosti, na tom, jak jemný vzorek chceme získat, nebo jak kvalitní má být. Ovšem při špatné volbě mlýna či nevhodným nastavením, jako je např. dlouhá doba zdržení vzorku v mlýnu, může docházet ke změně vlastností mletého materiálu. Pro laboratorní mletí vzorků jsou nejčastěji využívány čtyři typy mlýnů, a to mlýn diskový, vibrační diskový, planetový a rotorový. Pro středně tvrdé a křehké materiály je s výhodou používán diskový mlýn. Obvykle je složen ze dvou hrubých (příp. ozubených) disků, kde jeden je statický a druhý dynamický. Tlakem mezi disky je pak drcen materiál na výslednou velikost, která je dána mezerou mezi disky. Podle konstrukce mohou být disky uloženy vodorovně na sobě, nebo postaveny svisle proti sobě. V druhém případě se liší pouze

tím, že materiál sypeme do svislé násypky, která jej přivádí do středu stacionárního disku, princip drcení pak zůstává stejný [3]. Výhodou těchto mlýnů je právě krátká doba zdržení materiálu. Tyto mlýny lze využít např. pro přípravu vzorků pro spektrální analýzu [4]. Variantou diskového mlýnu je pak mlýn vibrační, kde mlecí sada, která obsahuje vnější nádobu, prsteneček a jádro, je postavena na vibrující desce. Rotacími a horizontálními vibracemi je způsobeno, že odstředivá síla působící na jádro a prsteneček zvýší tlak, kterým je drcen materiál mezi nimi. U tohoto typu mlýnů už není tak důležitá rychlost nebo výkon motoru, který systém pohání, ale přenos sil mezi jednotlivými částmi. Výhodou vibračních mlýnů je extrémně rychlé mletí vzorků a možnost použití i pro tvrdší materiály než obyčejný diskový mlýn [5, 6]. Tyto mlýny jsou také velmi vhodné pro mletí vláknitého materiálu, který je jinak obtížně melitelný [7].

Dalším druhem mlýna často využívaného v laboratořích je mlýn planetový. Jeho základem je miska obsahující sadu kuliček, a přístroj, ve kterém dochází k její rotaci. Mletí je pak založeno na složeném pohybu dvou rotací, misky rotující kolem středu přístroje jedním směrem a kolem vlastní osy směrem opačným. Důsledkem tohoto složeného pohybu dochází ke vzniku Coriolisova zrychlení, které spolu s odstředivými zrychleními zvýší rychlost kuliček uvnitř misky. Nárazy kuliček o sebe a o stěnu misky je drcen materiál velmi efektivně a rychle. Kromě rychlosti je velkou výhodou také mletí až do nano rozměrů [8, 9].

Poslední z vybraných typů laboratorních mlýnů je mlýn rotorový. U tohoto typu mlýna je materiál sypán svislou násypkou přímo do středu mlýna a rotorem o vysoké rychlosti sekán a drcen. Jemné částice propadávají přes kruhové síto okolo rotoru do spodní nádoby, případně do sběrného sáčku, kde jsou proudem vzduchu ochlazovány. Velikost výsledného materiálu je pak dána velikostí ok síta, která mohou mít různý tvar (lichoběžníkový nebo kruhový). Mlýn je také někdy napojen na vibrační podavač, který umožňuje postupné doplňování materiálu do násypky [10]. Mlýn také může případně být napojen na cyklon pro usnadnění získávání vzorku a jeho případné chlazení v celém procesu mletí. V tomto nastavení je však riziko úletu nejmenších částic, a tudíž velikostního rozložení vzorku. Vlastní tělo rotoru v mlýnu je tvořeno standardně dvanácti, ale také osmi nebo dvaceti čtyřmi zuby uspořádanými do kruhu. Počet zubů je závislý na původní velikosti částic mletého materiálu. Osmizubý rotor je používán pro materiál o částicích <25 mm, ale také k předmletí hrubého vzorku, dvanáctizubý pro částice <15 mm a dvaceti čtyřzubý pro částice menší jak 5 mm. Vlastní proces mletí v různých typech mlýnů je pak ovlivněn více faktory, jako je rychlost, chlazení, mletý materiál, či velikost ok použitého síta. Vyšší rychlosti pravděpodobně mohou způsobit zvýšení teploty uvnitř mlýna, ale také zkrátit čas mletí. Důležitost chlazení vzorků během procesu mletí se neprojevuje jenom na pravděpodobné změně vlastností vzorku, ale také zvyšuje životnost mlýna a kvalitu mletí. Velikost ok pak ovlivňuje nejen velikost výsledných částic, ale také délku

mletí (jemnější mletí je pomalejší). Tento typ mlýnu by měl být ideální i pro materiály citlivější na teplotu a často se používá pro měkké až středně tvrdé materiály [10, 11].

Velký vliv má proces odběru a úpravy vzorku na již zmiňovanou vlhkost paliva [12]. Různé druhy materiálů mají odlišnou strukturu a variabilní schopnost zadržovat vodu. Biomasa se považuje obecně za materiál velmi hygroskopický. Obsah vody se tedy může pohybovat v širokém intervalu 10–70 % [13]. Obsah vody v biopalivech je pak proměnný v závislosti na okolním prostředí, teplotě a vlhkosti vzduchu. S poklesem podílu vody v palivu se proporcionalně zvyšuje mimo jiné také podíl hořlaviny v celkovém objemu paliva a s tím také hodnota výhřevnosti paliva. Zároveň velké množství vody obsažené v palivu může způsobit problémy s kondenzací spalin a nízkoteplotní korozí při poklesu teploty spalin pod teplotu rosného bodu spalin. Vlhkost v biopalivech ovlivňuje voda chemicky vázaná, vázaná (hygroskopická) a voda volná (kapilární), z nichž největší význam má voda vázaná [14].

Existuje více metod pro určení vlhkosti paliva, které se dělí na přímé a nepřímé. Přímé jsou založeny na oddělení vody a pevné fáze. Řeč je o metodě gravimetrické a destilační. Nepřímé pak k určení využívají odezvu chemických reakcí, pohlcení magnetických rezonancí, rentgenových záření a měření dalších vlastností jako je elektrický odpor [14, 15]. V praxi se pro snadnou dostupnost nejvíce využívají metody přímé gravimetrické. Velmi často je využívána metoda sušení v sušárně dle norem ČSN EN ISO 18 134 -1 až 3 [16, 17, 18], při kterých je materiál sušen na cílovou teplotu 105 °C do konstantní hmotnosti. Výhodou této metody je možnost velkých navážek vzorků, ale její podstatnou nevýhodou je dlouhá doba trvání analýzy. Oproti tomu je často také využíváno tzv. sušících analyzátorů. Tyto analyzátoři jsou určeny spíše pro přibližné stanovení vlhkosti, protože na jejich vázící misku je možné umístit pouze malé množství vzorku. Z tohoto důvodu, často kvůli obtížnému homogenizování některých vzorků, vykazuje daná metoda významnou chybu měření. Její podstatnou výhodou je však, oproti stanovení vlhkosti metodou v sušárně, časová nenáročnost. V některých případech je také ještě využívána metoda destilační. Tato metoda je však náročná na vybavení a vyžaduje odbornou manipulaci s rozpouštědly a destilační aparaturou. Tato metoda naráží u biopaliv na fakt, že hemicelulóza patří k základním složkám struktury biomasy je extrahovatelná do polárních i nepolárních rozpouštědel [19]. Jelikož xylen je nepolární rozpouštědlo, v průběhu destilace se do něj může hemicelulóza částečně extrahovat. V xylenu se také částečně rozpouštějí třísloviny. To způsobuje zákal vrstvy xylenu a usazování částic na dně destilační předlohy, tvorbu pěny či zákalu, což zhoršuje odečet výsledků a zkrsluje výsledky měření [19].

Dalším sledovaným parametrem biopaliv je stanovení obsahu popela. Tato metoda spočívá ve vyžhání vzorku paliva v peci při teplotě 550 °C do konstantní hmotnosti. Popel spolu s hořlavinou a vodou jsou hlavními složkami paliv. Hořlavina je pak hlavním zdrojem

energie, kdežto popel pak zůstává ve spalovacích zařízeních. Chemické složení popele pak výrazně závisí na typu rostliny, ale také na půdě, ze které biomasa pochází. Může být ovlivněno ovzduším (nachytání prachu), druhem hnojiva, ale i obsahem vody. Díky metodě pro stanovení obsahu popela, uvedené v normě ČSN EN ISO 18122 [20], může být určeno množství popela, a tím zajištěna správná volba paliva pro dané zařízení z hlediska snazšího odstraňování, ochrana zařízení proti korozi, zamezení spékání a další [21, 22, 15].

Pro biopaliva je také typický vysoký obsah prchavé hořlaviny. Pohybuje se v rozmezí 70 % (sláma) až 80 % (tvrdé druhy dřeva) [15], Proto se její hodnota často využívá k charakterizaci daných vzorků biomasy. Při hoření biopaliv nejprve dochází k úbytku vody, tedy vysušení. Poté se začíná uvolňovat hořlavé plyny, které jsou nazývané prchavou hořlavinou. Hořlavina se vedle prchavé (plynné) formy vyskytuje také ve formě neprchavé, ta zůstává v tuhém stavu. Snadno spálená prchavá hořlavina uvolňuje velké množství tepla, které dopomáhá k hoření neprchavé hořlaviny, k čemuž dochází na povrchu paliva. V ideálním případě se kompletně spálí obě složky hořlaviny a uvolní se maximální množství energie. Ke spálení neprchavé hořlaviny ale dochází při vysokých teplotách, proto se může stát, že zůstane částečně nevyužita [23, 24]. Metoda pro určení podílu prchavé hořlaviny v tuhých biopalivech je normalizovaná podle ČSN EN ISO 18 123 [25]. Tato metoda spočívá v žhání vzorku v uzavřeném kelímku při teplotě 900 °C po dobu 7 minut. U tohoto stanovení je velmi důležité nezanedbat dobré uzavření kelímku. Pokud jsou mezi víčkem a kelímkem netěsnosti, dochází ke kontaktu se vzduchem a k úniku a vyhoření prchavé hořlaviny, která umožní snadné zapálení i neprchavé složky vzorku.

V neposlední řadě má na analýzu vliv také uskladnění upraveného vzorku v případě, že nebude ihned analyzován. Z tohoto důvodu je vhodné vzorky skladovat v uzavíratelných nádobách v suchém a optimálně chladném prostředí, aby nedocházelo k úniku vlhkosti [2].

2. Experimentální část

Jak bylo uvedeno výše, pro stanovení některých základních palivových charakteristik paliv z biomasy je třeba vzorky nejprve upravit formou mletí na jemnější frakce. Cílem provedených měření bylo definovat a popsat, jakým způsobem mohou nevhodně nastavené mlecí podmínky ovlivnit výsledné hodnoty měřených veličin, jako je například vlhkost paliva nebo obsah prchavé hořlaviny v palivu. V rámci těchto měření se řešitelé zaměřili na paliva ze skupiny nedřevní biomasy, vhodných nejen pro spalování, ale také pro další zpracování na kapalná biopaliva.

2.1. Zkoumaný materiál

V rámci publikace byly zkoumány různé druhy materiálů. Materiály byly voleny tak, aby zastupovaly rozdílné typy a skupiny nedřevních biopaliv. Prvním analy-

zovaným materiálem byl katrán etiopský (*Crambe abyssinica*) ve formě semen. Jedná se o původem severoafrickou olejinu s obsahem oleje v semenech až 35 %. [26] Druhým zkoumaným materiálem byla rostlina a plevy lnu setého (*Linum usitatissimum*) po sklizni semen. Tento olejnatý odpad je hojně využíván jako energetická plodina pro přímé spalování, případně pro tvorbu topných pelet [27, 28]. Třetí zkoumaný materiál byla rostlina laskavec ocasatý (*Amaranthus caudatus*), jakožto možný odpad po sklizni amarantových semen hojně používaných v potravinářském průmyslu. Amarant je významný svým vysokým obsahem škrobu a minerálů, tudíž může být také využíván jako vhodné krmivo. Nicméně má také příznivé energetické vlastnosti, jako dobrou výhřevnost a relativně vyšší charakteristické teploty popelovin [29, 30, 31]. Posledním materiálem zkoumaným v rámci tohoto experimentu bylo zrno žita lesního (*Secale sylvestre*), jakožto starého kultivaru hojně využívaného v lesnictví, který se vyznačuje pevným kompaktním zrnem s nízkým obsahem lepku [32, 33]. Katrán, len a žito byly získány z Výzkumného ústavu pícninářského v Troubsku, amarant potom z Ústavu experimentální botaniky AV v Holicích. Veškeré vzorky byly před provedením analýz důkladně zhomogenizovány a kvartací byl vytvořen laboratorní vzorek, který byl následně použit pro mletí a navazující stanovení obsahu vody, popela a prchavé hořlaviny.



Obr. 1 Zkoumané materiály, v pořadí zleva doprava a shora dolů: len setý, amarant, žito lesní, katrán etiopský
Fig. 1 Analyzed materials from left to right and from top to bottom: flax, amaranth, forest rye, Crambe abyssinica

2.2. Přístroje a pomůcky

Při mletí vzorků byl využíván rotorový mlýn Pulverisette 14 classic line fy Fritsch s 12zubým nerezovým rotorem s nerezovými kruhovými síty s lichoběžníkovými otvory o velikosti 2 mm, 1,5 mm a 0,5 mm. Namletý vzorek byl zachytáván do nerezové sběrné misky. Dále byly využívány čtyřmístné analytické váhy Ohaus EP 114 Explorer Pro, laboratorní sušárna Venticell 111

komfort (BMT Medical Technology) pro stanovení obsahu vody, muflová žihací pec LAC 15/12 s programovatelným regulátorem HtIndustry (LAC) z rozsahem teplot do 1150 °C pro stanovení obsahu popelovin a muflová žihací pec LM 312.11 (MLW Elektro) z rozsahem teplot do 1200 °C pro stanovení obsahu prchavé hořlaviny ve vybraných vzorcích biopaliv.

2.3. Analytické metody

Stanovení obsahu vody ve vzorku:

Určení celkové vlhkosti paliva bylo provedeno metodou korespondující s normou ČSN EN ISO 18134-3 [18], která je standardně využívána pro stanovení vlhkosti v malém množství již upraveného analytického vzorku. Vzorky byly navažovány na čtyřmístných analytických vahách do předem vysušených porcelánových kelímků s víčkem. Vzorky byly sušeny v otevřeném kelímku spolu s víčkem v sušárně při teplotě 105 °C po dobu 20 hodin. Víčka byla využívána před a po sušení pouze při transportu a vážení vzorků, aby nedocházelo ke změně vlhkosti materiálu. Po vysušení byly vzorky v uzavřených kelímcích umístěny do exsikátoru a po zchlazení byly váženy s přesností na 0,1 mg.

Obsah vody byl pak vypočten dle rovnice (1)

$$W = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} * 100 \quad (1),$$

kde W je obsah vody ve vzorku (%), m_1 je hmotnost prázdného kelímku s víčkem (g), m_2 je hmotnost kelímku s víčkem se vzorkem před sušením (g) a m_3 je hmotnost kelímku s víčkem se vzorkem po sušení (g).

Stanovení obsahu popela ve vzorku:

Pro stanovení obsahu popela tuhých biopaliv byl použit postup vycházející z normy ČSN EN ISO 18 122 [20], kdy byl vzorek žihán v peci v žihacích kelímcích při 550 °C do dosažení konstantní hmotnosti vzorku. Vzorek byl vychlazen v exsikátoru na laboratorní teplotu a poté zvážen. Výsledek byl posléze vyčíslen v procentech jak pro původní, tak pro bezvodý vzorek dle následujících vzorců:

Stanovení obsahu popela v původním vzorku:

$$A_r = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} * 100 \quad (2),$$

kde A_r je obsah popela v původním vzorku (%), m_1 je hmotnost prázdné misky (g), m_2 je hmotnost misky se zkušebním podílem (g) a m_3 je hmotnost vyžíhané misky s popelem (g)

Stanovení obsahu popela v bezvodém vzorku:

$$A_d = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} * 100 * \frac{100}{100 - W} \quad (3),$$

kde A_d je obsah popela v bezvodém vzorku (%), m_1 je hmotnost prázdné misky (g), m_2 je hmotnost misky se zkušebním podílem (g), m_3 je hmotnost vyžíhané misky s popelem (g) a W je obsah vody ve vzorku (%).

Stanovení obsahu prchavé hořlaviny ve vzorku:

Stanovení obsahu prchavé hořlaviny tuhých biopaliv bylo provedeno gravimetricky, kdy byl vzorek biopaliva žihán při 900 °C po dobu 7 min ± 10 s v peci v porcelánových kelímcích s víčkem. Vzorek byl ochlazen na laboratorní teplotu a posléze zvážen [25]. Výsledné hmotnostní procento prchavé hořlaviny ve vzorku bylo vypočteno podle následujících vzorců:

Stanovení obsahu prchavé hořlaviny v původním vzorku:

$$V_r = \left[\frac{100 * (m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} - W \right] \quad (4),$$

kde V_r je obsah prchavé hořlaviny v původním vzorku (%), m_1 je hmotnost prázdného kelímku a víčka (g), m_2 je hmotnost kelímku se zkušebním vzorkem a víčka před zahříváním (g), m_3 je hmotnost kelímku se zkušebním vzorkem a víčka po zahřívání (g) a W je obsah vody ve vzorku (%).

Stanovení obsahu prchavé hořlaviny v bezvodém vzorku:

$$V_d = \left[\frac{100 * (m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} - W \right] * \left(\frac{100}{100 - W} \right) \quad (5),$$

kde V_v je obsah prchavé hořlaviny v bezvodém vzorku (%), m_1 je hmotnost prázdného kelímku a víčka (g), m_2 je hmotnost kelímku se zkušebním vzorkem a víčka před zahříváním (g), m_3 je hmotnost kelímku se zkušebním vzorkem a víčka po zahřívání (g) a W je obsah vody ve vzorku (%).

Všechny analýzy byly provedeny nejméně ve třech stanoveních, ze kterých byla vypočtena průměrná hodnota dané veličiny a její směrodatná odchylka. Výpočty byly prováděny v programu Microsoft Excel 2016.

3. Výsledky a diskuse

U vzorků zkoumaných biopaliv byla sledována změna vybraných vlastností v závislosti na zvolené velikosti síta. Pro možnost porovnání naměřených a vypočtených výsledků byly zvoleny konstantní otáčky mlýna 6000 ot.min⁻¹ a konstantní doba mletí 4 min, protože při vyšších otáčkách bylo pozorováno časté připékání vzorku a doba 4 min byla dostatečná na namletí celého potřebného objemu vzorku. Vzorek byl vsypán násypkou na krytu mlýna do středu rotoru a jeho otáčením a protlačováním vzorku přes síto byl vzorek pomlet na požadovanou velikost. Následně byl ze sběrné misky přenesen do skladovací nádoby uzavřené dobře těsnícím víčkem, kde byl uchován do provedení stanovení vlhkosti, popela a prchavé hořlaviny.

V první fázi byl mlet vzorek semena katránu etiopského, viz obr. 1. Ketrán etiopský má malá kulovitá semena, která by měla být optimálního tvaru a velikosti pro mletí přes síta v rotorovém mlýnu. Jak již bylo zmíněno, ketrán je olejnatá rostlina s vysokým obsahem nenasycené kyseliny erukové, která by měla být odolná

vůči vysokým teplotám [26]. Přesto bylo během mletí pozorovatelné připékání vzorku na nožích rotoru doprovázené mírným kouřem. Na nožích rotoru a sítu se také tvořila mazlavá hmota, která negativně ovlivňovala kvalitu mletí vzorku, viz obr. 2.



Obr. 2 Změna charakteru vzorku katránu během mletí (síto 1,5 mm a 0,5 mm)

Fig. 2 Change of Crambe sample during grinding (sieve 1,5 mm and 0,5 mm)

Jak je patrné z tab. 1, oproti původnímu vzorku katránu je pozorovatelná výrazná ztráta vlhkosti vzorku. Čím menší velikosti ok síta byly použity, tím větší ztráta vody byla analyzována. Tato ztráta vlhkosti pravděpodobně mohla způsobit mírný kouř vycházející z mlýna během procesu mletí. Jak je však pozorovatelné z hodnot prchavé hořlaviny v bezvodém vzorku, dochází pouze k jejímu zanedbatelnému úniku, a to bez viditelné závislosti na použití ok síta. Tyto změny jsou tak nevýznamné, že je možné je spíše přičítat chybě měření než vlastnmu procesu mletí. Podíl obsahu prchavé hořlaviny v původním vzorku, který je závislý na podílu obsahu vody, se tudíž s klesající vlhkostí mírně zvyšoval. Z tab. 1 je patrné, že při mletí tohoto typu materiálu v rotorovém mlýnu docházelo pouze ke ztrátě vlhkosti materiálu.

Tab. 1 Výsledky měření katránu

Tab. 1 Results of Crambe measurements

Mletí	\bar{W} [%]	\bar{A}_r [%]	\bar{A}_d [%]	\bar{V}_r [%]	\bar{V}_d [%]
původní	6,4	4,6	4,9	77,8	83,1
katrán	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
síto	5,0	4,5	4,7	78,5	82,6
2,0 mm	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
síto	3,1	4,6	4,7	80,1	82,7
1,5 mm	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
síto	1,1	5,0	5,1	82,3	83,1
0,5 mm	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Pozn.: Tabulka obsahuje vždy naměřenou hodnotu (horní hodnota) a hodnotu směrodatné odchylky (dolní hodnota)

Note: The table always contains the measured value (upper value) and the standard deviation value (lower value)

V důsledku toho, že byl zaznamenán pouze minimální únik prchavé hořlaviny, byla také velmi málo ovlivněna hodnota popeloviny v bezvodém stavu. Změna je pozorovatelná spíše v případě stanovení popeloviny v původním stavu, kdy se na její rostoucí hodnotě projevoval pokles vlhkosti vzorku zapříčiněný jeho mírným zahřátím procesu mletí a také v neposlední řadě možností snazšího uvolnění díky rozbití struktury analyzovaného materiálu.

Další sledovanou komoditou byl stonek amarantu. Tato rostlina je cca z 43 % tvořena polysacharidy, hrubá vláknina tvoří cca 15 % podílu rostliny. V semenech je pak podíl hrubé vlákniny nižší, pouze 6 %, naopak podíl sacharidů je až 62 %. Olej a potravinová vláknina je obsažena pouze v semenech. [34] Mletí tohoto materiálu je problematické z důvodu velké nehomogenity vzorku a díky velké velikostní rozmanitosti vzorku. Problémy také činila velká ohebnost této rostliny, jejíž části se často namotávaly na zuby rotoru. U tohoto vzorku nebyl pozorován tak výrazný únik dýmu z rotorové části mlýna. Docházelo zde však k výraznějšímu poklesu vlhkosti a to z 17,3 % na 10,6 %. U tohoto vzorku je už také pozorovatelná změna prchavé hořlaviny v bezvodém stavu ze 79 % na 77 %, viz tab. 2.

Tab. 2 Výsledky měření amarantu

Tab. 2 Results of amaranth measurements

Mletí	\bar{W} [%]	\bar{A}_r [%]	\bar{A}_d [%]	\bar{V}_r [%]	\bar{V}_d [%]
původní	17,3	8,7	10,5	65,3	79,0
amarant	0,1	0,3	0,5	0,3	0,5
síto	12,4	7,7	8,8	67,5	77,1
2,0 mm	0,0	0,1	0,1	0,4	0,5
síto	13,1	7,2	8,3	68,1	78,4
1,5 mm	0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,1
síto	10,6	7,2	8,1	69,2	77,4
0,5 mm	0,1	<0,1	<0,1	0,2	0,1

Pozn.: Tabulka obsahuje vždy naměřenou hodnotu (horní hodnota) a hodnotu směrodatné odchylky (dolní hodnota)

Note: The table always contains the measured value (upper value) and the standard deviation value (lower value)

Vzorek žita lesního svým charakterem zcela spadá mezi obiloviny. Oproti olejninám je zrno žita z velké části tvořeno škrobem, čímž se spíše složením blíží již zmíněnému amarantu. Na rozdíl od této komodity je vzorek žita snadno melitelný na velmi homogenní materiál. Jak je pozorovatelné z výsledků, dochází při mletí daného materiálu pouze k velmi nízkému zahřívání vzorku, což je patrné ze zaznamenaného úniku vlhkosti v tab. 3, která poklesla z 10,1 % na 6,6 %. Zároveň ale nedocházelo k téměř žádnému snížení obsahu prchavé hořlaviny, jak je možno pozorovat z uvedených hodnot pro bezvodý stav materiálu. Díky tomuto faktu se pak následně ani neměnil obsah popela v různých mletých vzorcích. Pro daný typ materiálu se rotorový mlýn jeví jako velmi vhodný způsob úpravy vzorku.

Tab. 3 Výsledky měření žita**Tab. 3** Results of Rye measurements

Mletí	\bar{W} [%]	\bar{A}_r [%]	\bar{A}_d [%]	\bar{V}_r [%]	\bar{V}_d [%]
původní	10,1	2,0	2,2	73,1	81,3
žito	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	0,2
síto	9,9	2,0	2,2	73,6	81,7
2,0 mm	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
síto	9,4	2,0	2,2	74,3	82,0
1,5 mm	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
síto	6,6	2,0	2,1	76,4	81,8
0,5 mm	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Pozn.: Tabulka obsahuje vždy naměřenou hodnotu (horní hodnota) a hodnotu směrodatné odchylky (dolní hodnota)

Note: The table always contains the measured value (upper value) and the standard deviation value (lower value)

Rostlina lnu se řadí mezi typické olejninu, z čehož vyplývá, že obsahuje velké množství nenasycených mastných kyselin [35]. Tento vzorek byl především odpadem po sklizni lněného semínka, tudíž se jednalo o nalámané stonky, listy a tobočky se zbytky semen. Z charakteru vzorku vyplývá, že bylo velmi obtížné vytvořit homogenní zkušební podíl. Navíc se jednalo o materiál o velmi nízké sypané hmotnosti a jakákoli manipulace s tímto vzorkem přinášela značné obtíže. Z tohoto důvodu, na rozdíl od předchozích vzorků, bylo pro každý rozbor prováděno 6–7 paralelních stanovení. Při vlastním mletí z rotoru mlýna unikalo velké množství vlhkosti, což spolu s velkým obsahem oleje v rostlině způsobovalo nalepování vzorku na zuby rotoru a docházelo k nerovnoměrnému mletí vzorku. Jak je patrné z tab. 4, obsah vody klesal spolu s klesající velikostí ok mlecího síta, a to z 9,0 % na 3,5 %. Zároveň u tohoto druhu materiálu docházelo také k poklesu prchavé hořlaviny. Lze říci, že hodnota prchavé hořlaviny v sušině poklesla vždy, bez ohledu na druh použitého mlecího síta, a to z 69 na cca 60 %. Pouze u síta s velikostí o 2 mm je pozorovatelný ještě větší pokles, a to na 57,8 %.

Tab. 4 Výsledky měření lnu**Tab. 4** Results of flax measurements

Mletí	\bar{W} [%]	\bar{A}_r [%]	\bar{A}_d [%]	\bar{V}_r [%]	\bar{V}_d [%]
původní	9,0	17,8	19,6	63,3	69,6
len	<0,1	<0,1	0,1	0,3	0,3
síto	5,7	33,2	35,2	54,5	57,8
2,0 mm	<0,1	0,2	0,2	0,3	0,3
síto	5,5	28,6	30,3	56,8	60,1
1,5 mm	<0,1	0,5	0,5	0,2	<0,1
síto	3,5	29,3	30,4	57,5	59,6
0,5 mm	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Pozn.: Tabulka obsahuje vždy naměřenou hodnotu (horní hodnota) a hodnotu směrodatné odchylky (dolní hodnota)

Note: The table always contains the measured value (upper value) and the standard deviation value (lower value)

Zaznamenaný pokles prchavé hořlaviny lze vysvětlit uvolněním prchavých složek z paliva v důsledku zahřátí rotoru mlýna, které bylo způsobeno obtížným mletím díky vyššímu podílu ligninu a tříslovin [36], a nalepováním vzorku uvnitř mlýna zapříčiněným obsahem oleje ve vzorku. V důsledku poklesu hodnoty vlhkosti a prchavé hořlaviny docházelo tudíž k odpovídající změně obsahu popeloviny ve vzorku. Vzhledem k naměřeným hodnotám vlhkosti a prchavé hořlaviny pro původní vzorek a mleté vzorky je patrné, že pro úpravu daného typu materiálu před vlastní analýzou je rotorový mlýn nevhodný a je třeba zvolit jinou metodu zmenšování částic a homogenizace vzorku.

4. Závěr

V současné době roste zájem o využívání biopaliv. Využití je závislé na jejich vlastnostech, které mohou být ovlivňovány více faktory, jako je například prostředí, ze kterého pochází, mechanická a chemická úprava, nebo například homogenita. Pokud chceme biopaliva využívat, pak je třeba určit jejich charakteristické vlastnosti takovým způsobem, aby co nejpřesněji charakterizovaly původní vzorek. Pro laboratorní analýzu je však potřeba původní vzorek upravit často mletím, drcením, sekáním či jinou mechanickou úpravou. V této práci byl zkoumán vliv mletí na změnu charakteristických vlastností vzorku, jako jsou vlhkost, obsah popela a obsah prchavé hořlaviny. Mletí bylo prováděno v rotorovém mlýnu Pulverisette 14 classic line fy Fritsch s 12zubým nerezovým rotorem s nerezovými kruhovými síty s lichoběžníkovými otvory o velikosti 2 mm, 1,5 mm a 0,5 mm. Namletý vzorek byl zachytáván do nerezové sběrné misky a posléze analyzován. Zkoumány byly čtyři materiály: Katrán etiopský – semena, Žito lesní – zrno, Len setý – odpad po sklizni semen a rostlina Laskavce ocasatého (Amarant). Zkoumané materiály se po vizuální stránce chovaly víceméně odpovídajícím způsobem dle rozdělení na olejninu a zrna a bylo tedy možné předpokládat průběh mletí. U olejnin, jako je katrán nebo len, docházelo k viditelnému odpařování vody, která kondenzovala na kraji trychtýře, jenž vedl do středu mlýna. Naopak u mletí amarantu či žita zůstávala násypka do mlýna suchá, pouze docházelo k úniku prachových částic. U olejnin nastával problém s rychlým a častým připékáním vzorku v rotoru a na sítu, kdežto mletí žita jako vzorku s velkým obsahem škrobů bylo v tomto ohledu bez problémové. Při mletí amarantu k připékání nedocházelo, ale problém zde představovaly delší pružné části, které se namotávaly na rotor. Pro všechny zkoumané materiály platilo, že při mletí docházelo ke ztrátě vlhkosti vzorku. Tento problém mohl být způsoben jednak zahříváním vzorku v rotoru, jednak rozměňováním jeho struktury, což umožnilo snazší uvolnění vody z vybraného materiálu. Spolu s únikem vody ze vzorku docházelo také k úniku prchavé hořlaviny. To bylo pozorovatelné zejména v případě materiálů s vysokým obsahem olejnatých látek, jako např. len. Oproti tomu materiál obsahující v převážné většině látky škrobové struktury byl více odolný vůči ohřevu v mlýnu a docházelo tudíž k menšímu poklesu prchavé hořlaviny.

Spolu s poklesem hodnot prchavé hořlaviny byl pozorován logický růst procenta popeloviny ve vzorku. Vlastní mletí bylo prováděno na různých typech sít za konstantních otáček a konstantní délky trvání pokusu. Jak je patrné z uvedených tabulek, pokud se snižovala velikost ok mlecích sít, tak paralelně s nimi docházelo ke zvýšení ztráty vlhkosti vzorku. Obdobně je tomu v případě změny hodnot prchavé hořlaviny. Zde byl však efekt mletí méně výrazný a jako nejlepší pro mletí vzorku se jeví síto s velikostí ok 1,5 mm, kdy byla prokázána nejnižší ztráta prchavé hořlaviny. Velký vliv na stanovení charakteristických vlastností vzorku měla výrazně také homogenita vzorku a tvar vzorku. Zrna a semena, tj. žito a ktrán, vykazovala výrazně vyšší homogenitu a tím pádem vyšší přesnost výsledků. Oproti tomu stonky laskavce a odpad lnu byly značně nehomogenní materiály, pro které, zvláště v případě lnu, bylo problematické sledované vlastnosti stanovit a muselo být vždy provedeno dvojnásobné množství analýz.

Poděkování

Tato publikace je vznikla s finanční podporou MŠMT v rámci řešení projektu OP VVV č. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000753 „Centrum výzkumu nízkouhlíkových energetických technologií a projektu Vysokého učení technického v Brně FSI-S-20-6280.

Literatura

- Kotlánová, A.: Metody zkoušení fyzikálně-chemických vlastností biopaliv. Biom.cz. <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/metody-zkouseni-fyzikalne-chemickych-vlastnosti-tuhych-biopaliv>, (staženo 15. 11.2021).
- ČSN EN ISO 14780 (838313): Tuhá biopaliva – Příprava vzorku. 2017.
- Pulverisette 13 premium line - diskový mlýn FRITSCH. Ilabo.cz. Kyjov. <https://www.ilabo.cz/produkty/laboratorni-mlynky/laboratorni-mlynky-fritsch-mleti-drceni-homogenizace/mlyn-diskovy/prodej-laboratorni-techniky-mleti-diskovy-mlyn-pulverisette-13-fritsch-premium-line-tft/?search=fritsch&fbclid=IwAR1MxslCU-EtAj7fB8tOFMI1Tb42HU25RmaUK-FjYV2F4x711f2IUAT5-eM2k>, (staženo 20. 11. 2021).
- Diskové mlýny – robustní nástroje pro jemné mletí. Retsch Technology. Haan. <https://www.retsch.cz/cz/produkty/mleti/diskove-mlyny/>, (staženo 20. 11. 2021).
- In Focus: Vibrating Cup Mill PULVERISETTE 9. Fritsch. Weimar. <https://www.fritsch-international.com/sample-preparation/applications-solutions/details/solution/in-focus-vibrating-cup-mill-pulverisette-9/>, (staženo 20. 11. 2021).
- Vibrating Cup Mill PULVERISETTE 9 Fritsch. Weimar. www.fritsch-international.com/sample-preparation/milling/disk-mills/details/product/pulverisette-9/, (staženo 20. 11. 2021)
- Vibrační diskový mlýn RS 300. Retsch Technology. Haan. <https://www.retsch.cz/cz/produkty/mleti/diskove-mlyny/rs-300/funkce-vlastnosti/>, (staženo 20. 11. 2021).
- Fritsch Planetary Mills classic line - Fritsch Milling and Sizing. Fritsch. Weimar. <https://www.youtube.com/watch?v=5ShOAS3EGGU>, (20. 11. 2021)
- Planetary Ball Mill PM 100. Retsch Technology. Haan. <https://www.retsch.com/products/milling/ball-mills/planetary-ball-mill-pm-100/function-features/>, (staženo 20. 11. 2021).
- Laboratory Rotor Mill Pulverisette 14. Laval Lab. Quebec. <https://lavallab.com/products/crushers/laboratory-rotor-mill/>, (staženo 21. 11. 2021).
- Operating Manual variable speed rotor mill Pulverisette 14. Fritsch. Weimar. <https://www.fritsch-international.com/services/downloads-videos/pulverisette-14-classic-line/>, (staženo 21. 11. 2021).
- Křižan, P., Matúš, M., Bábits, J., Šooš, L., Beniák, J.: Relationship between raw material composition and pellets physical properties. 2019. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. (501) 012004.
- Weger, J.: Biomasa jako zdroj energie. Biom.cz. <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-jako-zdroj-energie>, (staženo 21. 11. 2021).
- Baláš, M., Moskalik, J.: Měření vlhkosti paliv. Biom.cz. <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/mereni-vlhkosti-paliv>, (staženo 21. 11. 2021).
- Ochodek, T., Koloničný, J., Janásek, P.: Potenciál biomasy, druhy, bilance a vlastnosti paliv z biomasy: studie v rámci projektu Možnosti lokálního vytápění a výroby elektřiny z biomasy. Vysoká škola báňská - Technická univerzita, Ostrava 2006. ISBN 80-248-1207-X.
- ČSN EN ISO 18134-1. Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu vody - Metoda sušení v sušárně - Část 1: Celková voda - Referenční metoda, 2016.
- ČSN EN ISO 18134-2. Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu vody - Metoda sušení v sušárně - Část 2: Celková voda - Zjednodušená metoda, 2017.
- ČSN EN ISO 18134-3. Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu vody - Metoda sušení v sušárně - Část 3: Obsah vody v analytickém vzorku pro obecný rozbor, 2016.
- Wang, Shurong a Zhongyang LUO. Pyrolysis of biomass – Green – Alternative Energy Resources. China Science publishing and Media Ltd. Beijing, doi. /10.1515/9783110369632
- ČSN EN ISO 18122. Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu popela, 2016.
- Raclavská, H., Frydrych, J. a Andert, D.: Význam popelovin v travní biomase pro energetické účely.

- Biom.cz. <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vy-znam-popelovin-v-travni-biomase-pro-energeticke-ucely>, (staženo 22. 11. 2021).
22. Kotlánová, A.: Testování biomasy a výrobků z biomasy (pelet a briket) určených ke spalování. Biom.cz. <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/testovani-biomasy-a-vyrobu-z-biomasy-pelet-a-briket-urceny-ke-spalovani>, (staženo 22. 11. 2021).
 23. Lyčka, Z.: Kolik kilogramů pevného paliva je zapotřebí k výrobě GJ tepla. Topin.cz. <http://www.topin.cz/clanky/kolik-kilogramu-pevneho-paliva-je-zapotrebi-k-vyrobe-gj-tepla-detail-6786>, (staženo 22. 11.2021).
 24. Najser, J., Mikeska, M., Peet, V., Frantík, J., Kielar, J.: The addition of dolomite to the combustion of biomass fuel forms. *Biomass conversion and biorefinery*. 2020, 2(10), 471 – 481.
 25. ČSN EN ISO 18123. Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu prchavé hořlaviny. 2016.
 26. Lalas, S., Gortz, O., Athanasiadis, V., Dourtoglou, E., a Dourtoglou, V.: Full Characterisation of *Crambe abyssinica* Hochst. Seed Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2012, 89 (12), 2253-2254.
 27. Ježková, E.: Len setý olejní (*Linum usitatissimum* L.). Biom.cz. <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/len-sety-olejny-linum-usitatissimum-l>, (staženo 23. 11. 2021).
 28. Elbl, P.; Baláš, M.; Vavříková, P.; Lisý, M.; Milčák, P. Gaseous Emissions and Solid Particles from the Combustion of Biomass Pellets in 25kW Automatic Boiler. In 27th European Biomass Conference and Exhibition Proceedings, ETA Florenc, 2019. Proceedings 742-748. ISBN: 978-88-89407-19-6. ISSN: 2282-5819.
 29. Herzig, I., Písaříková, B., Suchý, P., Straková, E.: Nutriční a dietetická hodnota tuzemských proteinových krmiv jako alternativa sóji a sójových produktů Část III – Amaranť jako alternativní proteinové krmivo. Výzkumný ústav živočišné výroby. Praha. <https://vuzv.cz/wp-content/uploads/2018/04/Herzig-Amarant-2007.pdf>, (staženo 23. 11. 2021).
 30. Ježková, E.: Laskavec (*Amaranthus* sp.). Biom.cz. <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/laskavec-amaranthus-sp>, (staženo 23. 11 2021).
 31. Hrdlička, J., Skopec, P., Dlouhý, T., Hrdlička, F.: Emission factors of gaseous pollutants from small scale combustion of biofuels. *Fuel*. 2016, (165), 68 – 74.
 32. Pelikán, J.: Metodika pěstování vybraných meziplodin na semeno v podmínkách ekologického zemědělství: uplatněná certifikovaná metodika. Zemědělský výzkum,s.r.o. Troubsko. https://aa.ecn.cz/img_upload/8d8825f1d3b154e160e6e5c97cf9b8b3/metodika_pestovani-vybranych-meziplodin-na-semeno.pdf, (staženo 24. 11. 2021).
 33. Sředa, T., Stražil, Z.: Pěstování rostlin pro nepotravinářské účely – speciální část. Mendelova univerzita v Brně. Brno. 2014, ISBN 978-80-7509-005-8.
 34. Bressani, R., Sánchez-Marroquín, A, Morales,E.: Chemical composition of grain amaranth cultivars and effects of processing on their nutritional quality, *Food Reviews International*, 8:1, 23-9, doi: 10.1080/87559129209540928
 35. Lisý, M., Lisá, H., Jecha, D., Balas, M., Krizan, P.: Characteristic Properties of Alternative Biomass Fuels. *Energies*. 2020, 6 (13), 1448.
 36. Ochodek, T., Skála, Z.: Energetické parametry biomasy. Brno. VUT Brno, 2007. ISBN: 978-80-214-3493-6.

Summary

Influence of sample preparation process on basic properties of biofuels

Hana Lisá, Martin Lisý, Patrik Elbl, Marek Baláš, Tereza Zlevorová, Miloš Matúš

The characteristic properties of non-wood biomass used in combustion processes are monitored, such as water content, ash, volatile matter. Biomass is usually not homogenous and of suitable dimensions for these determinations. This is the reason for the necessary adjustment of samples for analysis. But modifying the samples may change their properties. In this publication, the influence of the grinding process in a rotor mill on the content of water, volatile matter and ash in non-wood biomass samples was studied. Samples of flax, *Crambe abyssinica*, amaranth and rye were analyzed. All analyses showed moisture loss from the sample during grinding and in the case of flax, the loss of volatile matter was observed. It means the rotor mill is suitable for sample preparation prior to analysis. But for oil plants it is necessary to choose another mill or adjustment method