

PŘEMĚNA SACHAROSY ZA HYDROTERMÁLNÍCH PODMÍNEK SUCROSE CONVERSION UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

Jan Velebil¹ – Jan Malat'ák¹ – Jiří Bradna²

¹Česká zemědělská univerzita v Praze, Technická fakulta

²Výzkumný ústav zemědělské techniky, v.v.i.

Abstrakt

Za hydrotermálních podmínek dochází k přeměně organických látek závisle na teplotě, tlaku a typu látky. Za mírných hydrotermálních podmínek dochází zejména k hydrotermální karbonizaci, tj. přeměně na biouhli. Hmotnostní zisk biouhli ze sacharosy byl sledován při vsázkových experimentech v uzavřeném reaktoru za reakční teploty 200°C. Byl zjišťován vývoj výtěžnosti biouhli při zvyšování dávky sacharosy ve vodném roztoku za míchání vsázky i bez něj. Dále byly provedeny zkoušky recyklace výsledné kapaliny při dvou různých dávkováních sacharosy. V experimentech bylo upravováno pH pomocí kyseliny citronové.

Klíčová slova hydrotermální karbonizace, sacharóza, biouhli, procesní kapalina, prvkové rozbor

Abstract

Hydrothermal conditions result in conversion of organic substances depending on temperature, pressure and type of the substance. Hydrothermal carbonization (i.e. conversion to biochar) takes place mostly under mild hydrothermal conditions. Mass yield of biochar from sucrose was observed in batch experiments. Reaction occurred at 200°C in a closed reactor. Mass yield trend was determined while varying sucrose content in an aqueous solution with and without of mixing of the reaction. Another sets of experiments were done with recycling of the final liquid from the carbonization and with two different sucrose dosages. Citric acid was being used to adjust the pH of initial solution.

Key words hydrothermal carbonization, sucrose, biochar, process liquid, elemental analysis

ÚVOD

Neustále rostoucí celosvětová poptávka po cukru představuje velmi dynamicky se vyvíjející komoditu. Jen v letech 1966–2012 světová produkce cukru vzrostla z 66 mil. t na více než 172 mil. t (Smutka et al., 2014). Průměrný meziroční přírůstek produkce se ve sledovaném období pohyboval na úrovni okolo 2 300 tis. t cukru a rovněž velmi výrazně narostly zásoby cukru. Ty se v letech 1966–2012 navýšily z přibližně 22 mil. t na téměř 50–60 mil. t (Smutka et al., 2014; Svatoš et al., 2013). V České republice hlavní plodinou pro výrobu sacharosy je cukrová řepa. Celostátní průměr cukernatosti v období 2013/2014 dosáhl 17,19 % (Gebler et al., 2014). Čistota surové šťávy tradičně již přesahuje 90 %. Sušina lisovaných řízků se liší závod od závodu, podle typů řízkolisů a dalšího využití lisovaných řízků (silážování, sušení apod.). Z udávaných hodnot v rozmezí od 20,20 % do 26,73 % vychází průměrná sušina 22,94 % (Gebler et al., 2014). Například v Ruské federaci průměrná hmotnost jedné bulvy se navýšila v roce 2012/2013 na cca 510–520 g a sklizňová cukernatost se v současné době pohybuje mezi 15–16,5 % (Smutka et al., 2015). Tato čísla představují nejen neustálý růst produkce cukru, ale i narůstající podíl zpracování vedlejších produktů z provozu cukrovarů, či odpadů obsahujících sacharosu. Podle Spagnuola et al. (1997) je z jedné tuny bulev cukrové řepy vyprodukováno okolo 250 kg vyslazených cukrovarských řízků, což při ročním zpracování cca 2,9 mil. t řepy pro výrobu cukru v ČR odpovídá přibližně produkci 730 tis. t vyslazených řízků ročně (Mužík et al., 2012).

Jednou z možností využití vedlejších produktů cukrovarnického průmyslu, či produktů obsahující sacharosu z jiných provozů, je hydrotermální karbonizace. Hydrotermální

karbonizace (HTC) je druh pyrolytického zpracování organického materiálu (Funke et al., 2010). Základní podmínkou je ponoření substrátu ve vodě. Směs je následně ohřívána v uzavřeném objemu, takže dochází ke zvýšení teploty i tlaku. Procesní teplota se pohybuje obvykle v rozmezí 180 – 300°C. Tlak přibližně odpovídá tlaku sytých vodních par, tedy cca 1 – 9 MPa (Tekin et al., 2014). U organických látek dochází nejprve k jejich rozkladu a posléze k polymeraci na výsledné produkty, přičemž celá reakce je lehce exotermická (Funke et al., 2010). Hlavním produktem je tuhý podíl – biouhlí. Biouhlí z hydrotermální karbonizace má oproti výchozím organickým látkám (např. biomase) vyšší podíl uhlíku v sušině a tudíž vyšší měrné spalné teplo (Malat'ák et al., 2015). Zároveň z původní biomasy je uvolněna voda do procesního roztoku, takže biouhlí lze snadněji odvodnit. Z těchto důvodů se jako ideální substrát pro hydrotermální karbonizaci považuje rostlinná biomasa s vysokým podílem vlhkosti, u které se jejím hydrotermálním přepracováním dosáhne poměrně vysoké výhřevnosti bez nutnosti nákladného sušení (Funke et al., 2011). Výsledné biouhlí lze využít energeticky, nebo s případnou další úpravou také materiálově jako pomocný půdní přípravek, adsorbent apod. (Titirici et al., 2010)

Příspěvek vychází z hypotézy, že hmotnostní výtěžnost biouhlí se zvyšuje s rostoucím obsahem organické sušiny ve vsázce a také při recyklaci procesní kapaliny. Pro potvrzení či vyvrácení této hypotézy pro sacharosu je nutné experimentálně stanovit hmotnostní zisk biouhlí při změně těchto parametrů. V rámci tohoto příspěvku je sledována výsledná podoba reakčních produktů a je uvážěn vliv látek přenášených z procesní kapaliny do biouhlí. Dále je zkoumán vliv míchání obsahu reaktoru.

MATERIÁL A METODIKA

Jako základní materiál byla použita sacharosa p.a. (Lach-Ner). Pro úpravu pH roztoku byla použita bezvodá kyselina citronová od stejného výrobce. Kyselina citronová byla přidávána pouze v množství, které zaručilo snížení pH roztoku na hodnotu pH 3. Nepředpokládá se její přímý vliv na množství výsledného uhlí, neboť předchozí pokusy, při kterých byly aplikovány hydrotermální podmínky na roztok této kyseliny, nepřinesly vznik žádného měřitelného množství uhlí. Přídavek kyseliny octové sice způsobil pokles hmotnostní výtěžnosti v práci (Lynam et al., 2011), ale až v řádově větším množství. Jako samotné reakční médium byla používána destilovaná voda.

Stanovené množství sacharosy bylo rozpuštěno v určeném množství destilované vody, které pro většinu pokusů činilo 200 g. Účelem bylo dosáhnout stále stejného zaplnění reaktoru a vyloučit vliv jeho změny na výsledné hodnoty. Všechny hmotnosti byly váženy s přesností na 0,01 g na laboratorní váze A&D GF-3000. Bylo změřeno pH roztoku (Thermo Scientific Orion Star 111) a v případě potřeby upraveno pH na hodnotu 3.

Hydrotermální karbonizace vzorku byla provedena v laboratorním reaktoru Berghof BR-300 o vnitřním objemu 400 ml. Protože bylo nutné počítat s objemovou roztažností náplně reaktoru, byl plněn nanejvýš do 2/3 objemu. Samotná nádoba reaktoru je z nerezové oceli bez PTFE insertu. V průběhu uskutečněných experimentů se uhlí usazovalo na stěnách a zamezovalo tak dalšímu přímému styku většiny vytvořeného uhlí s materiálem nádoby. Nepředpokládá se, že by materiál nádoby měl vliv na množství vytvořeného uhlí.

Reaktor byl ohříván ohříváčem s magnetickým míchadlem (Heidolph MR Hei Standard), ohřev a udržování teploty bylo regulováno regulátorem (Berghof BTC-3000). Zároveň byly zaznamenávány reakční teplota a tlak. Reakční teplota byla zvolena pro všechny pokusy shodně 200°C. Náběh reaktoru na tuto teplotu trval vždy 40 min. Ochlazení na teplotu 50°C přibližně stejnou dobu. Poté byl odpuštěn zbývající přetlak, reaktor otevřen a změřeno pH výsledné procesní kapaliny. Výsledná kapalina byla přefiltrována a uhlí bylo bezezbýtku vybráno z reaktoru. Kapalina byla poté přechovávána v uzavřené nádobě na temném místě při stálé teplotě 20°C. Při pokusech s recyklací kapaliny byla znovu použita vždy následující den.

Vzorky uhlí byly zváženy v mokřém stavu a po vysušení. Byla použita sušárna Memmert UN 30, teplota 105°C.

Prvkové rozboru vzorků (prvky uhlík, vodík) byly stanoveny na analyzátoru (CHN Elementar vario EL III), kyslík byl dopočítáván. Nehořlavé látky paliv, tj. obsah popela a obsah veškeré vody, byly určeny spálením (resp. sušením příslušného vzorku). Spalné teplo bylo určeno kalorimetrickou metodou v kalorimetru IKA 2000. Výhřevnost byla určena výpočtem dle ISO 1928, byly využity výsledky elementární analýzy jednotlivých vzorků.

Pro srovnání vlivu příspěvku látek obsažených ve výsledné procesní kapalině na výtěžnost biouhlí byl stanoven vysušitelný zbytek ve vybraných vzorcích kapaliny. Přibližně 10 g vzorku kapaliny bylo sušeno na Petriho misce ve zmíněné sušárně na 105°C. Tyto vzorky byly váženy s přesností na 0,0001 g (laboratorní váha KERN ABT 320-4M).

Experimenty s recyklací byly provedeny ve dvou sériích po pěti pokusech, to znamená, že kapalina byla recyklována čtyřikrát v každé sérii. Pokusy probíhaly za stejné teploty 200°C a po stejnou dobu 5 h. Obsah reaktoru byl promícháván po celou dobu, s výjimkou posledního pokusu v každé sérii, kdy obsah nebyl míchán vůbec. Podmínky karbonizace v obou sériích se lišily pouze množstvím sacharosy v roztoku. Při prvním pokusu v první sérii byl roztok smíchán z 200±1 g vody nebo recyklované kapaliny a 20,1±0,05 g sacharosy, ve druhé sérii bylo použito stejné množství kapaliny a 40±0,05 g sacharosy. V následujících opakováních v každé sérii bylo použito 192 g recyklované kapaliny doplněné destilovanou vodou. Množství veškerých látek obsažených v procesní kapalině nebylo zjišťováno. Veškeré výpočty jsou vztahované k množství sacharosy přidané v jednotlivých krocích. Hmotnostní výtěžnost byla počítána z biouhlí a sacharosy v každém roce zvlášť.

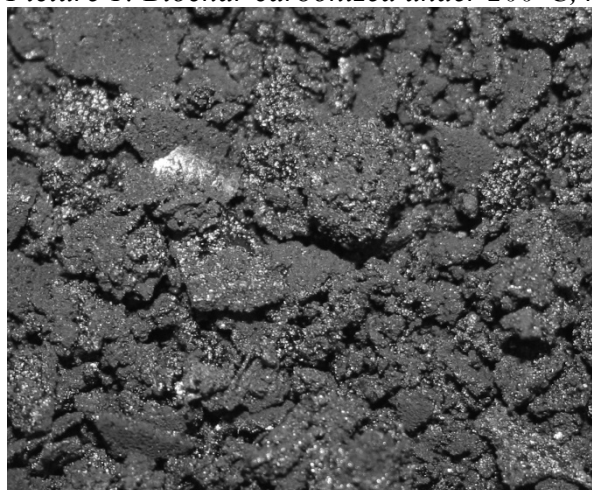
Všechny pokusy byly prováděny při konstantní cílové teplotě 200°C, po kterou probíhala samotná reakce. Doba reakce je určena časem, kdy se teplota držela nad hranicí 198°C. Náběh na cílovou teplotu a ochlazení byly dostatečně rychlé, takže není uvažován čas reakce pod touto hraniční teplotou. Reaktor byl vždy plněn do 2/3 objemu pro zamezení případného vlivu rozdílného naplnění. Reaktor nebyl plněn inertní atmosférou.

Hmotnostní výtěžnost byla sledována jako poměr hmotnosti sacharosy vložené do procesu a biouhlí vysušeného v sušárně při teplotě 105°C. Doba sušení byla u všech vzorků 5 h. Tato doba postačuje pro vysušení vzorků bez vysokých ztrát těkavých látek. Je zjevné, že uhlí i procesní kapalina obsahují určité množství těkavých látek, které se uvolňují i při teplotách do 105°C. Část z těchto látek se uvolnila i při samovolném sušení, nicméně část těchto látek zůstává v biouhlí jako těkavý podíl. Proto bylo nutné srovnávat biouhlí sušené za shodných podmínek.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Výsledné biouhlí získané karbonizací sacharosy lze popsat jako černou pórovitou tuhous látkou, viz obr.č.1. Stabilní vlhkost finálního biouhlí v laboratorním prostředí s relativní vlhkostí vzduchu 50-60 % se drží na konstantních 5 % hm. V průběhu vlastního hydrotermálního zpracování při všech testovaných podmínkách procesních parametrů se biouhlí v ocelovém reaktoru vždy usazuje na stěnách, dně a dokonce i na poteflonované míchací tyčince. Naopak procesní kapalina neobsahuje žádné suspendované biouhlí. V případě, že je reaktor promícháván, vzniká biouhlí relativně tvrdé, usazené v tenčí vrstvě. Pokud je reaktor ponechán bez míchání, vznikne biouhlí v silnější vrstvě s většími póry, přičemž zadrží více procesní vody.

Obrázek č.1: Biouhli získané za podmínek 200°C, reakční doby 5 h, bez míchání reaktoru
 Picture 1: Biochar carbonized under 200°C, reaction time 5 h, reactor not mixed



Biouhli karbonizované za teploty 200°C, reakčního času 2 h a sušiny v roztoku 16 %, bylo podrobena analýze prvkového složení. V tab.č.1 je srovnáno jeho prvkové složení a energetická hodnota se složením sacharosy (dle sumárního vzorce $C_{12}H_{22}O_{11}$). Biouhli má ve srovnání s původní sacharosou vyšší obsah uhlíku zejména díky úbytku kyslíku. Ve srovnání s výsledky článku (Fiori et al., 2014) je prvkové složení biouhli téměř identické.

Tabulka č.1: Výsledky rozborů sacharosy a biouhli, prvkové složení sacharosy vypočteno dle teoretického vzorce

Table 1: Elemental and heat content analysis, sucrose composition based on empirical formula

Vzorek:		sacharosa	biouhli 2h/16%
Množství popele	% hm.	0,00	0,00
Prchavá hořlavina	% hm.	-	57,27
Neprchavá hořlavina	% hm.	-	42,73
C - uhlík	% hm.	42,11	65,60
H - vodík	% hm.	6,48	4,69
O - kyslík	% hm.	51,41	29,71
Spalné teplo	MJ.kg ⁻¹	16,24	25,62
Výhřevnost	MJ.kg ⁻¹	14,83	24,60

Nejvíce určující pro energetické využití vzorků je výhřevnost, která závisí na obsahu vody a popele v palivu (Ružbarský et al., 2014; Malaťák et al., 2014). Velkou výhodou hydrotermálního zpracování je fakt, že výhřevnost vzorků se téměř zdvojnásobila a to zejména redukcí obsahu kyslíku ve vzorku. Kyslík je nežádoucí část paliva, jeho snížení má pozitivní vliv na zvýšení spalného tepla a výhřevnosti výsledných vzorků (Funke et al., 2011). Jak ukazují podobné práce zahraničních autorů (Lu et al., 2013), dochází při HTC zpracování ke zvýšení energetické hodnoty takto zpracovaných vzorků.

Procesní kapalina je nasycena plyny, které při přelévání částečně vyrchají. Množství plynů se zvyšuje s množstvím přidané sacharosy a dobou reakce.

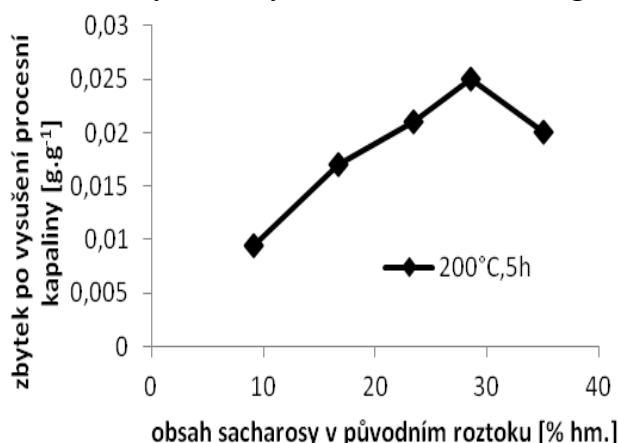
Vliv látek přenášených z procesní kapaliny do biouhli

Během laboratorních testů byl sledován především vliv procesních parametrů na hmotnostní výtěžnost a vliv látek přenášených z procesní kapaliny do biouhli. Biouhli získané hydrotermální karbonizací může obsahovat vysoký obsah těkavé hořlaviny, která může

obsahovat relativně velké množství sloučenin (Funke et al., 2010; Spokas et al., 2011). Při vysušení procesní kapaliny z karbonizace sacharosy zůstane dehtovitý zbytek, který je částečně opětovně rozpustný ve vodě. Za předpokladu homogenního složení procesní kapaliny v celém reaktoru, lze odhadnout množství látky, která se přenáší do biouhli a zůstane v něm i po vysušení. Tato část je spočítána pomocí ekvivalentního obsahu sušiny v procesní kapalině sušené za stejných podmínek jako biouhli a hmotnostního úbytku biouhli v suchém stavu oproti biouhli čerstvě vyjmutém z reaktoru.

Zbytek kapaliny po odsušení se u provedených zkoušek pohyboval mezi 0,01 – 0,025 g.g⁻¹ původní kapaliny při pětihodinovém sušení. Jak je zjevné z obr.č.2., množství tohoto zbytku roste s obsahem sušiny v původním roztoku.

Obrázek 2: Vliv obsahu sacharosy v původním roztoku na zbytek po vysušení finální kapaliny
 Picture 2: Influence of sucrose content in original solution on residue of liquid after drying



Vliv růstu sušiny na výtěžnost biouhli

Byly provedeny série pokusů, při nichž byla zvyšována sušina sacharosy v roztoku. Byly vykonány experimenty s dobou reakce 5 h, za stálého míchání reaktoru i bez něj. V pokusech s mícháním reaktoru byl nejvyšší obsah sacharosy 16,7 %. S vyšším obsahem v roztoku se vytvoří biouhli, které vyplní podstatný podíl objemu reaktoru a míchání není možné.

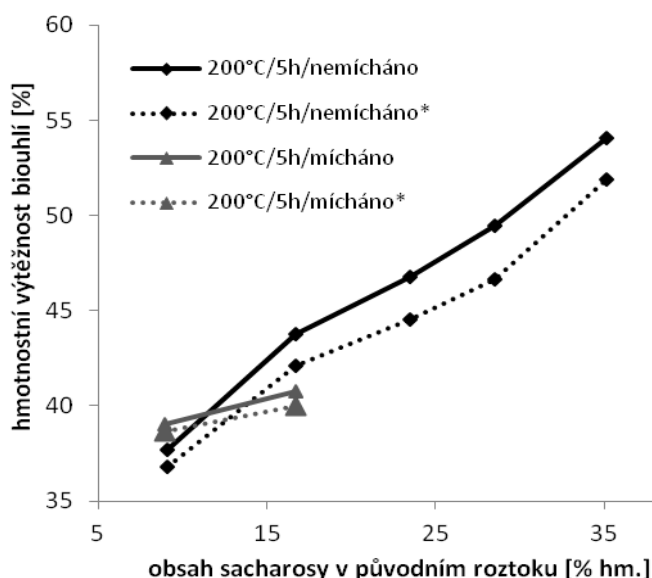
Obsah sacharosy v roztoku byl měněn od 9,1 % po 35 %. Hmotnostní výtěžnost rostla přibližně lineárně od 37 % do 54 %, viz obr. 3. Při odečtení hmotnostního příspěvku kapaliny byly dosaženy výtěžnosti, které sledovaly trend výtěžnosti naměřené. Výtěžnost při míchání reaktoru a bez něj byly srovnatelné při nízkých obsazích sušiny, ale s jejím růstem rostla výtěžnost rychleji bez míchání reaktoru. Biouhli získané z nemíchaného reaktoru mělo větší objem a množství zadržené kapaliny, tedy i větší rozdíl mezi naměřenou výtěžností a získanou po odečtení zbytku z vysušené kapaliny. Trend vyšší výtěžnosti bez míchání byl ale i potom zjevný. Konečné pH mělo s obsahem sušiny klesající trend od 2,4 do 2.

Obrázek 3: Hmotnostní výtěžnost biouhli v závislosti na obsahu sušiny v původním roztoku, za míchání a bez míchání

* hodnoty zahrnují odečet zbytku příspěvku kapaliny vysušené z biouhli

Picture 3: Mass yield of biochar against sucrose content in original solution, mixed and not mixed

* values where calculated residue of process liquid has been subtracted



Recyklace procesní kapaliny

Kapalina byla recyklována ve dvou sériích po pěti pokusech, to znamená, že kapalina byla recyklována čtyřikrát v každé sérii. Reaktor byl míchán kromě posledního pokusu v každé sérii. Obsah sacharosu v roztoku byl v každé sérii v každém kroku stejný 9,1%, resp. 16,7%.

Předpokladem bylo, že výtěžnost biouhli nebude klesat s počtem recyklací. Procesní kapalina může na konci procesu obsahovat buď nepřeměněnou sacharosu, nebo reakční meziprodukty, které vedou ke vzniku biouhli. Další možností je, že látky obsažené v kapalině podporují vznik biouhli např. urychlením reakcí díky snížení pH, posunutím reakčních procesů ve prospěch biouhli apod., což navrhuje i práce (Funke et al., 2010). Nárůst koncentrace některých kyselin s počtem recyklací procesní kapaliny při karbonizaci dřevní biomasy byla pozorována v práci (Stemann et al., 2103). Např. koncentrace kyseliny octové rostla až do páté recyklace. Celkový organický uhlík v procesní kapalině však narůstal ještě při desátém opakování.

V prvním pokusu, viz obr. 4., bez použití recyklované kapaliny, bylo dosaženo výtěžnosti biouhli 41 % při vyšší sušině, resp. 39 % při nižší sušině. Při první recyklaci se výtěžnost zvýšila na 47,5 %, resp. 45,5 %. S vyšším počtem recyklací pak výtěžnost stoupala. Rozdíl mezi sérií s vyšší a nižší dávkou sacharosu zůstal 2 %, jen při třetím opakování se zvýšil na cca 4 %. Při posledním pokusu, ve kterém nebyl míchán reaktor, bylo dosaženo značně vyšší výtěžnosti 60 %, resp. 50 %. Porovnáním výtěžností po odečtení hmotnostního příspěvku z roztoku po vysušení uhlí lze říci, že rozdíl mezi výtěžnostmi při vyšším a nižším obsahem sacharosu není způsoben tímto příspěvkem. V práci (Uddin et al., 2014) byla recyklována procesní kapalina při hydrotermální karbonizaci dřevní biomasy. Vliv recyklace na hmotnostní výtěžnost biouhli zde byl podobný, největší nárůst byl vždy po první recyklaci v řadě, poté výtěžnost lehce rostla, nebo se udržovala okolo ustálené hodnoty.

Bylo měřeno pH výsledné procesní kapaliny. pH procesní kapaliny bylo nižší u pokusů s vyšším obsahem sacharosu. S počtem opakování se pH snižovalo, ale tato tendence nebyla

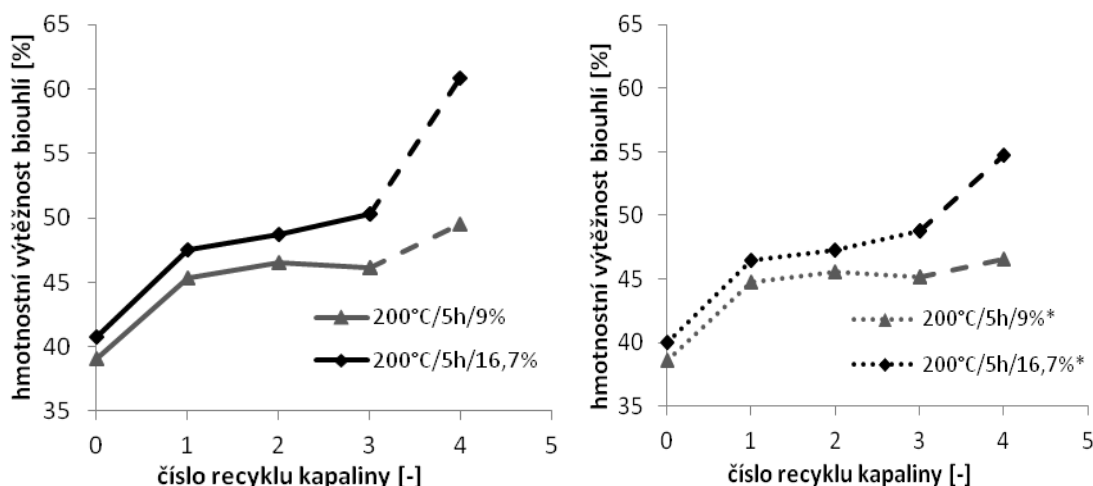
výrazná. U série s vyšší sušinou se snižovalo k pH 2, u druhé k pH 2,2. pH se také obvykle snížilo mezi vyjmutím z reaktoru a opětovným použitím další den (časová prodleva cca 15 h).

Obrázek 4: Vliv recyklace procesní kapaliny na hmotnostní výtěžnost biouhli

** hodnoty zahrnují odečet zbytku příspěvku kapaliny vysušené z biouhli*

Picture 4: Influence of process liquid recycling on mass yield of biochar

** values where calculated residue of process liquid has been subtracted*



ZÁVĚRY

Během experimentálních zkoušek bylo zjištěno, že procesní kapalina obsahuje po karbonizaci nezanedbatelné množství látek, které mohou i po vysušení ovlivnit výtěžnost biouhli. Koncentrace těchto látek byla měřena sušením procesní kapaliny. Množství těchto látek vzrůstalo s obsahem sacharosu v původním roztoku.

Dále článek potvrdil hypotézu, že hmotnostní výtěžnost biouhli roste se zvyšujícím se obsahem sacharosu v roztoku. Zvyšující se obsah sušiny sacharosu v původním roztoku měl kladný vliv na výtěžnost biouhli při době karbonizace 5 h. Nárůst byl zřetelně větší v případě, že substrát nebyl míchán.

Při recyklaci procesní kapaliny bylo dosaženo souladu s existujícími pracemi (Stemann et al., 2103; Uddin et al., 2014). Nejvyšší nárůst výtěžnosti biouhli nastal při první recyklaci procesní kapaliny, v dalších opakováních byl již mírný. Při vysazení míchání se však výtěžnost znovu zvýšila.

Díky naměřeným výsledkům může být sacharosa použita jako srovnávací látka pro hydrotermální karbonizaci některých odpadů nebo vedlejších produktů vznikajících v cukrovarnickém průmyslu, nebo např. gastroodpadů.

PODĚKOVÁNÍ

Článek vznikl v rámci řešení interního grantu CIGA 2015 ČZU v Praze: Stanovení procesních parametrů hydrotermální karbonizace pro jednodruhové biologicky rozložitelné odpady z kuchyní a stravoven a jejich směsi s ohledem na nejvyšší energetický potenciál, č.: 20153003.

LITERATURA

Anděl J., Balej M., Raška P.: Cukrová řepa versus cukrová třtina – prostorová a vývojová dimenze [Sugar beet versus sugar cane - Territorial and developmental perspective]. Listy Cukrovarnické a Reparské, 129: 295 – 298, 2013.

- Fiori L., Basso D., Castello D., Baratieri M.: Hydrothermal carbonization of biomass: Design of a batch reactor and preliminary experimental results. *Chemical Engineering Transactions*, 37: 55 – 60, 2014.
- Funke A., Ziegler F.: Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4: 160-177, 2010.
- Funke A., Ziegler F.: Heat of reaction measurements for hydrothermal carbonization of biomass. *Bioresource Technology*, 102: 7595-7598, 2011.
- Gebler J., Kožnarová V.: Zpráva o cukrovarnické kampani 2013/2014 v České republice [Report on sugar campaign 2013/2014 in Czech Republic]. *Listy Cukrovarnické a Reparské*, 130: 242-248, 2014.
- Lynam J.G., Coronella C.J., Yan W., Reza M.T., Vasquez V.R.: Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 102: 6192 – 6199, 2011.
- Lu X., Pellechia P.J., Flora J.R.V., Berge N.D.: Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose. *Bioresource Technology*, 138: 180 – 190, 2013.
- Malat'ák J., Bradna J.: Use of waste material mixtures for energy purposes in small combustion devices. *Research in Agricultural Engineering*, 60: 50 – 59, 2014.
- Malat'ák J., Dlabaja T.: Hydrothermal carbonization of stabilized sludge and meat and bone meal. *Research in Agricultural Engineering*, 61: 21-28, 2015.
- Max J.-J., Chapados C.: Sucrose hydrates in aqueous solution by IR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, 105: 10681-10688, 2001.
- Mužik O., Kára J., Hanzlíková I.: Potenciál cukrovarských řízků pro výrobu bioplynu [Potential of sugar beet pulp for biogas production]. *Listy Cukrovarnické a Reparské*, 128: 246-250, 2012.
- Nagy L., Gajda T., Kürti J., Schrantz K., Burger K.: Spectroscopic studies of iron(III) complexes of D-saccharose and D-glucose in the solid state and in solution. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 209: 225-234, 1996.
- Peinado I., Rosa E., Heredia A., Andrés A.: Rheological characteristics of healthy sugar substituted spreadable strawberry product. *Journal of Food Engineering*, 113: 365-373, 2012.
- Ružbarský J., Müller M., Hrabě P.: Analysis of physical and mechanical properties and of gross calorific value of *Jatropha curcas* seeds and waste from pressing process. *Agronomy Research*, 12: 603–610, 2014.
- Smutka L., Pulkrábek J., Benešová I.: Současný stav trhu s cukrem ve světě [Current state of world sugar market]. *Listy Cukrovarnické a Reparské*, 130: 70-77, 2014.
- Smutka L., Zhuravleva E., Pulkrábek J., Benešová I., Maitah M.: Ruská federace – produkce cukrové řepy a cukru [Russian federation - sugar beet and sugar production]. *Listy Cukrovarnické a Reparské*, 131: 72-77, 2015.
- Spagnuolo M., Crecchio C., Pizzigallo M.D.R., Ruggiero P.: Synergistic effects of cellulolytic and pectinolytic enzymes in degrading degrading sugar beet pulps. *Bioresource Technology*, 60: 215–222, 1997.
- Spokas K.A., Novak J.M., Stewart C.E., Cantrell K.B., Uchimiya M., DuSaire M.G., Ro K.S.: Qualitative analysis of volatile organic compounds on biochar. *Chemosphere*, 85: 869 – 882, 2011.
- Stemann J., Putschew A., Ziegler F.: Hydrothermal carbonization: Process water characterization and effects of water recirculation. *Bioresource Technology*, 143: 139-146, 2013.

- Svatoš M., Maitah M., Belova, A.: World sugar market-basic development trends and tendencies. *Agris On-line Papers in Economics and Informatics*, 5: 73-88, 2013.
- Tekin K., Karagöz S., Bektaş S.: A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40: 673-687, 2014.
- Titirici M.-M., Antonietti M.: Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chem. Soc. Rev.*, 39: 103–116, 2010.
- Uddin M.H., Reza M.T., Lynam J.G., Coronella C.J.: Effects of water recycling in hydrothermal carbonization of loblolly pine. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 33: 1309-1315, 2014.

Kontakní adresa:

Ing. Jan Velebil

Česká zemědělská univerzita v Praze

Technická fakulta

Katedra technologických zařízení staveb

Kamýcká 129

165 21, Praha 6 – Suchbátka

Česká republika

e-mail: velebil@tf.czu.cz