



Kinetyka procesu szybkiej pirolizy wysłodzin z produkcji piwa jęczmiennego i pszenicznego

**Mateusz Jackowski¹, Łukasz Niedźwiecki², Monika Tkaczuk-Serafin²,
Marcin Baranowski², Anna Trusek¹, Halina Pawlak-Kruczek²**

¹Politechnika Wrocławska,
Katedra Inżynierii Bioprocessowej, Mikro i Nanoinżynierii

²Politechnika Wrocławska,
Katedra Mechaniki, Maszyn, Urządzeń i Procesów Energetycznych
e-mail: mateusz.jackowski@pwr.edu.pl

Streszczenie

Piwo jest napojem, którego konsumpcja w krajach OECD utrzymuje się na stałym poziomie. W wyniku działalności przemysłu piwowarskiego powstają odpady, takie jak wysłodziny, które można racjonalnie wykorzystać. Jednym z możliwych sposobów ich wykorzystania są cele energetyczne. Piroliza jest atrakcyjna z uwagi na możliwości produkcji paliw ciekłych lub substratów dla biorafinerii. Jednakże problemem w przypadku wysłodzin jest ich stosunkowo wysoka wilgotność. Rozwiązaniem może być waloryzacja przy zastosowaniu hydrotermalnej karbonizacji. W takim przypadku ważny jest wpływ tego sposobu waloryzacji na kinetykę procesu pirolizy. Niniejsza praca prezentuje wyniki badań eksperymentalnych, przeprowadzonych przy użyciu termograwimetru. Wynikiem przeprowadzonych eksperymentów są parametry kinetyczne. Uzyskano energie aktywacji zbliżone co do wartości do innych mokrych materiałów poddanych intensywnemu działaniu biologicznemu, takich jak np. osad ściekowy.

Słowa kluczowe: hydrotermalna karbonizacja, hydrokarbonizaty, piwo, piroliza, wysłodziny

1. Wprowadzenie

Piwo jest napojem, którego konsumpcja w krajach OECD utrzymuje się na stałym poziomie [1]. Podczas produkcji wspomnianego napoju powstają liczne odpady, z czego największą ilość stanowią wysłodziny. Kluczowym procesem produkcji piwa jest zacieranie, czyli mieszanie słodu z wodą i podgrzewanie tej mieszaniny do temperatur odpowiednich dla aktywności enzymów zawartych w słodzie, wskutek czego powstaje wodny roztwór cukrów, zwany brzeczka. Następnie należy odfiltrować brzeczka od łupin słodu obecnych w mieszaninie. W dalszej kolejności brzeczka trafia do następnego etapu ciągu technologicznego, zaś młóto pozostałe w kadzi filtracyjnej stanowi odpad, zwany wysłodzinami. Wspomniany typ odpadów wykorzystuje się najczęściej w roli paszy dla zwierząt hodowlanych [2]. Obecnie podejmuje się próby wzbogacania żywności za pomocą wysłodzin. Dotychczas wysłodziny zastosowano w produkcji kiełbasy [3] i chleba [4]. Podczas testów organoleptycznych respondenci skarżyli się na posmak błonnika we wspomnianej żywności [5]. Niestety, ze względu na dużą wilgotność odpadów browarniczych, wahającą się w granicach 70–78% oraz słabą stabilność biologiczną, ich wykorzystanie wydaje się sensowne tylko w bliskim sąsiedztwie browarów [6]–[8].

Potencjalne wykorzystanie odpadów browarniczych w roli paliwa zostało już kilkakrotnie opisane [6]–[10]. Relatywnie duża wilgotność wysłodzin sugeruje, że wykorzystanie hydrotermalnej karbonizacji w celu ich zagospodarowania wydaje się rozsądnym wyborem [7], [8]. Mokra toryfikacja, zwana również hydrotermalną karbonizacją (HTC, ang. *Hydrothermal Carbonization*), to proces termicznej waloryzacji odpadów. Najczęściej prowadzony jest w zakresie temperatur od 200 do 260°C pod zwiększonym ciśnieniem, co sprawia, że woda pozostaje w stanie ciekłym [11]–[16]. W temperaturach pomiędzy 200 a 280°C stała jonowa wody zwiększa się, co powoduje, że zachowuje się ona jak rozpuszczalnik niepolarny [17]. Podczas procesu zachodzi wiele konkurujących ze sobą reakcji, powodujących powstawanie licznych produktów, szczególnie w przypadku użycia złożonych substratów, takich jak biomasa [12], [13]. Hydroliza jest pierwszym etapem procesu, wtedy biomasa jest rozkładana na liczne monomery, oligomery [12] oraz produkty pośrednie [12], [18]. Dane literaturowe wskazują, że szybkość hydrolizy jest limitowana poprzez procesy dyfuzyjne, zachodzące we włóknistej strukturze biomasy [19], a co za tym idzie wzrost temperatury zwiększa szybkość hydrolizy [20]–[22]. Po hydrolizie następuje dehydratacja i dekarboksylacja [12], [18], [23]. Dehydratacja zmniejsza ilość grup hydroksylowych [12]. Struktury koloidalne są niszczone, co powoduje zmniejszenie ilości grup hydrofilowych oraz promuje powstawanie gazów, głównie CO₂ [13]. Pozostałe gazy, takie jak CO, CH₄ oraz H₂ (powstający w przypadku procesów katalitycznych) również są obecne [20], [21]. Zmniejszenie ilości grup hydroksylowych skutkuje zmniejszeniem współczynnika O/C. Dekarbok-

sylacja zmniejsza ilość grup karboksylowych (COOH) oraz karbonylowych (C=O), co również wpływa na zmniejszenie współczynnika O/C w produkcie [12]. Następnym etapem jest polimeryzacja i aromatyzacja [12], [18]. Zmniejszenie ilości grup OH jest kluczowe dla stworzenia hydrofobowego torfikatu [24] oraz poprawy odwadniania metodami mechanicznymi [12], [25]. Co więcej, tak przetworzona biomasa wykazuje lepszą ścieralność [26]. Hydrotermalna karbonizacja wydaje się być perspektywiczną metodą zagospodarowania odpadów, w szczególności mokrej biomasy o niskiej jakości, w celu wykorzystania jej w biorafineriach [27]–[32] lub jako wysokiej jakości bionawóz [31], [33], [34].

Wydajność hydrotermalnej karbonizacji zależy przede wszystkim od wydajności masy, energii i współczynnika zagęszczenia energii [13], [18], [28]–[30], [35]. W ostatnim czasie pojawiły się badania, opisujące pośrednią metodę służącą obliczaniu wydajności [7]. Początkowo wspomniana metoda opisywała powstawanie biowęgla [36]. Użycie metody pośredniej wydaje się interesujące, gdyż nie wymaga znajomości masy całej partii po HTC, co może mieć kluczowe zastosowanie podczas ewentualnej przyszłej aplikacji przemysłowej. Niemniej wymagane są dalsze badania, które potwierdzą użyteczność tej metody zarówno do ogólnego opisu wydajności HTC, jak i do opisu tego procesu przy zastosowaniu wysłodzin.

Na razie powstały tylko nieliczne publikacje dotyczące hydrotermalnej karbonizacji wysłodzin. Autorzy niniejszej pracy wykonali analizy GC-MS ciekłych pozostałości po HTC wysłodzin i zasugerowali ich możliwe wykorzystanie w procesach fermentacji [7]. Arauzo i in. przeprowadzili hydrotermalną karbonizację odpadów pochodzących z przemysłowego browaru. Powstały produkt miał lepsze właściwości jako paliwo, w tym wyższą wartość opałową i mniejszą zawartość popiołów (dla dużego współczynnika woda : biomasa) [8]. Zrealizowane badania wykazały, że niskie temperatury przeprowadzania HTC są wystarczające, ze względu na dużą zawartość hemicelulozy w surowcu [8]. Poerschmann i in. zaobserwowali, że fenole, benzenodole i kwasy tłuszczowe związane w lipidach, uwalniają się w trakcie hydrotermalnej karbonizacji. Co więcej, badania pokazały, że biowęgiel z wysłodzin może być wykorzystany w roli nawozu [37]. Olszewski i in. wykonali badania Py-GC-MS (pirolityczna chromatografia gazowa ze spektrometrią mas) wysłodzin i biowęgla. Podczas pirolizy w niskiej temperaturze powstawała znaczna ilość związków azotowych, pochodzących od białek [38]. Natomiast z biowęgla uwalniało się mniej związków azotowych w porównaniu do wysłodzin. Było to spowodowane reakcją Maillarda, występującą podczas HTC, prowadzącą do powstania bardziej stabilnych N-heterocyklicznych struktur [38].

Najnowsze publikacje skupiają się na procesie karbonizacji wysłodzin. Niemniej nie udało się znaleźć danych mówiących o tym, czy zasyp podczas zacierania oraz proces warzenia piwa mają wpływ na hydrotermalną karbonizację powstałych odpadów, a także na powstały w jej wyniku biowęgiel

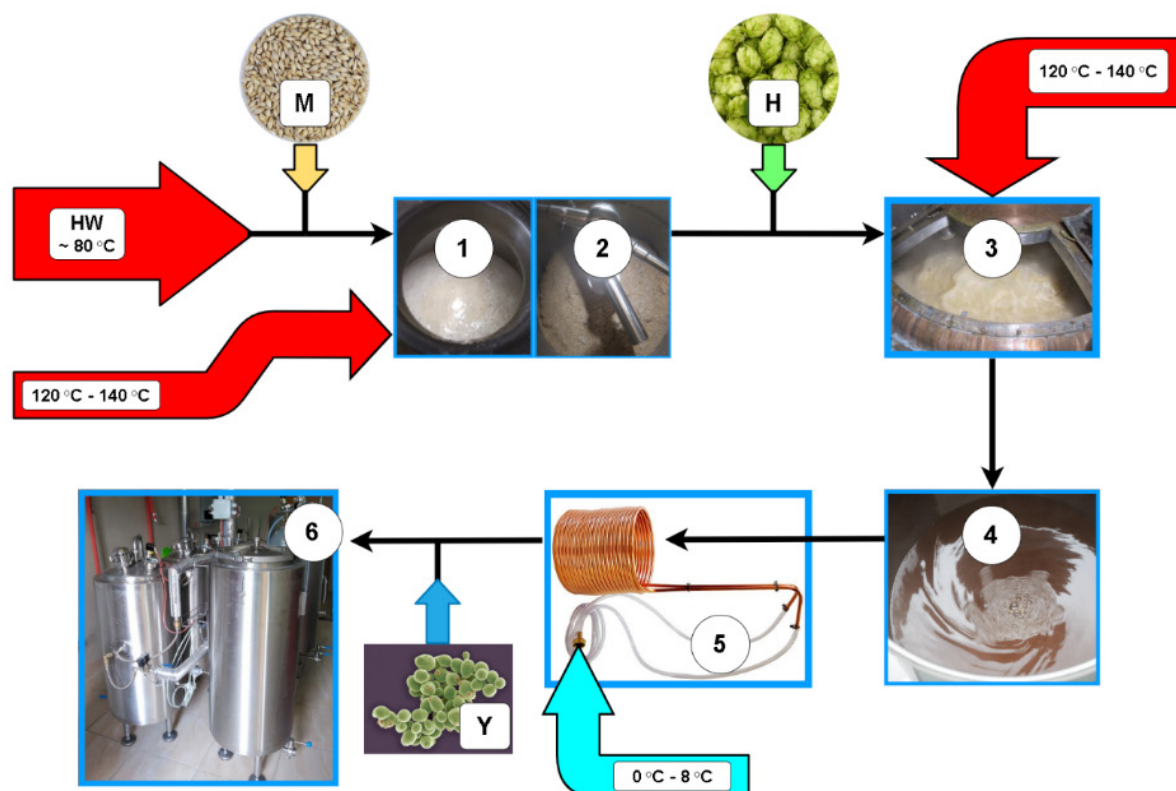
– hydrokarbonizat. Celem przedstawionych badań jest określenie, czy proces warzenia piwa ma jakikolwiek wpływ na parametry kinetyczne pirolizy powstałych hydrokarbonizatów.

2. Materiały i metody

2.1. Materiał – wysłodziny

Obydwa badane piwa zostały wyprodukowane z wykorzystaniem instalacji pilotażowej znajdującej się w Politechnice Wrocławskiej. Browar pozwala na produkcję do 1 hl piwa na szarżę produkcyjną, z zachowaniem kontroli nad wszystkimi procesami jednostkowymi, przedstawionymi na rys. 1. Ze względów praktycznych instalacja wykorzystuje energię elektryczną, niemniej energia cieplna może być dostarczana z innych źródeł.

Piwo jęczmienne zostało wyprodukowane z 28 kg słodu pilzneńskiego (jęczmiennego), który był zacierany w 70 l wody. Program zacierania wyglą-



Rys. 1. Schemat pilotażowej instalacji browarniczej ze szczególnym uwzględnieniem operacji jednostkowych, wymagających ogrzewania lub chłodzenia. Dostarczanie ciepła oznaczono czerwonymi strzałkami, zaś dostarczenie medium chłodzącego oznaczono niebieską strzałką (1 – zacieranie, 2 – filtracja, 3 – gotowanie, 4 – odwirowanie brzezki, 5 – chłodzenie brzezki, 6 – fermentacja, M – słód, H – chmiel, Y – drożdże)

dał następująco: 48°C przez 15 min, 63°C przez 20 min i 73°C przez 23 min. Zacieranie zostało zakończone podniesieniem temperatury do 78°C, w celu zahamowania aktywności pozostałych enzymów. Po filtracji brzezki (warstwą filtracyjną były łupiny wykorzystanego słodu oraz 152 g jałowca, służącego za pomoc filtracyjną) i wypłukaniu pozostałych cukrów za pomocą 33 l wody, otrzymany roztwór był gotowany przez 60 min. Na początku gotowania dodano do niego 150 g chmielu Marynka, zaś drugą porcję tego samego chmielu w ilości 180 g dodano 15 min przed końcem gotowania. Na koniec brzezka została schłodzona do 10°C i zadana 45 g suszonych drożdży dolnej fermentacji. Ekstrakt brzezki wynosił 17,78 Brix. Fermentacja trwała 2 tygodnie w temperaturze 12°C, po czym drożdże zostały usunięte, zaś piwo leżakowało w temperaturze 5°C przez kolejne dwa tygodnie.

Piwo pszeniczne wyprodukowano z 4,2 kg słodu pszenicznego, 4,2 kg słodu pilzneńskiego oraz 0,4 kg słodu karmelowego. Surowce zostały zmieszane z 40 l wody i zacierane według następującego programu: 44°C przez 20 min, 63°C przez 45 min oraz 73°C przez 20 min. Zacieranie zostało zakończone podniesieniem temperatury do 78°C, w celu zahamowania aktywności pozostałych enzymów. Po filtracji i wypłukaniu pozostałych w placku filtracyjnym cukrów za pomocą 12 l wody, brzezka była gotowana przez 60 min. Chmiel dodano w dwóch partiach: Hallertau w ilości 30 g na początku gotowania oraz 30 g chmielu Marynka 15 min przed końcem gotowania. Następnie brzezka została schłodzona do 20°C i zadana 22 g suszonych drożdży WB-06. Ekstrakt brzezki wynosił 8,2 Brix. Fermentacja trwała 1 tydzień w temperaturze 23°C, po czym usunięto drożdże i leżakowano piwo w temperaturze 7°C przez kolejny tydzień.

2.2. Kinetyka

Próbki nieprzetworzonych wysłodzin oraz tych poddanych karbonizacji, zostały poddane analizie TGA/DTG za pomocą aparatu TGA/DT Pyris Diamond firmy Perkin Elmer. Dwustopniowy program analizy wyglądał następująco: w pierwszym etapie próbka została podgrzana do 105°C w tempie 10°C/min, a następnie przetrzymana w osiągniętej temperaturze przez 20 min. W drugim etapie próbkę podgrzano do 900°C w tempie 10°C/min. Do testów pirolizy użyto azotu o czystości 99,999% w roli gazu obojętnego. Podobny program zastosowano do testów spalania, z tym że użyto powietrza o czystości 99,99% zamiast azotu. Do testów wykorzystano cząstki o rozmiarach mniejszych niż 200 μm .

Wyznaczając kinetykę procesu ustalono zachowanie wysłodzin podczas pirolizy. Metoda Friedmana [39], [40] została użyta w celu określenia energii aktywacji. Wspomniana metoda jest różniczkową, izokonwersyjną techniką, która wykorzystuje poniższe równanie [39]–[41]:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A \cdot f(\alpha)) + \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (1)$$

gdzie:

- E_a – energia aktywacji, J/mol,
- R – uniwersalna stała gazowa, J·K/mol,
- T – temperatura, K,
- A – współczynnik częstości, 1/s,
- t – czas, s.

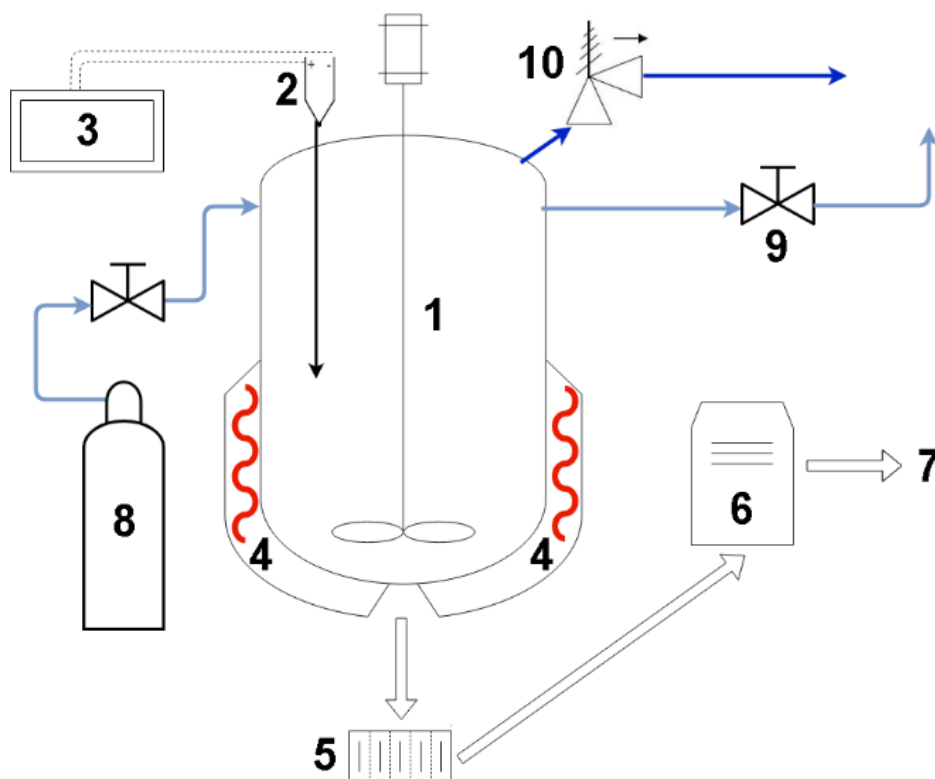
Według metody Friedmana E_a jest wyznaczana poprzez wykreślenie $\ln(d\alpha/dt)$ wobec $1/T$ [39], [40]. Nachylenie krzywej odpowiada $-E_a/R$ [39], [40]. Z uwagi na fakt, celem wykonanych analiz była kinetyka pirolizy pod kątem wykorzystania w biorafineriach, dopasowanie modelu wykonano dla przedziału 350–600°C, co uznano za typowy zakres temperatur pirolizy w biorafineriach [42]–[45].

2.3. Hydrotermalna karbonizacja – stanowisko eksperymentalne i charakterystyka procesu

Diagram stanowiska eksperymentalnego (rys. 2) pokazuje autoklaw oraz prasę hydrauliczną, służącą do odwadniania wykorzystywanego odpadu. Hydrotermalna karbonizacja została przeprowadzona w autoklawie o objętości roboczej 4000 ml, mogącej wytrzymać temperaturę 200°C i ciśnienie 150 bar, wyposażonej w mieszadło, które nie było wykorzystane podczas badań. W każdym eksperymencie użyto około 400 g suszonych wysłodzin, które po włożeniu do autoklawy zostały zalane wodą do oznaczonego poziomu, powyżej którego pozostało 500 ml wolnej przestrzeni. Po zamknięciu urządzenie zostało rozgrzane za pomocą płaszcza grzejnego. Temperatura była mierzona przez termoparę typu K, połączoną z kontrolerem PLC. Po ochłodzeniu materiał został osuszony z wykorzystaniem czystego durszlaka i materiałowego filtra. Parametry wszystkich przeprowadzonych karbonizacji zostały przedstawione w tab. 1.

Parametry procesowe podane w tab. 1 zostały wybrane, bazując na wcześniejszych pracach nad karbonizacją wysłodzin [7], [8]. Autorzy uznali, że w przypadku komercyjnego zastosowania, temperatury procesu będą minimalizowane, gdyż HTC jest przeprowadzane pod relatywnie wysokim ciśnieniem (co jest spowodowane wysoką temperaturą nasycenia wody), które utrzymuje ją w stanie ciekłym. Według Arauzo i in. 180°C to wystarczająca temperatura do degradacji poliwęglowodanów [8]. W związku z tym przeprowadzone badania skupiają się na niższych zakresach temperatur, stosowanych w procesie HTC [13]. Czas przebywania uznano jako potencjalnie ważny w przypadku instalacji przemysłowych, gdyż determinuje on produktywność aparatury. W toku eksperymentu poddano waloryzacji wysłodziny z piwa pszenicznego i jęczmiennego, stosując temperatury

w dolnym zakresie przewidzianym dla HTC oraz zmieniając czas przebywania młóta w reaktorze. Jako punkt odniesienia użyto wysuszonych wysłodzin, powstałych z filtracji z piwa pszenicznego i jęczmiennego.



Rys. 2. Diagram stanowiska eksperymentalnego, w którym przeprowadzono hydrotermalną karbonizację wysłodzin (1 – Autoklaw, 2 – termopara typu K, 3 – kontroler PLC, 4 – płaszcz grzewczy, 5 – otwór odwadniający, 6 – suszarka, 7 – analiza suchej próbki, 8 – azot służący do przemywania, 9 – zawór przemywający, 10 – zawór do obniżania ciśnienia)

Tabela 1. Macierz eksperymentu do badania karbonizacji wysłodzin, „jęczmień” oznacza wysłodziny z piwa jęczmiennego, zaś „pszenica” wysłodziny z piwa pszenicznego

Próbka	HTC temperatura	Czas przebywania	ΔT_{sr}^1
	[°C]	[min]	[°C/min]
Jęczmień – surowe wysłodziny	–	–	–
Jęczmień, 180°C, 10 min	180	10	3,7
Jęczmień, 200°C, 10 min	200	10	2,9
Jęczmień, 200°C, 60 min	200	60	3,1
Pszenica – surowe wysłodziny	–	–	–
Pszenica, 200°C, 10 min	200	10	2,7
Pszenica, 200°C, 60 min	200	60	2,1
Pszenica, 200°C, 120 min	200	120	2,4

¹ Średnia szybkość nagrzewania, w trakcie eksperymentów HTC.

2.4. Analiza uzyskanych paliw stałych

Analizę techniczną przeprowadzono przy pomocy metod grawimetrycznych. Zawartość wilgoci wyznaczono przy pomocy wago-suszarki w temperaturze 105°C. Wago-suszarka przeprowadzała proces suszenia dostarczając ciepło przy pomocy lampy halogenowej, do czasu, gdy masa materiału, ważonego z dokładnością 0,001 g, pozostała bez zmian przez przynajmniej 1 min. Zawartość części lotnych została wyznaczona w zamkniętych porcelanowych tyglach. Tygle wraz z materiałem zostały włożone, razem z żaroodpornym stojakiem, do pieca muflowego, nagrzanego do temperatury 900°C, gdzie pozostały przez 7 min. Następnie tygle wyjęto z pieca i pozostawiono przez 10 min na metalowej płycie, a w dalszej kolejności schowano je do eksykatora na 3 godz., do wystygnięcia. Zawartość popiołu wyznaczono przy pomocy tacek porcelanowych. Spopielenia dokonano w piecu muflowym, w temperaturze 550°C, utrzymywanej przez 2 godz.

Ciepło spalania zostało obliczone przy pomocy formuły Friedla [46]:

$$\text{HHV} = 3,55\text{C}^2 - 232\text{C} - 2230\text{H} + 51,2\text{C} \times \text{H} + 131\text{N} + 20,600 \quad (2)$$

gdzie C, H, N oznaczają odpowiednio zawartość węgla, wodoru i azotu w stanie suchym.

3. Uzyskane wyniki

Zastosowanie hydrotermalnej karbonizacji spowodowało wzrost ciepła spalania waloryzowanych wysłodzin, stopnia ich uwęglenia oraz obniżenie zawartości części lotnych (tab. 1). W tym aspekcie uzyskane wyniki są zgodne z wynikami, prezentowanymi w literaturze dla różnych typów biomasy [28], [29]. Co więcej, waloryzacja pozwoliła na uzyskanie wartości ciepła spalania wyższych, niż typowe wartości dla węgla brunatnych [47], [48].

Warta zauważenia jest także możliwość znacznego obniżenia zawartości wilgoci dla waloryzowanego paliwa, przy zastosowaniu prasy hydraulicznej, co może mieć zasadniczy wpływ na opłacalność zastosowania tego rodzaju waloryzacji, ze względu na minimalizację zapotrzebowania na ciepło do procesu suszenia.

Ponadto na uwagę zasługuje także fakt, że w przypadku niektórych parametrów procesu obniżeniu uległa zawartość popiołu, co jest zgodne z licznymi źródłami literaturowymi [13]. W tej sytuacji nie można mówić o jednoznacznym trendzie, gdyż w przypadku wyższych temperatur procesu HTC ubytek substancji organicznej, który można stwierdzić na podstawie obniżonej zawartości części lotnych, był zdecydowanie większy, niż ubytek części nieorganicznej, co spowodowało, że zawartość popiołu w niektórych przypadkach wzrosła.

Tabela 2. Wyniki analizy elementarnej i technicznej surowych wysłodzin i wysłodzin poddanych HTC (T_{HTC} – temperatura HTC, t_{resid} – czas przebywania, C – zawartość węgla, H – zawartość wodoru, O – zawartość tlenu, N – zawartość azotu, S – zawartość siarki, A – zawartość popiołu, W – zawartość wilgoci po prasie, przy ciśnieniu 30 bar, VM – zawartość części lotnych, FC – zawartość karbonizatu, daf – stan suchy, bezpopiołowy, d – stan suchy, ar – stan roboczy)

	T_{HTC}	t_{resid}	C	H	O	N	S	Q_s	A	W	VM	FC
	°C	min	% _{daf}	% _{daf}	% _{daf}	% _{daf}	% _{daf}	MJ/kg	% _d	% _{ar}	% _d	% _d
Wysłodziny z piwa jęczmiennego	–	–	45,96	5,76	43,60	3,96	0,72	18,0	3,7	77,5	74,9	21,4
	180	10	57,78	5,09	1,97	4,52	0,63	22,3	3,6	49,2	63,3	33,1
	200	10	58,12	4,60	32,35	4,30	0,63	21,9	4,6	49,6	63,1	32,2
	200	60	59,53	5,25	30,25	4,33	0,63	23,0	3,8	48,9	60,2	36,0
Wysłodziny z piwa pszenicznego	–	–	46,19	6,33	39,98	6,86	0,64	18,6	3,1	75,6	76,5	20,4
	200	10	59,44	5,46	30,23	4,14	0,73	23,4	2,9	43,4	65,6	31,5
	200	60	60,11	4,73	30,05	4,33	0,77	22,8	4,2	43,3	59,5	36,3
	200	120	59,99	5,62	29,61	4,13	0,65	23,2	4,5	42,5	61,5	34,0

3.1. Parametry kinetyczne pirolizy surowych i waloryzowanych wysłodzin

Parametry kinetyczne otrzymane w toku badań zaprezentowano w tab. 3. Energia aktywacji różniła się nieznacznie w przypadku pirolizy obydwu typów wysłodzin i odpowiadających im toryfikatom. Podobną obserwację można poczynić dla współczynników częstotliwości. Ogólnie można przyjąć, że wartości współczynników aktywacji oscylują w zakresie typowym dla biomasy [40], [49]. Zakres E_a uzyskanych w przeprowadzonych doświadczeniach był niższy, niż wartości uzyskiwane w przypadku zielnej i ligninocelulozowej biomasy [29], [46]. Dużo bardziej zbliżone wartości energii aktywacji można zaobserwować dla odpadów fermentacyjnych i osadów ściekowych, gdzie E_a wyznaczona metodą Coatsa-Redferna waha się w granicach 44,3–37,4 kJ/mol [29].

Tabela 3. Parametry kinetyczne dla pirolizy wysłodzin oraz hydrokarbonizatów, „jęczmień” oznacza wysłodziny z piwa jęczmiennego zaś „pszenica” oznacza wysłodziny z piwa pszenicznego

Próbka	E_a	$\ln(A \cdot f(\alpha))$	R^{21}
	[kJ/mol]	[1/s]	–
Jęczmień – surowe wysłodziny	57,3	18,2	0,977
Jęczmień, 180°C, 10 min	56,2	17,6	0,976
Jęczmień, 200°C, 10 min	56,0	17,5	0,976
Jęczmień, 200°C, 60 min	55,7	17,5	0,975
Pszenica – surowe wysłodziny	59,1	18,4	0,971
Pszenica, 200°C, 10 min	60,9	18,4	0,979
Pszenica, 200°C, 60 min	53,5	17,1	0,971
Pszenica, 200°C, 120 min	56,0	17,6	0,966

¹ Współczynnik determinacji, dla każdego dopasowania.

4. Wnioski

Analiza uzyskanych paliw stałych pozwala stwierdzić, że proces HTC może w istotny sposób przyczynić się do umożliwienia wykorzystania wysłodzin jako paliwa stałego. Parametry kinetyczne dla pirolizy hydrokarbonizatów różniły się jedynie nieznacznie, w stosunku do pirolizy suszonych wysłodzin. Można więc stwierdzić, że zarówno zasyp podczas zacierania, jak i proces warzenia piwa, miały stosunkowo niewielki wpływ na hydrotermalną karbonizację powstałych odpadów oraz na utworzony w jej wyniku hydrokarbonizat i jego zachowanie w procesie pirolizy.

Uzyskano energie aktywacji zbliżone co do wartości do innych mokrych materiałów poddanych intensywnemu działaniu biologicznemu, takich jak np. osad ściekowy.

Literatura

- [1] Bentzen J., Smith V., *Structural changes in the consumption of beer, wine and spirits in OECD countries from 1961 to 2014*, Beverages 2018, 4 (1), 1–11. DOI: 10.3390/beverages4010008.
- [2] Lynch K.M., Steffen E.J., Arendt E.K., *Brewers' spent grain: a review with an emphasis on food and health*, Journal of The Institute of Brewing 2016, 122, 553–568. DOI: 10.1002/jib.363.
- [3] Özvural E.B., Vural H., Gökbulut İ., Özboy-Özbaş Ö., *Utilization of brewer's spent grain in the production of Frankfurters*, International Journal of Food Science and Technology 2009, 44, 1093–1099. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2009.01921.x.
- [4] Stojceska V., Ainsworth P., *The effect of different enzymes on the quality of high-fibre enriched brewer's spent grain breads*, Food Chemistry 2008, 110, 865–872. DOI: 10.1016/j.foodchem.2008.02.074.
- [5] Combest S., Warren C., *Perceptions of college students in consuming whole grain foods made with Brewers' Spent Grain*, Food Science & Nutrition 2019, 7(1), 225–237. DOI: 10.1002/fsn3.872.
- [6] Sperandio G., Amoriello T., Carbone K., Fedrizzi M., Monteleone A., Tarangio-li S., Pagano M., *Increasing the value of spent grain from craft microbreweries for energy purposes*, Chemical Engineering Transactions 2017, 58, 487–492. DOI: 10.3303/CET1758082.
- [7] Jackowski M., Semba D., Trusek A., Wnukowski M., Niedzwiecki L., Baranowski M., Krochmalny K., Pawlak-Kruczek H., *Hydrothermal carbonization of brewery's spent grains for the production of solid biofuels*, Beverages 2019, 5, 12, 1–11. DOI: 10.3390/beverages5010012.
- [8] Arauzo P., Olszewski M., Kruse A., *Hydrothermal carbonization brewer's spent grains with the focus on improving the degradation of the feedstock*, Energies 2018, 11(11), 3226. DOI: 10.3390/en11113226.

- [9] Enweremadu C., Waheed M.A., Adekunle A.A., Adeala A., *The energy potential of brewer's spent grain for breweries in Nigeria*, Journal of Engineering and Applied Sciences 2008, 3(2), 175–177.
- [10] Liguori R., Socol C.R., de Souza Vandenberghe L.P., Woiciechowski A.L., Faraco V., *Second generation ethanol production from brewers' spent grain*, Energies 2015, 8(4), 2575–2586. DOI: 10.3390/en8042575.
- [11] Kruse A., Funke A., Titirici M.M., *Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials*, Current Opinion in Chemical Biology 2013, 17(3), 515–521. DOI:10.1016/j.cbpa.2013.05.004.
- [12] Funke A., Ziegler F., *Hydrothermal carbonisation of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering*, Biofuels, Bioproduct and Biorefining 2010, 4(2), 160–177. DOI: 10.1002/bbb.198.
- [13] Moscicki K.J., Niedzwiecki L., Owczarek P., Wnukowski M., *Commoditization of wet and high ash biomass: wet torrefaction — a review*, Journal of Power of Technologies 2017, 97, 354–369.
- [14] Codignole Luz F., Volpe M., Fiori L., Manni A., Cordiner S., Mulone V., Rocco V., *Spent coffee enhanced biomethane potential via an integrated hydrothermal carbonization-anaerobic digestion process*, Bioresource Technology 2018, 256, 102–109. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.02.021.
- [15] Volpe M., Wüst D., Merzari F., Lucian M., Andreottola G., Kruse A., Fiori L., *One stage olive mill waste streams valorisation via hydrothermal carbonisation*, Waste Management 2018, 80, 224–234. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.09.021.
- [16] Gao L., Volpe M., Lucian M., Fiori L., Goldfarb J.L., *Does hydrothermal carbonization as a biomass pretreatment reduce fuel segregation of coal-biomass blends during oxidation?*, Energy Conversion and Management 2019, 181, 93–104. DOI: 10.1016/j.enconman.2018.12.009.
- [17] Reza M.T., Lynam J.G., Uddin M.H., Coronella C.J., *Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics*, Biomass and Bioenergy 2013, 49, 86–94. DOI: 10.1016/j.biombioe.2012.12.004.
- [18] Reza M.T., Andert J., Wirth B., Busch D., Pielert J., Lynam J.G., Mumme J., *Hydrothermal carbonization of biomass for energy and crop production*, Applied Bioenergy 2014, 1(1), 11–29. DOI: 10.2478/apbi-2014-0001.
- [19] Reza M.T., Yan W., Uddin M.H., Lynam J.G., Hoekman S.K., Coronella C.J., Vásquez V.R., *Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine*, Bioresource Technology 2013, 139, 161–169. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.04.028.
- [20] Tungal R., Shende R.V., *Hydrothermal liquefaction of pinewood (Pinus ponderosa) for H₂, biocrude and bio-oil generation*, Applied Energy 2014, 134, 401–412. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.07.060.
- [21] Nan W., Shende A.R., Shannon J., Shende R.V., *Insight into catalytic hydrothermal liquefaction of cardboard for biofuels production*, Energy and Fuels 2016, 30(6), 4933–4944. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b00479.
- [22] Shende R., Tungal R., *Subcritical aqueous phase reforming of wastepaper for biocrude and H₂ generation*, Energy & Fuels 2013, 27, 3194–3203. DOI: 10.1021/ef302171q.

-
- [23] Funke A., Ziegler F., *Heat of reaction measurements for hydrothermal carbonization of biomass*, *Bioresource Technology* 2011, 102, 7595–7598. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.05.016.
- [24] Acharjee T.C., Coronella C.J., Vasquez V.R., *Effect of thermal pretreatment on equilibrium moisture content of lignocellulosic biomass*, *Bioresource Technology* 2011, 102, 4849–4854. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.01.018.
- [25] Gao N., Li Z., Quan C., Miskolczi N., Egedy A., *A new method combining hydrothermal carbonization and mechanical compression in-situ for sewage sludge dewatering: Bench-scale verification*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2019, 139, 187–195. DOI: 10.1016/j.jaap.2019.02.003.
- [26] Wnukowski M., Owczarek P., Niedźwiecki Ł., *Wet torrefaction of miscanthus – characterization of hydrochars in view of handling, storage and combustion properties*, *Journal of Ecological Engineering* 2015, 16(3), 161–167. DOI: 10.12911/22998993/2950.
- [27] Magdziarz A., Wilk M., Wądrzyk M., *Pyrolysis of hydrochar derived from biomass – Experimental investigation*, *Fuel* 2020, 267, 117246. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117246.
- [28] Wilk M., Magdziarz A., *Hydrothermal carbonization, torrefaction and slow pyrolysis of *Miscanthus giganteus**, *Energy* 2017, 140, 1292–1304. DOI: 10.1016/j.energy.2017.03.031.
- [29] Wilk M., Magdziarz A., Jayaraman K., Szymańska-Chargot M., Gökalp I., *Hydrothermal carbonization characteristics of sewage sludge and lignocellulosic biomass. A comparative study*, *Biomass and Bioenergy* 2019, 120, 166–175. DOI: 10.1016/j.biombioe.2018.11.016.
- [30] Aragón-Briceño C., Ross A.B., Camargo-Valero M.A., *Evaluation and comparison of product yields and bio-methane potential in sewage digestate following hydrothermal treatment*, *Applied Energy* 2017, 208, 1357–1369. DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.09.019.
- [31] Paul S., Dutta A., Defersha F., *Mechanical and alkaline hydrothermal treated corn residue conversion in to bioenergy and biofertilizer: A resource recovery concept*, *Energies* 2018, 11, 1–20. DOI: 10.3390/en11030516.
- [32] Steinbach D., Kruse A., Sauer J., Vetter P., *Sucrose is a promising feedstock for the synthesis of the platform chemical hydroxymethylfurfural*, *Energies* 2018, 11(3), 645. DOI: 10.3390/en11030645.
- [33] Dieguez-Alonso A., Funke A., Anca-Couce A., Rombolà A.G., Ojeda G., Bachmann J., Behrendt F., *Towards biochar and hydrochar engineering-influence of process conditions on surface physical and chemical properties, thermal stability, nutrient availability, toxicity and wettability*, *Energies* 2018, 11(3), 496. DOI: 10.3390/en11030496.
- [34] Kruse A., Zevaco T.A., *Properties of hydrochar as function of feedstock, reaction conditions and post-treatment*, *Energies* 2018, 11, 1–12. DOI: 10.3390/en11030674.

- [35] Wang S., Persson H., Yang W., Jönsson P.G., *Pyrolysis study of hydrothermal carbonization-treated digested sewage sludge using a Py-GC/MS and a bench-scale pyrolyzer*, Fuel 2019, 262, 116335. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116335.
- [36] Weber K., Heuer S., Quicker P., Li T., Løvås T., Scherer V., *An alternative approach for the estimation of biochar yields*, Energy and Fuels 2018, 32(9), 9506–9512. DOI:10.1021/acs.energyfuels.8b01825.
- [37] Poerschmann J., Weiner B., Wedwitschka H., Baskyr I., Koehler R., Kopinke F.D., *Characterization of biocoals and dissolved organic matter phases obtained upon hydrothermal carbonization of brewer's spent grain*, Bioresource Technology 2014, 164, 162–169. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.04.052.
- [38] Olszewski M.P., Arauzo P.J., Wądrzyk M., Kruse A., *Py-GC-MS of hydrochars produced from brewer's spent grains*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2019, 140, 255–263. DOI: 10.1016/j.jaap.2019.04.002.
- [39] Friedman H.L., *Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic*, Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia 2007, 6, 183–195. DOI: 10.1002/polc.5070060121.
- [40] White J.E., Catallo W.J., Legendre B.L., *Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2011, 91, 1–33. DOI: 10.1016/j.jaap.2011.01.004.
- [41] Sobek S., Werle S., *Kinetic modelling of waste wood devolatilization during pyrolysis based on thermogravimetric data and solar pyrolysis reactor performance*, Fuel 2020, 261, 116459. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116459.
- [42] Basu P., *Biomass gasification and pyrolysis – Practical Design and Theory*, Elsevier, 2010.
- [43] Jahirul M.I., Rasul M.G., Chowdhury A.A., Ashwath N., *Biofuels production through biomass pyrolysis- A technological review*, Energies 2012, 5, 4952–5001. DOI:10.3390/en5124952.
- [44] Louwes A.C., Basile L., Yukananto R., Bhagwandas J.C., Bramer E.A., Brem G., *Torrefied biomass as feed for fast pyrolysis: An experimental study and chain analysis*, Biomass and Bioenergy 2017, 105, 116–126. DOI: 10.1016/j.biombioe.2017.06.009.
- [45] Naqvi S.R., Prabhakara H.M., Bramer E.A., Dierkes W., Akkerman R., Brem G., *A critical review on recycling of end-of-life carbon fibre/glass fibre reinforced composites waste using pyrolysis towards a circular economy*, Resources, Conservation and Recycling 2018, 136, 118–129. DOI: 10.1016/j.resconrec.2018.04.013.
- [46] Friedl A., Padouvas E., Rotter H., Varmuza K., *Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition*, Analytica Chimica Acta 2005, 544 (1–2), 191–198. DOI: 10.1016/j.aca.2005.01.041.
- [47] Rybak W., Moroń W., Ferens W., *Dust ignition characteristics of different coal ranks, biomass and solid waste*, Fuel 2019, 237, 606–618. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.10.022.
- [48] Czajka K., Kisiela A., Moroń W., Ferens W., Rybak W., *Pyrolysis of solid fuels: Thermochemical behaviour, kinetics and compensation effect*, Fuel Processing Technology 2016, 142, 42–53. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.09.027.

- [49] Mlonka-Mędrala A., Magdziarz A., Dziok T., Sieradzka M., Nowak W., *Laboratory studies on the influence of biomass particle size on pyrolysis and combustion using TG GC/MS*, Fuel 2019, 252, 635–645, DOI: 10.1016/j.fuel.2019.04.091.