

Experimentální identifikace bioplynu produkovaného z anaerobního fermentoru

Experimental identificatin of biogas produced from anaerobic
fermenter

Bc. Tomáš Rapala

Diplomová práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky
akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš RAPALA**
Studijní program: **N 3902 Inženýrská informatika**
Studijní obor: **Automatické řízení a informatika**

Téma práce: **Experimentální identifikace bioplynu
produkovaného z anaerobního fermentoru**

Zásady pro vypracování:

1. Provedte literární studii zpracování odpadních lipoproteinů produkovaných koželužským průmyslem.
2. Stanovte matematický model anaerobní fermentace lipoproteinů.
3. Provedte matematickou simulaci kinetiky tvorby bioplynu.
4. Naměňte praktická experimentální data pro zvolené substráty.
5. Vypracujte návrh algoritmu řešení.
6. Zhodnoťte dosažené výsledky D.P.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. K. Kolomazník: Modelování zpracovatelských procesů -- Skripta FT VUT Brno
2. F. Kaštánek: Bioinženýrství ACADEMIA - Praha
3. James E. Bailey, David F. Ollis: Biochemical Engineering Fundamentals - McGraw-Hill Int. Ed.
4. Harvey W. Blanch, E. Terry Papoutsakis, Gregory Stephanopoulos: Foundations of Biochemical Engineering Kinetics and Thermodynamics in Biological Systems - ACS Symposium Series
5. Dionýz Ilkovič: Fyzika - SVTL
6. Kenneth K. Humphereys: Jelens Cost and Optimalization Engineering - McGraw-Hill Int.Ed.

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Karel Kolomazník, DrSc.
Ústav automatizace a řídicí techniky

Datum zadání diplomové práce:

19. února 2010

Termín odevzdání diplomové práce:

8. června 2010

Ve Zlíně dne 19. února 2010


prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.
děkan




prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Pro optimální řízení anaerobního reaktoru je třeba sledovat kinetiku produkce bioplynu. Experimentální identifikace bude prováděna spalovací difusní celou. Diplomová práce souvisí s projektem MPO – Suchá fermentace. Bude stanoven matematický model anaerobní fermentace lipoproteinů a matematická simulace kinetiky tvorby bioplynu. Návrh algoritmu řízení.

Klíčová slova: anaerobní reaktor, bioplynu, spalovací difusní celou, anaerobní fermentace

ABSTRACT

It is necessary to watch kinetics of production of biogas for optimal regulation of anaerobe reactor. Experimental identification will be performed using combustion diffuse chamber. This graduation thesis is connected to the MPO project – Dry fermentation. Mathematical model for anaerobe fermentation of lipoproteins and mathematical simulation of kinetics of biogas production will be established. Suggestion of regulation algorithm will be also proposed.

Keywords: anaerobe reactor, biomas, combustion diffuse chamber, anaerobe fermentation

Velmi rád bych poděkoval vedoucímu mé diplomové práce prof. Ing. Karlu Kolomazníkovi DrSc. za trpělivé vedení, množství podnětných připomínek a rad udílených při vypracování práce.

Také by jsem chtěl poděkovat všem, kteří mi pomáhali při praktických měřeních k této práci. Především Ing. Jiřímu Pechovi, který mi vždy ochotně pomohl cennými informacemi. Dále Ing. Aloisi Mynaříkovi a Karlu Kleinovi za ochotnou výpomoc při měření.

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k prezenčnímu nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen v příruční knihovně Fakulty aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně

.....
podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 LITERÁRNÍ STUDIE	10
1.1 ZHODNOCENÍ LITERÁRNÍ STUDIE	22
2 TEORETICKÁ ČÁST	24
2.1 MODELOVÁNÍ DYNAMIKY SUCHÉ FERMENTACE.....	24
2.2 NUMERICKÉ ŘEŠENÍ.....	29
2.2.1 Simulace v programu Matlab	29
2.2.2 Simulace v programu Wolfram Mathematica	32
2.3 NÁVRH ALGORITMU ŘÍZENÍ	34
II PRAKTICKÁ ČÁST	36
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	37
3.1 POPIS APARATURY A MĚŘENÍ.....	37
3.2 MĚŘENÍ PROLEKLÉHO BIOPLYNU	37
3.2.1 Funkční princip analyzátoru	37
3.2.2 Popis snímače.....	39
3.2.3 Zápis a archivace dat	39
3.2.4 Kalibrace analyzátoru.....	40
3.2.5 Měření objemu bioplynu	42
3.2.5.1 Popis detekce plynu	42
3.2.5.2 Příprava pro měření.....	44
3.3 SLEDOVÁNÍ KINETIKY ANAEROBNÍ REAKCE	44
3.4 ZHODNOCENÍ PRAKTICKÉ ČÁSTI.....	52
ZÁVĚR	53
ZÁVĚR V ANGLIČTINĚ	55
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	57
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	60
SEZNAM OBRÁZKŮ	62
SEZNAM TABULEK	63

ÚVOD

Průměrný člověk vyhodí každé dva měsíce stejné množství odpadků, jako sám váží. Stejným způsobem nakládají s odpady téměř všechny společnosti na celém světě a navíc za likvidaci odpadu ještě platí nemalé částky. Přitom většinu by šlo znovu použít. Přesto miliony tun kvalitních materiálů každoročně končí na skládkách nebo se pálí. Každou zbytečně vyhozenou tunu musí nahradit přírodní suroviny. Je nutné je pokácet nebo vytěžit. Průmysl je musí znovu zpracovat. Důsledek: zbytečné ekologické škody z dolů a lomů, zbytečné exhalace z továren, zbytečné toxické odpady, zbytečná spotřeba uhlí a ropy k výrobě energie.

Tato práce je úzce spjata s globálním problémem likvidace odpadů a jeho následného znovu využití. Nebude se však zabývat rozsáhlým tématem veškerých odpadů, ale soustředí se pouze na problematiku výroby bioplynu z komunálního odpadu. Tři základní možnosti využití bioplynu jsou: kombinovaná výroba elektřiny a tepla, případně prostá výroba tepla, využití v dopravě a dodávky bioplynu do plynárenské sítě nebo výrobcům tepla. Zabýváním se výrobou bioplynu je tedy velmi opoatněné a jak z ekonomického tak z ekologického hlediska se toto téma skloňuje stále častěji.

Cílem této práce je zpracovat literární studii produkce bioplynu z komunálních odpadů, zhodnotit teoretické poznatky a sestavit vhodný matematický model anaerobní fermentace. Dále provést matematickou simulaci anaerobní reakce a výslednou grafickou interpolací. Provést návrh algoritmu řízení, připravit pro měření koncentrace a objemového průtoku bioplynu, s čímž souvisí i kalibrace jednotlivých zařízení. Naměřit praktická experimentální data.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 LITERÁRNÍ STUDIE

Komunální odpad je významný pojem v oblasti odpadového hospodářství, zahrnuje směsný komunální odpad, separované sbírané složky (papír, plast, sklo, nápojové kartóny), nebezpečný odpad, objemný odpad, odpad ze zahrad a parků atd. [1]

Na celkové produkci odpadů v ČR v roce 2006 tvořil komunální odpad 14,9 %. [2]

Ale pokud se díváme na věc z hlediska spotřeby přírodních zdrojů, obrázek se změní. Poměr mezi objemem konečného odpadu a množstvím surovin, ze kterých pochází, je daleko větší u komunálního než třeba u průmyslového, zemědělského nebo důlního odpadu. Obsahuje totiž propracované výrobky, ve kterých je více původního materiálu. Na každý kilogram vyrobeného – a posléze vyhozeného – hliníku připadají čtyři kila těžebních odpadů a ještě další vznikají při tovární výrobě zboží. [4]

Zákon o odpadech (zákon č.185/2001 Sb.) je základním českým zákonem pro oblast odpadového hospodářství. Zavedl takzvanou "hierarchii odpadů", kde na prvním místě stojí předcházení vzniku odpadů a na druhém místě je znovupoužití již nepotřebných výrobků. Pro odpady pak dále platí, že materiálové využívání odpadů (recyklace) má mít přednost před energetickým využíváním, a to by zase mělo mít přednost před odstraňováním odpadů (tedy skládkováním). [3]

Níže jsou rozepsány jednotlivé definice a koncepty popisující Zákon o odpadech (zákon č.185/2001 Sb.)

Odpad - je každá movitá věc, které se osoba zbavuje, má úmysl nebo povinnost se jí zbavit a přísluší do některé ze skupin odpadů uvedených v příloze č. 1 k tomuto zákonu.

Komunální odpad - veškerý odpad vznikající na území obce činností fyzických osob, pro kterou nejsou právními předpisy stanovena zvláštní pravidla nebo omezení, s výjimkou odpadů vznikajících u právnických osob nebo osob oprávněných k podnikání. Komunálním odpadem se také rozumí odpad vznikající při čištění veřejných komunikací a prostranství, při údržbě veřejné zeleně včetně hřbitovů.

Nebezpečný odpad – odpad uvedený v Seznamu nebezpečných odpadů uvedeném v prováděcím právním předpise a jakýkoliv jiný odpad vykazující jednu nebo více nebezpečných vlastností uvedených v příloze č. 2 k tomuto zákonu.

Odpadovým hospodářstvím - činnost zaměřená na předcházení vzniku odpadů, na nakládání s odpady a na následnou péči o místo, kde jsou odpady trvale uloženy, a kontrola těchto činností.

Nakládáním s odpady - jejich shromažďování, soustředování, sběr, výkup, třídění, přeprava a doprava, skladování, úprava, využívání a odstraňování.

Shromažďováním odpadů - krátkodobé soustředování odpadů do shromažďovacích prostředků v místě jejich vzniku před dalším nakládáním s odpady.

Skladováním odpadů - přechodné umístění odpadů, které byly soustředěny (shromážděny, sesbírány, vykoupěny) do zařízení k tomu určeného a jejich ponechání v něm.

Skládkou odpadů - technické zařízení určené k odstraňování odpadů jejich trvalým a řízeným uložením na zemi nebo do země.

Úpravou odpadů - každá činnost, která vede ke změně chemických, biologických nebo fyzikálních vlastností odpadů (včetně jejich třídění) za účelem umožnění nebo usnadnění jejich dopravy, využití, odstraňování nebo za účelem snížení jejich objemu, případně snížení jejich nebezpečných vlastností.

Materiálovým využitím odpadů - náhrada prvotních surovin látkami získanými z odpadů, které lze považovat za druhotné suroviny, nebo využití látkových vlastností odpadů k původnímu účelu nebo k jiným účelům, s výjimkou bezprostředního získání energie.

Energetickým využitím odpadů - použití odpadů hlavně způsobem obdobným jako paliva za účelem získání jejich energetického obsahu nebo jiným způsobem k výrobě energie.

Odstraňováním odpadů - zákon o odpadech v paragrafu 11 "Přednostní využívání odpadů" říká, že uložením na skládku mohou být odstraňovány pouze ty odpady, u nichž jiný způsob odstranění není dostupný nebo by přinášel vyšší riziko pro životní prostředí nebo lidské zdraví. Každý má při své činnosti zajistit přednostně využití odpadů před jejich

odstraněním. Tato hierarchie se však bohužel v praxi příliš nedodržuje, jinak by většina komunálních odpadů nemohla končit na skládkách (což je vlastně odstranění odpadů). [3]

Komunální odpady (odpady z domácností a podobné živnostenské, průmyslové odpady a odpady z úřadů) včetně složek z odděleného sběru.

Katalog stanovuje vyhláška č. **381/2001 Sb.**, kterou se stanoví Katalog odpadů, Seznam nebezpečných odpadů a Seznamy odpadů a států pro účely vývozu, dovozu a tranzitu odpadů a postup při udělování souhlasu k vývozu, dovozu a tranzitu odpadů.

Odpady označené * jsou kategorizovány jako nebezpečné odpady.

20	KOMUNÁLNÍ ODPADY (ODPADY Z DOMÁCNOSTÍ A PODOBNÉ ŽIVNOSTENSKÉ, PRŮMYSLOVÉ ODPADY A ODPADY Z ÚŘADŮ), VČETNĚ SLOŽEK Z ODDĚLENÉHO SBĚRU
20 01	Složky z odděleného sběru (kromě odpadů uvedených v podskupině 15 01)
20 01 01	Papír a lepenka
20 01 02	Sklo
20 01 08	Biologicky rozložitelný odpad z kuchyní a stravoven
20 01 10	Oděvy
20 01 11	Textilní materiály
20 01 13*	Rozpouštědla
20 01 14*	Kyseliny
20 01 15*	Zásady
20 01 17*	Foto-chemikálie
20 01 19*	Pesticidy
20 01 21*	Zářivky a jiný odpad obsahující rtuť

20 01 23*	Vyřazená zařízení obsahující chlorofluoruhlovodíky
20 01 25	Jedlý olej a tuk
20 01 26*	Olej a tuk neuvedený pod číslem 20 01 25
20 01 27*	Barvy, tiskařské barvy, lepidla a pryskyřice obsahující nebezpečné látky
20 01 28	Barvy, tiskařské barvy, lepidla a pryskyřice neuvedené pod číslem 20 01 27
20 01 29*	Detergenty obsahující nebezpečné látky
20 01 30	Detergenty neuvedené pod číslem 20 01 29
20 01 31*	Nepoužitelná cytostatika
20 01 32 *	Jiná nepoužitelná léčiva neuvedená pod číslem 20 01 31
20 01 33*	Baterie a akumulátory, zařazené pod čísla 16 06 01, 16 06 02 nebo pod číslem 16 06 03 a netříděné baterie a akumulátory obsahující tyto baterie
20 01 34	Baterie a akumulátory neuvedené pod číslem 20 01 33
20 01 35*	Vyřazené elektrické a elektronické zařízení obsahující nebezpečné látky neuvedené pod čísly 20 01 21 a 20 01 23 ⁶⁾
20 01 36	Vyřazené elektrické a elektronické zařízení neuvedené pod čísly 20 01 21, 20 01 23 a 20 01 35
20 01 37*	Dřevo obsahující nebezpečné látky
20 01 38	Dřevo neuvedené pod číslem 20 01 37
20 01 39	Plasty
20 01 40	Kovy
20 01 41	Odpady z čištění komínů
20 01 99	Další frakce jinak blíže neurčené
20 02	Odpady ze zahrad a parků (včetně hřbitovního odpadu)
20 02 01	Biologicky rozložitelný odpad

20 02 02	Zemina a kameny
20 02 03	Jiný biologicky nerozložitelný odpad
20 03	Ostatní komunální odpady
20 03 01	Směsný komunální odpad
20 03 02	Odpad z tržišť
20 03 03	Uliční smetky
20 03 04	Kal ze septiků a žump
20 03 06	Odpad z čištění kanalizace
20 03 07	Objemný odpad
20 03 99	Komunální odpady jinak blíže neurčené

⁶⁾ Nebezpečné součástky z elektrického a elektronického příslušenství mohou zahrnovat akumulátory a baterie uvedené v podskupině 16 06 a označené jako nebezpečné; rtuťové přepínače, sklo z obrazovek a jiné aktivované sklo atd.

Tabulka 1 Katalog odpadů - skupina 20 [6]

Je mnoho způsobů zpracování komunálních odpadů. Nyní nastíníme jednotlivé druhy nakládání s komunálním odpadem.

Mezi nejčastější způsoby dalšího nakládání s komunálními odpady v ČR patří především skládkování, dále pak spalování, kompostování, anaerobní rozklad biologicky rozložitelných odpadů včetně odpadů ze zeleně a odpadů z veřejného stravování (kofermentační technologie), využívání tuhých odpadů ve fermentorech pro anaerobní stabilizaci kalů z čistíren odpadních vod veřejných kanalizací a zemědělské bioplynové stanice. Ve světě se ještě využívá mechanicko - biologická úprava a anaerobní rozklad komunálního odpadu [2].

V zemích EU dochází v současné době k omezování ukládání komunálního odpadu na skládky, zvyšuje se podíl materiálového využití odpadů (recyklace a kompostování) před skládkováním. Přesto odstraňování skládkováním je nejčastější způsob nakládání s

komunálním odpadem v ČR, ale i ve většině dalších zemí EU. I přes legislativní omezení bude i v ČR v nejbližší budoucnosti skládkování s velkou pravděpodobností nezbytnou součástí nakládání s odpady, ale množství komunálního odpadu takto ukládaného by se mělo postupně snižovat. [2]

Skládka je zařízení pro trvalé uložení odpadu a je to nejstarší řešení problému s likvidací odpadu lidské činnosti. V historii byly skládky nejčastější formou organizovaného odpadového managementu, společně se spalováním, a zůstávají ve své pozici na mnoha místech ve světě. U trvalých skládek zodpovídá provozovatel úložiště za odpad, od chvíle převzetí.

Skladovat odpad můžeme i dočasně, a to do té doby, než bude uvedena do provozu technologie pro jeho úplné zneškodnění. Za tyto odpady zodpovídá jejich původce a platí za ně poplatek po dobu jejich uskladnění.

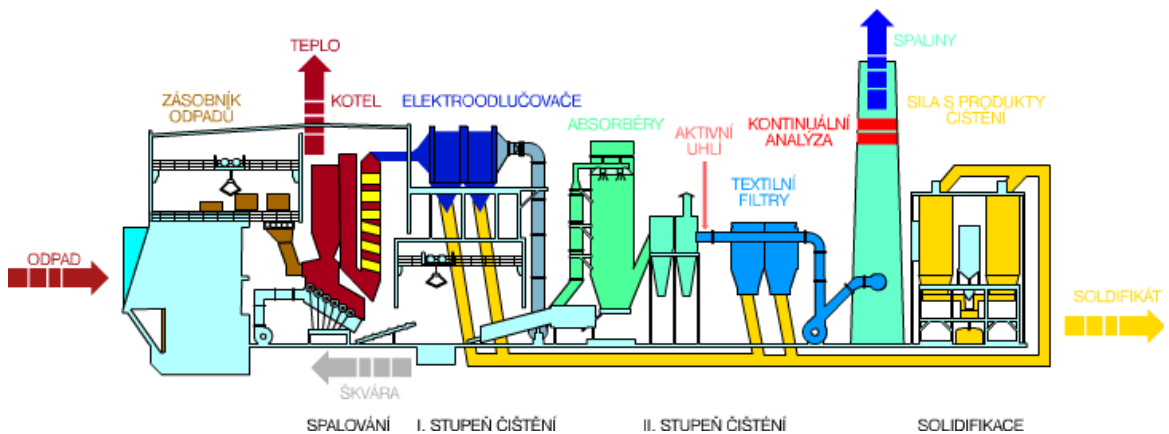
Další možností je tepelné zpracování. Tepelným zpracováním se myslí zejména spalování odpadu s využitím, nebo bez využití vzniklého tepla, přímým oxidačním spalováním, jakož i se zařízením určeným pro jiné způsoby tepelného zpracování (pyrolýzu; zplyňování; plazmové procesy, pokud jsou vzniklé látky následně spáleny). Spolu spalovacím zařízením je míněno zařízení, jehož hlavním účelem je využití energie, nebo výroby hmotných výrobků, a které používá odpad způsobem obdobným jako základní nebo přídatné palivo. [7]

Spalování odpadů - zneškodňování odpadů při němž je v reaktivním prostoru obsah kyslíku stechiometrický nebo vyšší než je třeba k oxidaci přítomných látek spálením. Jedná se o kontrolovatelný proces oxidace tuhých, kapalných nebo plynných látek na CO₂, vodu, popel a další látky, které jsou obsaženy v kouřových plynech a popelu. Spalování odpadů se dělí na nízkoteplotní (do 1000 °C) a vysokoteplotní (nad 1000 °C). Spalovat je možno komunální odpad, průmyslový odpad, čistírenské kaly apod. Spalovat by se mělo jen minimální množství odpadů, které již nelze použít jako druhotné suroviny.

Jako příklad spalovny jsem uvedl schéma brněnské spalovny SAKO [8]

Spalovna zahrnuje:

- spalovací linky
- zařízení pro příjem odpadu, skladování a předzpracování odpadu na místě
- systém přívodu odpadu, paliva a vzduchu
- kotle
- zařízení k čištění odpadních plynů
- komíny
- místní zařízení pro skladování tuhých zbytků a vod
- zařízení a systémy pro řízení spalovacího procesu a pro monitorovací zařízení



Obrázek 1 Schéma brněnské spalovny SAKO [8]

- I. stupeň čištění - odloučení pevného úletu ze spalin na elektrostatických odlučovačích, redukce oxidů dusíku pomocí redukčních roztoků.
 - II. stupeň čištění - polosuchá vápenná metoda čištění spalin, odstranění těžkých kovů, dioxinů a jiných POPs typu PCDD/F, PCB a PAU. Kontinuální analýza - vyčištěné spaliny jsou před vstupem do komína kontrolovány.
- Solidifikace - odpadní produkt z II. stupně čištění obsahuje množství solí a těžkých kovů, které by mohly být vyluhovány kyselým deštěm, proto se upravuje solidifikací.

Asi nejjednodušší zpracování odpadů je kompostování. Je to anaerobní rozklad biologicky rozložitelných odpadů. Ke kompostování se využívají bioplynové stanice, což je technologické zařízení využívající procesu anaerobní digesce ke zpracování bioodpadu, případně jiného biologicky rozložitelného materiálu. Hlavním produktem anaerobní digesce je bioplyn, který lze využít jako alternativní zdroj energie.

Anaerobní digesce (anaerobní fermentace) je proces, při kterém mikroorganismy rozkládají organický materiál bez přístupu vzduchu. Může probíhat samovolně v přírodě nebo řízenou metodou v bioplynových stanicích. Celý proces probíhá ve čtyřech základních fázích:

1. hydrolyza - hydrolytické mikroorganismy štěpí makromolekulární organické látky na menší molekuly schopné transportu do buňky, kde probíhají další fáze
2. acidogeneze - produkty hydrolyzy jsou štěpeny na jednodušší látky (kyseliny, alkoholy, CO_2 , H_2)
3. acetogeneze - tvorba kyseliny octové, CO_2 a H_2
4. methanogeneze - vznik methanu ze směsi CO_2 a H_2 nebo z kyseliny octové; vedlejším produktem je CO_2

V současné době dochází k omezování ukládání komunálního odpadu na skládky, zvyšuje se podíl materiálového využití odpadů (recyklace a kompostování) před skládkováním.

Recyklace znamená takové nakládání s odpadem, které vede k jeho dalšímu využití. Recyklace umožňuje šetřit obnovitelné i neobnovitelné zdroje a v některých případech může omezovat zátěž životního prostředí, dělí se na přímou a nepřímou. Přímá recyklace znamená znovu využití věci bez další úpravy (typickou přímou recyklací je znovu využití automobilových součástek z vrakoviště). Nepřímá recyklace zahrnuje znovu využití pomocí znovu zpracování materiálu z odpadu.

Nyní se zaměřím na možnosti zpracování odpadních koželužských tuků. Tyto metody jsou v literatuře relativně dobře popsány.

Popisovány jsou zde zejména anaerobní rozklady tuků a také sám anaerobní proces.

Při rozkladu tuků se uvádí, že měrná produkce bioplynu se pohybuje v rozmezí 1,1 – 1,5 m³ plynu / kg rozložitelné hmoty [10]. Při anaerobní likvidaci pevných nečinných odpadů se doporučuje nejprve praním odstranit tenzory, vápník, sulfidy a uhličitany, dále provést homogenizaci, naředění kalem a upravit pH.

Anaerobní likvidaci odpadů z koželužen popisuje práce [11]. Zde se zpracoval odpad obsahující 13% tuku v sušině ve směsi s kaly (1:2) a během 20 dnů se zpracovalo 4,3 t odpadu ve složení 70% klijovky, 23% štípenky a 7% chlupů. Tento odpad se pomlel a smísil s kaly z čistírny odpadních vod. Následná směs obsahující 12% koželužského odpadu se podrobila anaerobnímu vyhnívání. Za pokusu bylo obdrženo 800m³ bioplynu tj. 186 l / kg.

Zatímco v práci [12],[13] Pauckner uvádí produkci bioplynu 7-30 l / kg organické sušiny. Na základě provedeného experimentu prohlašuje, že odpad se odbourává nedokonale.

Úspěšný postup ke zvládnutí anaerobního rozkladu pevných odpadů popisuje práce [14] a [15]. Nejprve průmyslový odpad zbavit toxických inhibičních látek a poté ho smíchat s odvodněným kalem.

Anaerobní stabilizaci kalů je věnována velká pozornost v práci [16], kde se staticky sledovala anaerobní stabilizace směšných kalů skládajících se ze směsi kalů koželužských a kalů z městské čistírny odpadních vod. V práci [16] je také řešen vliv loužené strojní klijovky obsahující 69% tuku (vztaženo na sušinu) a tukové pěny z usazovacích nádrží obsahující 81% tuku (vztaženo na sušinu) na produkci kalového plynu. V případě samotných kalů se nedosáhlo 50% stupně vyhnití ani po 47 dnech, přidavek tukové pěny měl velmi příznivý vliv na vyhnívací proces, kdy došlo k 63 – 65% odbourání přímo extrahovatelných látek. Pokud přidáme tukovou složku do vyhnívacího systému,lepší se fermentační vlastnosti směšného kalu a zvýší se produkce bioplynu. Po přidání strojní klijovky se sníží produkce bioplynu o 16%. Z řady zkoušek uvedených v práci [16] je zřejmé, že v případě dávkování tukové bílkoviny se zřetelně sníží produkce plynu.

Práce [17] se zabývá případným toxickým účinkem mastných kyselin vzniklých hydrolyzou tuků na methanogenní bakterie při zpracování tukových odpadů. Je zde uvedeno, že toxický účinek vyšších mastných kyselin a alkoholů se projeví až při vyšších koncentracích. Za nízkých koncentrací mohou být podrobeny anaerobnímu rozkladu bez větších problémů.

Podle novějších poznatků se vymezují čtyři stádia rozkladu:

1. Tuky a bílkoviny se enzymaticky hydrolyzují a jsou převedeny na rozpustnou formu.
2. Rozpustné meziprodukty jsou přeměňovány na nižší mastné kyseliny, alkoholy, aldehydy, oxid uhličitý a vodík.

Tyto prvé dvě stádia mohou být aktivovány stejnými bakteriovými skupinami.

3. Třetí stádium se vyznačuje vznikem acetátů a těkavých mastných kyselin působením acetogenních bakterií.
4. V posledním stádiu methanogenní bakterie provádějí rozklad acetátů na konečné produkty – metan a oxid uhličitý.

Pokud jsou ve zpracovávaném systému přítomny sírany, jsou desulfuračními bakteriemi přeměňovány na sirovodík. Desulfurační bakterie ovlivňují symbiózu acetogenními a metanogenními bakteriemi tak, že využívají ke svému metabolismu přednostně oxid uhličitý, vodík a těkavé kyseliny, které se již vytvořily. Dokud jsou v prostředí přítomny kyslíkaté sloučeniny síry, převládá tvorba sirovodíku nad methanem. To má za následek zpomalení nebo zastavení růstu metanogenních bakterií a navíc přítomný sirovodík může způsobit jejich otravu.

Pro úspěšný průběh anaerobní reakce jsou rozhodující teplota, pH, obsah toxických látek, celkový obsah organického podílu a jeho poměr k inertu. Teplota ovlivňuje nejvíce poslední stádium tj. methanogenezi. Methanogenní bakterie mají nižší rychlost reprodukce a jsou citlivé na teplotní změny. Jako optimální teplota pro methanogenní proces se doporučuje 37°C [18]. Závislost procesu na pH je komplikované, neboť v každé následné reakci je jiné optimální pH. Jestliže jsou fáze jednotlivých směsí a odpovídajících

schopností v rovnováze, pak je systém vzhledem k pH podle [18] samoregulovatelný a nastaví si pH v neutrální oblasti. V oblasti toxicity jsou to hlavně těžké kovy a pak specifikované jedy, které jsou dány původem zpracovaného odpadu. Také působí toxicky některé soli draslíku, vápníku, sodíku, hořčíku a v neposlední řadě vyšší obsahy čpavku a jak již bylo zmíněno sirovodík, který je produktem desulfuračních bakterií.

V následující tabulce 2 je zobrazen vliv koncentrace některých anaerobních jedů.

substance	neovlivňuje	brzdí	otravuje
Dusík	50-200	1500-3000	3000
Vodík	100-200	3500-5500	8000
Draslík	200-400	2500-4500	12000
Hořčík	75-150	1000-1500	3000
Vápník	100-200	2400-4500	8000
Měď	100	150-250	300
Zinek	50	150	250
Nikl	50	100-300	500
Chrom(VI)	-	100	200
Chrom(III)	50	100-300	300
Železo(III)	100	150-300	300
Železo(II)	100	300-500	500
Kyanidy	1	2-4	5
Sulfidy (pH≤7)	-	30	50
Sulfidy (pH>7)	50	100	200
Detergenty	100	150-300	500
Fenoly	50	100	150

Tabulka 2 Vliv koncentrace mg/l některých látek na anaerobní proces

Dalším důležitým aspektem je hranice přetížení či zahlcení reaktoru, kdy může dojít k přebytku kyseliny, načež nedojde k methanogenní reakci. Tento faktor je řešen v práci [19], kde je doporučeno kontinuální dávkování substrátu, které zajišťuje konstantní

reprodukcí bakterií. Takto dosáhneme stálých optimálních podmínek chodu anaerobního reaktoru. Kontrolou chodu anaerobní reakce je také teplota reaktorového lože, která by neměla kolísat. V mezofilním režimu je doporučována teplota v rozmezí 35-37°C a v termofilním režimu 50-55°C, což je doporučeno i v práci [18]. V práci [19] se doporučuje kontinuální měření pH a jeho udržování v optimálním rozsahu 6,5 – 8,5. Je zde zmíněn i příznivý vliv míchání, vhodné naočkování a v některých případech dodání živin (fosfor, dusík). V práci [18] je rozebrán návrh anaerobních reaktorů a jsou zde poukázány dosavadní dosažené výsledky. Poukazuje na dva způsoby návrhu. První způsob – přímé modelování a projekce vychází ze zkušeností. V druhém případě – nepřímé projektování je základem bioreaktorového inženýrství. V praxi je tedy doporučováno využívat obou metod rovnoměrně.

S návrhem anaerobního reaktoru úzce souvisí jeho optimální provoz (dávkování substrátu, dávkování kalu, transport tepla a míchání). Existuje optimální frekvence otáčení při míchání vyhnívací směsi, která zajistí úzkou prostorovou symbiózu acetogenních a methanogenních bakterií. Pokud jsou však otáčky vyšší než optimální, symbióza je porušena a účinnost anaerobního procesu je snížena. Optimum otáček je dáno dosažením účinného transportního procesu uvnitř bioreaktorového lože s minimálním dynamickým narušením biomasy. Pro optimální udržení procesu je třeba optimalizovat ohřev a dávkování substrátu. Práce [18] v tomto případě doporučuje používat výměníky tepla s vysokým výkonem, recirkulovat přiměřenou část kalu a udržovat minimální rozdíl teplot mezi kalem vstupním a kalem v reaktoru. Toto je možné realizovat vhodným poměrem nástřiku a recirkulátu.

Pro zvýšení účinnosti a dokonalosti likvidace odpadů se doporučuje vhodná kombinace anaerobního a aerobního zpracování odpadů, neboť produkovaný anaerobní kal se snadno zpracovává aerobním procesem [20].

Abychom mohli úspěšně zavést anaerobní proces do praxe, je třeba znát aktivitu jednotlivých kalů vzhledem k vlastní methanogenní reakci rozkladu acetátu na methan [21],[22]. Podle [23], aktivita kalu souvisí s obsahem methanogenních bakterií, proto je snaha různým způsobem zmíněný obsah methanogenních bakterií kvantitativně vyjádřit

[24],[25]. Objektivní metoda je založena na kinetice methanogenní reakce. Inkubační doba růstu bakterií byla maximálně 24 hodin a po této době se stanovila aktivita kalu jako maximální rychlost tvorby methanu vztažená na objem kapaliny v testovacím reaktoru [23]. Velice podstatným problémem je stabilita anaerobního procesu, který souvisí s vratnou, případně nevratnou otravou mikrobiálního systému. Ve většině případů se jedná o vratnou inhibici, neboť mikroorganismy mají velkou schopnost adaptace na změněné podmínky [28].

1.1 Zhodnocení literární studie

Mým cílem bylo provést literární studii, která by poskytla informaci o problematice a zpracování komunálních odpadů se zřetelem na tukové odpady produkované gastronomickými zařízeními a tukové odpady kožedělného průmyslu. Dále jsem se zabýval s aktuálním problémem odpadu jako takového a uvedl takové práce, které popisují zpracování či anaerobní likvidaci tukových odpadů. Tukové odpady kožedělného průmyslu jsou v řadě případů složkou odpadu komunálního. Je tedy třeba seznámit se i s těmito odpady. Komunální odpad je široké označení pro jednotlivé druhy odpadů, proto je také popsána hierarchie odpadů. Na prvním místě stojí předcházení vzniku odpadů a na druhém místě je znovupoužití již nepotřebných výrobků, čímž se zabývám a což je vlastně podstatou celé této práce. Abychom mohli řešit daný odpad a jeho zpracování, je třeba znát jednotlivé definice a koncepty odpadů, které popisuje Zákon o odpadech (zákon č.185/2001 Sb.) Dále jsou jednoduše popsány způsoby zpracování odpadů, kde jeden ze způsobů je i anaerobní digesce (anaerobní fermentace), kterému se dále podrobněji věnuji.

V jednotlivých pracích se názory na vhodnost popisující anaerobní rozklad tuhých odpadů kožedělného průmyslu poměrně liší, v některých případech si i odporují. Rozpory se týkají výtěžku bioplynu a stupně rozložitelnosti komunálního odpadu. Ať už by jsem se přiklonil k pozitivnímu či negativnímu stanovisku, je třeba celou záležitost patřičně podrobit speciálnímu výzkumu, který pomůže vyřešit problémy s vlastnostmi komunálního odpadu, aby mohl být bezpečně navrhnout příslušný vyhnívací reaktor. Další prostudované práce se zabývají stanovením aktivity kalů a určení rychlosti rozhodujícího kroku v systému následných reakcí rozpadu triglyceridů vyšších mastných kyselin na acetáty a metanogenní reakce acetátu na oxid uhličitý a metan. Stanovení aktivit kalů se ve většině

případů testují na methanogenní reakci rozpadu acetátu na metan a při hodnocení převládá kinetické hledisko.

Jedním z problémů je určení správné rychlosti určujícího kroku. Zde se jednotlivé práce zabývající se tímto problémem liší. Asi dvě třetiny prací konstatují, že rychlost určující krok je poslední fáze, to je rozklad acetátu a jedna třetina prací je pro acetogenezi, to je rozklad vyšších mastných kyselin na acetáty. Některé práce upozorňují na možný řídicí krok, kterým je hydrolyza polymerních materiálů (bílkoviny, polysacharidy atd.). V důsledku možné inhibice methanogenní reakce, vznikajícími nižšími mastnými kyselinami, se doporučuje v některých případech provádět anaerobní proces ve dvou stupních.

Jedna z hlavních nevýhod anaerobní reakce je problém stability procesu a možného zahlcení. Tomuto problému se věnuje celá řada prací. Stabilita anaerobní reakce je spojena s možnou reverzibilní, případně invertibilní otravou aktivního kalu těžkými kovy, nebo organickými podíly pocházejícími z pomocných koželužských přípravků. Mnoho prací se zde přiklání k adsorpčnímu mechanismu. Jak již bylo zmíněno, zahlcení anaerobního reaktoru je možné předejít použitím více stupňových pochodů, které jsou však finančně náročné. Při jednostupňovém provedení je možno nasadit systém automatické regulace. Na inhibice se často upozorňuje vzdušným kyslíkem.

Celý proces je velmi složitý a tudíž není možné provést návrh anaerobního reaktoru bez experimentů v laboratorním, případně poloprovozním měřítku. Co se týče návrhu pro zavedení automatizovaného systému řízení, je tedy nutné provést etapu, která se nazývá průzkum výrobní soustavy. Tato etapa pak zahrnuje provedení modelování anaerobního procesu pomocí matematické analýzy složitého heterogenního systému, ve kterém probíhají biochemické reakce. V teoretické části se tedy budu zabývat matematickou simulací anaerobního procesu, mechanismem kinetiky následných reakcí a jednoduchým návrhem algoritmů řízení.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Modelování dynamiky suché fermentace

Při dnešní narůstající spotřebě energie, trvalé udržitelnosti energetického sektoru a ochraně životního prostředí, je v zájmu nalézt stále nové energetické zdroje, v nejlepším případě obnovitelné. Obnovitelný zdroj energie znamená využití přístupných forem energie na Zemi, získané primárně především z jaderných přeměn v nitru Slunce. Dalšími zdroji jsou také teplo zemského nitra a setrvačnost soustavy Země-Měsíc. Na zemi je energie čerpána ve formách, např. sluneční záření, větrné energie, vodní energie, energie přílivu, geotermální energie, biomasy a další.

Energie ze Slunce má největší potenciál ve smyslu množství energie, které nám může poskytnout. Tím pádem většina obnovitelných zdrojů pochází ze slunečního záření. Má přímé využití slunečního záření k výrobě tepla nebo elektřiny. Je to zřejmě jediný obnovitelný zdroj, který je schopen pokrýt veškerou současnou potřebu energie. Energetický příkon ze Slunce je ve vzdálenosti, v níž se nachází Země, přibližně 1300 W/m². Tento výkon se označuje jako solární konstanta.

Při přeměně energie nějakým technickým zařízením (Sluneční kolektor, Fotovoltaický článek) přímo, mluvíme obvykle o sluneční energii. Pokud je tato energie předtím vázána v živých organismech (většinou se jedná o formu sloučenin uhlíku - například ve dřevě, olejnatých rostlinách, obilí), mluvíme o bioenergii. Zdrojem bioenergie jsou biopaliva, která se podle skupenství dělí na biopaliva tuhá, kapalná a plynná.

V přírodě podléhá biomasa a částečně i biologicky rozložitelný komunální odpad samovolnému biologicko-chemickému procesu, produkujícímu bioplyn a organický zbytek obohacující půdu organickým podílem, čímž se zvyšuje její kvalita. Samovolný rozklad v přírodních podmínkách lze samozřejmě převést do průmyslového prostředí a tím daný přírodní děj lépe zhodnotit. Mechanismus produkce bioplynu je výsledkem řady simultánních reakcí, z nichž každý dílčí krok je specificky katalyzován enzymy, které jsou produkovány anaerobními mikroorganismy. Produkt jedné skupiny mikroorganismů se stává substrátem pro další skupinu, až po konečný proces vznikajícího bioplynu, což je prakticky směs methanu a oxidu uhličitého.[9]

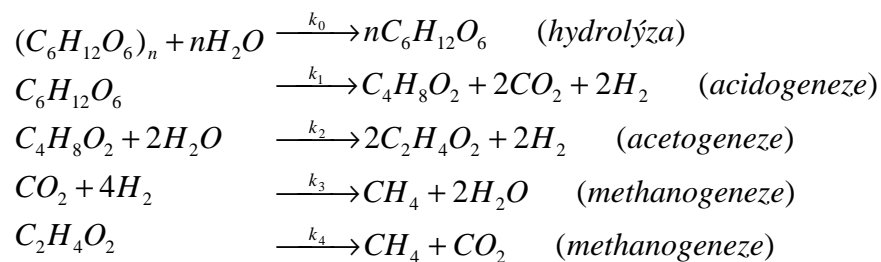
Proces můžeme rozdělit do 4 hlavních fází:

1. **Hydrolýza:** při které makromolekulami látky depolymerizují na sloučeniny s nižší molární hmotností, případně až na své základní stavební jednotky – monomery. Proces hydrolýzy může probíhat čistě chemicky např. kyselinou solnou, nebo pomocí extracelulárních hydrolytických enzymů, produkovaných hlavně fermentačními bakteriemi.
2. **Acidogeneze:** působením extracelulárních enzymů dochází mimo buňky k hydrolytickému štěpení makromolekulárních látek na jednodušší sloučeniny, především mastné kyseliny, alkoholy, oxid uhličitý a vodík. Fermentací těchto látek vzniká směs produktů, jejichž složení je závislé na druhu počátečního substrátu a na reakčních podmínkách. Při nízké koncentraci vodíku vzniká kyselina octová, při vyšší koncentraci vodíku jsou produkovány vyšší organické kyseliny, zejména kyselina mléčná a alkohol. Dalším důležitým faktorem při vyšším parciálním tlaku vodíku je hodnota pH reakční směsi. Při vyšších hodnotách pH dochází k máselnému kvašení a hlavním produktem je kyselina máselná, v kyseljším prostředí se realizuje mléčné kvašení, produkující α -hydroxiipropionovou kyselinu.
3. **Acetogeneze:** zde dochází k rozkladu látek vytvořených při acidogenezi, přičemž vzniká vodík, oxid uhličitý a kyselina octová. Možný je i vznik kyseliny mravenčí a methylalkoholu. Rozklad se děje za katalýzy enzymů, které produkují acetogenní mikroorganismy. Je zde žádoucí součinnost s dalšími skupinami mikroorganismů, které spotřebovávají vodík, jehož přebytek brzdí aktivitu acetogenních bakterií a snižují tedy produkci bioplynu.
4. **Methanogeneze:** je posledním stupněm následných reakcí, kdy methanogenní bakterie rozkládají jednoduché organické substráty jako je hlavně kyselina octová, mravenčí, methanol, případně methylamin. Tento poslední krok je nejpomalejší,

z pohledu chemické reakční kinetiky rychlost určujícím (řídícím krokem). Další produkce methanu je výsledkem působení hydrogeno-trofních methanogenních bakterií, které produkují methan hydrogenací oxidu uhličitého, čímž zvyšují výtěžnost acetogenních mikroorganismů.

Celkový popis procesu suché fermentace přímo závisí na rozložení chemického popisu v předem uvedených čtyřech fázích. Vzhledem k tomu, že výchozí materiál je substrát s hlavním biodegradabilním podílem celulosy mohou být sestaveny dva základní modely mechanismu acidogeneze. Za předpokladu nižšího pH, vzniká převážně kyselina mléčná a naopak při vyšším pH, vzniká kyselina máselná. Za reálných podmínek bude mechanismus o něco složitější, ale prozatím tyto dva mechanismy postačí. Zde se budeme zabývat dynamickému modelu suché fermentace v neutrálním nebo mírně kyselém prostředí.

Celkový chemický mechanismus suché fermentace v neutrálním nebo mírně kyselém prostředí může být popsán následujícími reakcemi ($k_0 - k_4$ jsou rychlostní konstanty příslušných reakcí):



Dále se budu zabývat matematickým popisem kinetiky této soustavy chemických reakcí. Změna koncentrace celulosy a glukosy nezávisí na koncentraci ostatních látek, kinetika těchto dvou reakcí je tedy zcela triviální. Relativní (bezrozměrná) koncentrace celulosy - c_C a relativní (bezrozměrná) koncentrace glukosy c_G .

$$\begin{aligned}
 \partial_t c_C &= -k_0 c_C \\
 \partial_t c_G &= -k_0 c_C - k_1 c_G
 \end{aligned}$$

První rovnice je lineární homogenní diferenciální rovnice prvního řádu s počáteční podmínkou, jejímž řešením je

$$c_C(t) = c_{C0} e^{-k_0 t}$$

kde $c_C(0) = c_{C0}$ představuje počáteční podmínku. Druhá rovnice je lineární nehomogenní diferenciální rovnice prvního řádu s počáteční podmínkou, kde pravá strana je tvořena řešením rovnice první. Tato rovnice má (s počáteční podmínkou $c_G(0) = c_{G0}$) explicitní řešení ve tvaru

$$c_G(t) = \frac{k_0 c_{C0}}{k_1 - k_0} [e^{-k_0 t} - e^{-k_1 t}] + c_{G0} e^{-k_1 t}$$

pokud je $k_0 \neq k_1$ a řešení ve tvaru

$$c_G(t) = [k_0 c_{C0} t + c_{G0}] e^{-k_1 t}$$

pokud je $k_0 = k_1$. Takže koncentrace těchto dvou látek už v dalších rovnicích nepovažujeme za známé.

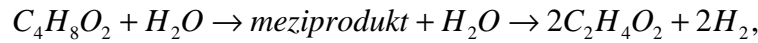
Zbylou soustavu provázaných reakcí (bez hydrolyzy) popíšeme standardním kinetickým modelem následující soustavou nelineárních obyčejných diferenciálních rovnic prvního řádu:

$$\begin{aligned} \partial_t c_1(t) &= k_1 c_G(t) - k_2 c_1(t) [c_3(t)]^m, \\ \partial_t c_2(t) &= 2k_2 c_1(t) [c_3(t)]^m - k_4 c_2(t), \\ \partial_t c_3(t) &= -2k_2 c_1(t) [c_3(t)]^m + 2k_3 c_4(t) [c_5(t)]^n, \\ \partial_t c_4(t) &= 2k_1 c_G(t) + k_4 c_2(t) - k_3 c_4(t) [c_5(t)]^n, \\ \partial_t c_5(t) &= 2k_1 c_G(t) + 2k_2 c_1(t) [c_3(t)]^m - 4k_3 c_4(t) [c_5(t)]^n \end{aligned}$$

kde pořadí látek je

(1,2,3,4,5) = (kyselina máselná, kyselina octová, voda, oxid uhličitý, vodík).

Přítomnost mocnin m a n u koncentrací vody a vodíku v modelu vyplývá z Guldberg-Waagova zákona. Jejich hodnota závisí na detailním mechanismu chemické reakce. Pokud například probíhá acetogeneze s jedním mezikrokem podle schématu



což je možné, bude hodnota $m = 1$. Pokud ovšem probíhá reakce přímo, potom je na vznik dvou molekul kyseliny octové (a dvou molekul vodíku) skutečně potřebná skutečná srážka jedné molekuly kyseliny mléčné a dvou molekul vody, jejíž pravděpodobnost je úměrná součinu $c_1(t)[c_3(t)]^2$, tedy $m = 2$. Vzhledem k tomu, že přesný mechanismus reakce není znám, budou hodnoty $m \in [1,2]$ a $n \in [1,4]$ považovány za neznámé parametry modelu.

Koncentrace methanu se v rovnicích explicitně nevyskytuje, protože ji lze snadno dopočítat z koncentrací kyseliny octové, oxidu uhličitého a vodíku podle vztahu

$$c_M(t) = c_{M0} + \int_{s=0}^t [k_4 c_2(s) + k_3 c_4(s) [c_5(s)]^n] ds,$$

kde $c_{M0} = c_M(0)$ je počáteční koncentrace methanu.

V tomto bezrozměrném modelu budou uvažovány počáteční podmínky ve tvaru

$$(c_{C0}, c_{G0}, c_{M0}) = (1, 0, 0),$$

$$(c_1(0), c_2(0), c_3(0), c_4(0), c_5(0)) = (0, 0, 1, 0, 0),$$

tedy na začátku je ve fermentační směsi jen celulóza a voda a to ve stejné koncentraci. Ostatní koncentrace jsou vztaženy k této počáteční koncentraci vody.

O rychlostních konstantách reakcí toho není příliš známo, jak bylo řečeno výše, je předpokládáno, že methanogeneze je nejpomalejší ze všech reakcí. Proto nastavíme hodnotu $k_4 = 1$ a rychlosti ostatních reakcí budeme vztahovat k této hodnotě.

2.2 Numerické řešení

Matematická simulace kinetiky tvorby bioplynu je provedena pomocí programu Matlab a Wolfram Mathematica. Výše uvedená soustava nelineárních diferenciálních rovnic prvního řádu s počátečními podmínkami je vyřešena standardní numerickou metodou (Runge – Kuttova metoda 4. řádu). Koncentrace glukosy a celulosy je přidána do soustavy rovnic. Koncentraci methanu je pak dopočítána numerickým integrálem.

2.2.1 Simulace v programu Matlab

Nejprve je uvedena programová část provedená v prostředí Matlab. V první řadě byl vytvořen M – File „vstupni_data_rovnice“ kde jsou zapsány počáteční relativní koncentrace všech látek, relativní rychlosti reakcí, předpokládané hodnoty koeficientů m , n a matice soustavy diferenciálních rovnic.

```
function dx=vstupni_data_rovnice(t,x)

%počáteční podmínky

k0=10;
k1=10;
k2=10;
k3=1;
k4=1;

Cc0=1;
Cg0=0;
Cm0=0;

%-----%

m=2;    %koefivient
n=2;    %koefivient

dx=zeros(7,1);    %matice rovnic

dx(1)=k1*x(7)-k2*x(1)*(x(3)^m);
dx(2)=2*k2*x(1)*(x(3)^m)-k4*x(2);
dx(3)=-2*k2*x(1)*(x(3)^m)+2*k3*x(4)*(x(5)^n);
dx(4)=2*k1*x(7)+k4*x(2)-k3*x(4)*(x(5)^n);
dx(5)=2*k1*x(7)+2*k2*x(1)*(x(3)^m)-4*k3*x(4)*(x(5)^n);
dx(6)=-k0*x(6);
dx(7)=k0*x(6)-k1*x(7);

%koncentrace slozky C1 (kyselina máselná)
%koncentrace slozky C2 (kyselina octová)
%koncentrace slozky C3 (voda)
%koncentrace slozky C4 (oxid uhličitý)
%koncentrace slozky C5 (vodík)
%koncentrace slozky Cc (celulosa)
%koncentrace slozky Cg (glukosa)
```

Obrázek 2 zápis M – Fileu „vstupni_data_rovnice“

Hlavní M – File s názvem „start“ je určen ke spuštění celé operace simulace. Zde se počítá numerické řešení soustavy diferenciálních rovnic pomocí funkce ‘ode45’, což je

numerická funkce Matlabu pro řešení diferenciálních rovnic. Zápis této funkce je pak následující:

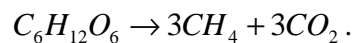
```
[t,x]=ode45(@vstupni_data_rovnice,[0 5],[0 0 1 0 0 1 0],options);
```

Výpočet koncentrace methanu je zapsán ve tvaru:

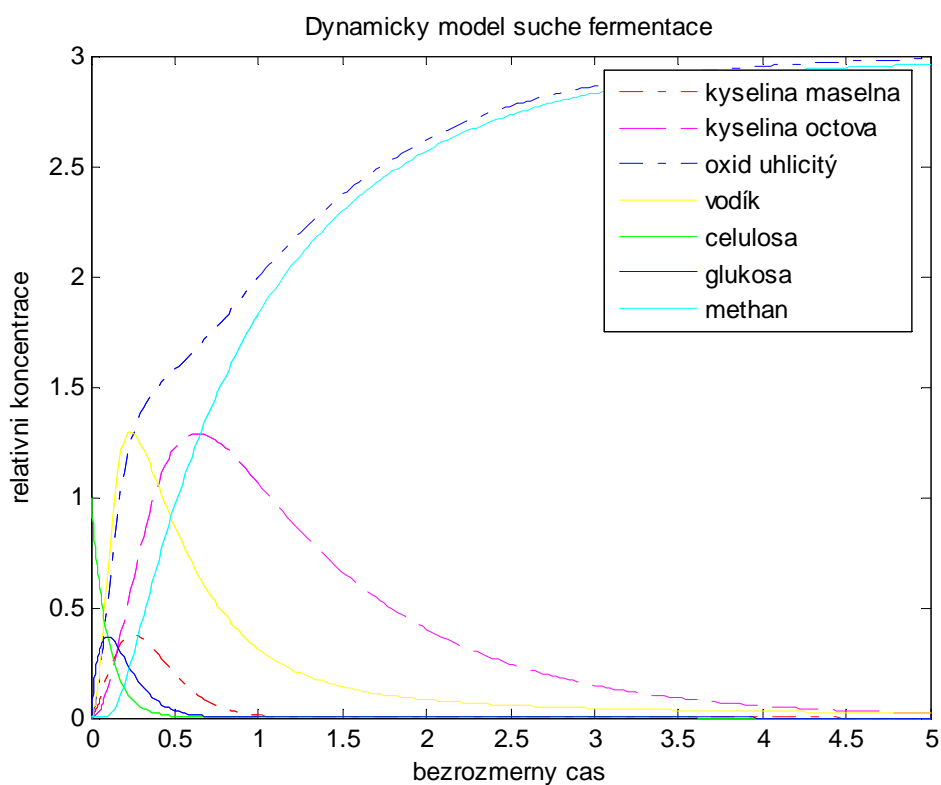
```
% vypocet koncentrace methanu
nn=length(t);
met=zeros(nn,1);
met(1)=Cm0;
for i=2:1:nn
    dt=t(i)-t(i-1);
    rust=k4*x(i,2)+k3*x(i,4)*(x(i,5))^n;
    met(i)=met(i-1)+dt*rust;
end
```

Na konci M – Filu je část pro vykreslení průběhu koncentrací v závislosti na čase. Za použití výše uvedených počátečních podmínek je výsledek průběhů koncentrací zobrazený na obrázku 3. Všechny soubory jsou k dispozici na přiloženém CD.

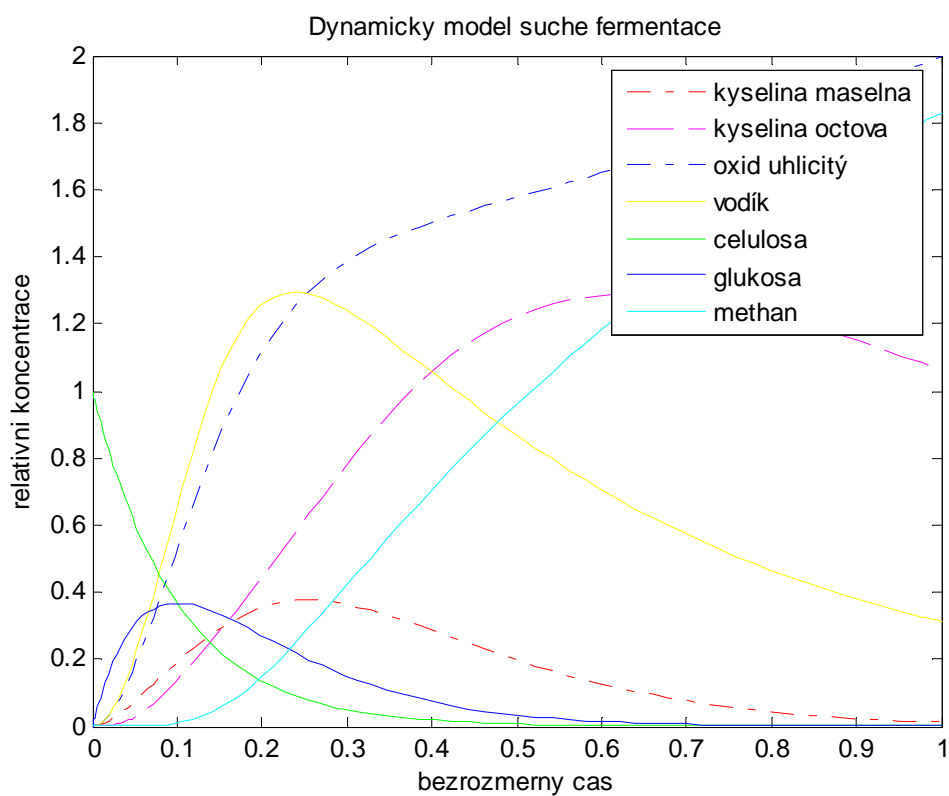
Z výsledného grafu je zřejmé, že celková bilance hmoty je splněna, poněvadž z jednotkové koncentrace celulosy v nulovém čase systém směřuje k rovnováze se trojnásobnou koncentrací methanu a oxidu uhličitého, což odpovídá souhrnné reakci



Při detailním zobrazení na obrázku 4 může být pozorován průběh koncentrací jednotlivých složek systému, který je skutečně velice komplikovaný a je tedy třeba použití numerického modelu.

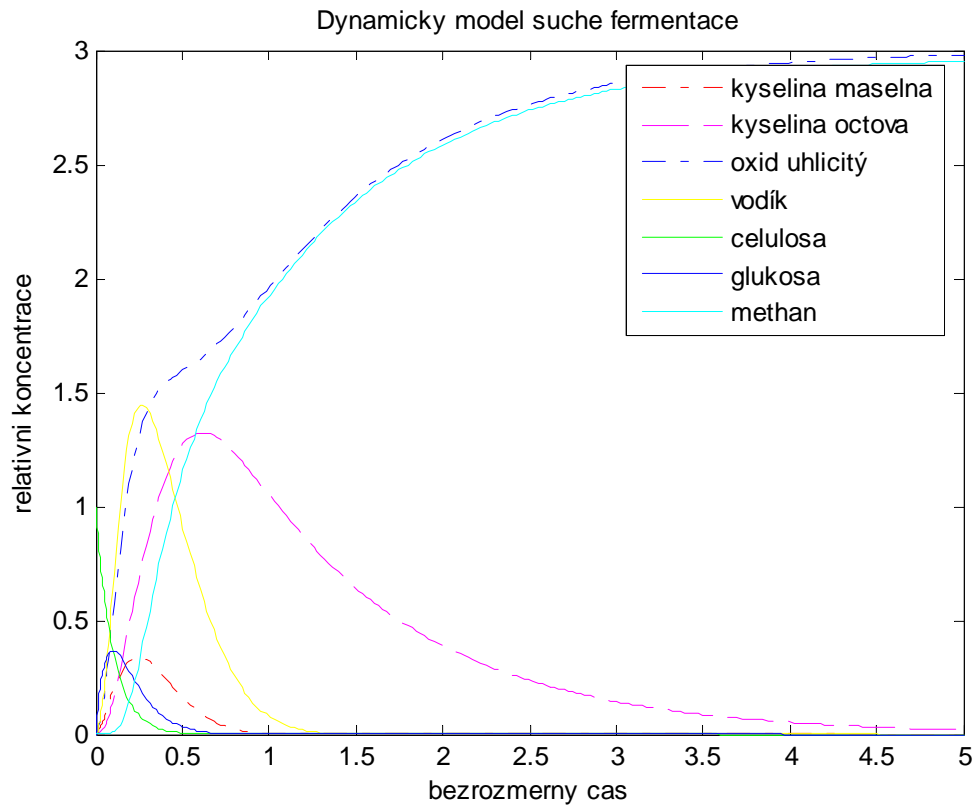


Obrázek 3 průběh koncentrací jednotlivých složek vykreslený pomocí programu Matlab



Obrázek 4 detail obrázku č. 3 (pro čas 1) vykreslený pomocí programu Matlab

Za předpokladu že budou změněny například exponenty m a n z jejich původních hodnot $m = 2$ a $n = 2$ na hodnoty $m = 1$ a $n = 1$, vykáže průběh koncentrací pouze velmi malé změny (obrázek 5) ceteris paribus.



Obrázek 5 průběh koncentrací jednotlivých složek po změně exponentů z $m = n = 2$ na $m = n = 1$ vykreslený pomocí programu Matlab

2.2.2 Simulace v programu Wolfram Mathematica

V programu Mathematica byly taktéž spočítány diferenciální rovnice systému. Diferenciální rovnice jsou zapsány pak ve tvaru

```
funk=NDSolve[
{
  c1'[t]==k1*cg[t]-k2*c1[t]*((c3[t])^m),
  c2'[t]==2*k2*c1[t]*((c3[t])^m)-k4*c2[t],
  c3'[t]==-2*k2*c1[t]*((c3[t])^m)+2*k3*c4[t]*((c5[t])^n),
  c4'[t]==2*k1*cg[t]+k4*c2[t]-k3*c4[t]*((c5[t])^n),
  c5'[t]==2*k1*cg[t]+2*k2*c1[t]*((c3[t])^m)-
4*k3*c4[t]*((c5[t])^n),
  cc'[t]==-k0*cc[t],
```



```

cg'[t]==k0*cc[t]-k1*cg[t],
me[t]==k4*c2[t] +k3*c4[t]*(c5[t])^n,
c1[0]==c2[0]==c4[0]==c5[0]==cg[0]==me[0]==0,
cc[0]==c3[0]==1
},
{c1,c2,c3,c4,c5,cc,cg,me},
{t,0,5}]

```

pro výpočet diferenciálních rovnic byl použit příkaz NDSolve, který umožňuje interpolaci jednotlivých proměnných funkce (koncentrací) pro požadovaný interval.

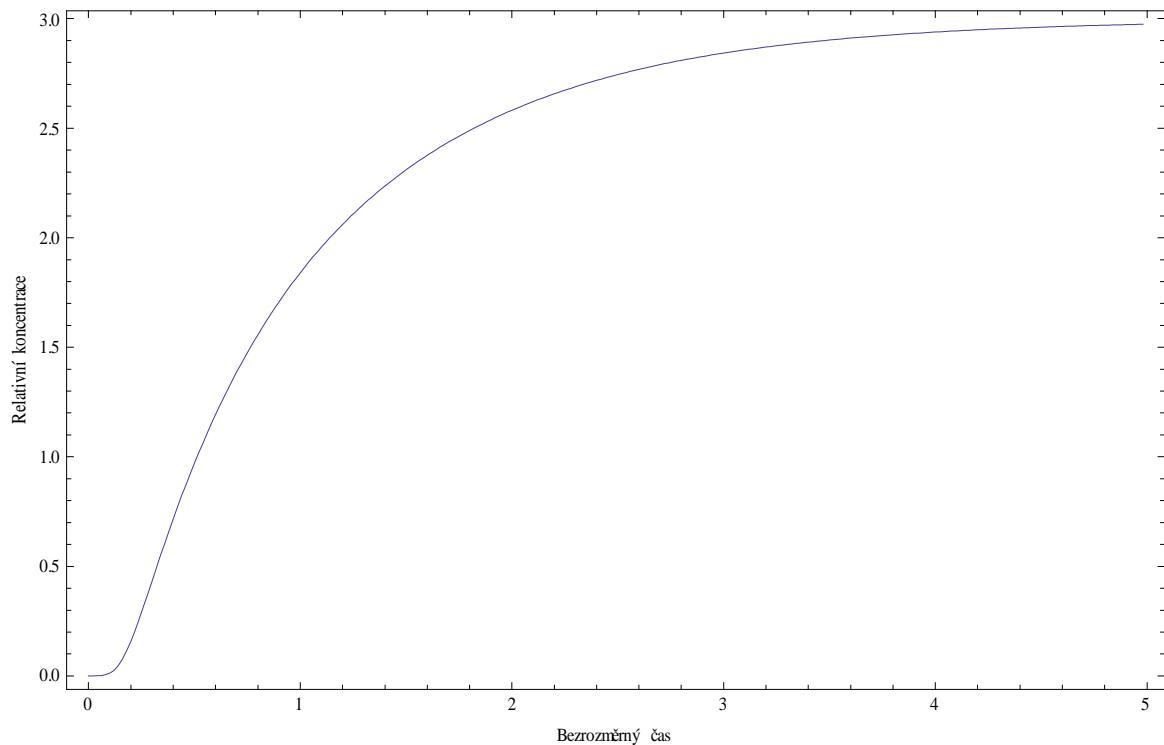
Část programu počítající koncentraci metanu má tvar

```

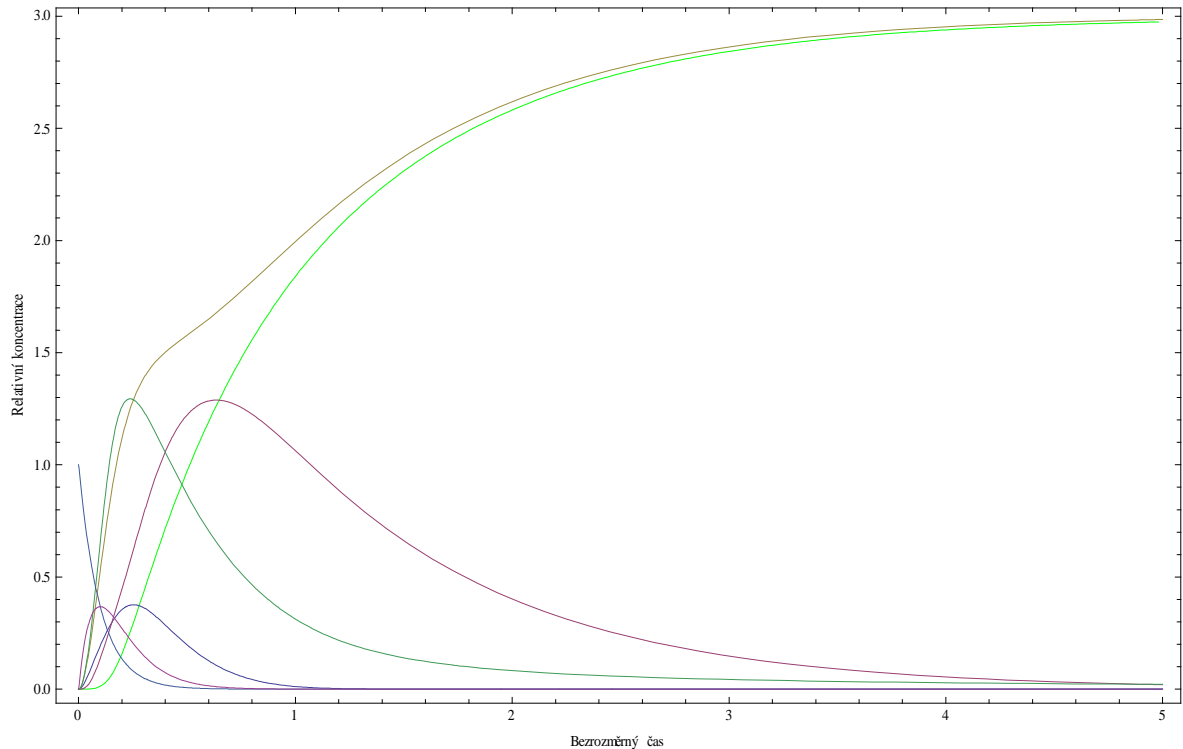
pru=Range[0,5,0.02];
met=ConstantArray[0,250];
For[i=2,i<Length[pru],i++,
  dt=pru[[i]]-pru[[i-1]];
  met[[i]]=met[[i-1]]+dt*(me[pru[[i]]]/.funk)
]
Flatten[met];
kresli=Transpose[{Take[pru,250],Flatten[met]}];

```

za pomoci proměnné *kresli* necháme funkcí ListLinePlot vykreslit průběh koncentrace metanu.



Obrázek 6 průběh koncentrace methanu vykreslený v programu Matematika



*Obrázek 7 průběh koncentrací jednotlivých složek vykreslený pomocí programu
Mathematica*

Notebook pro Dynamický model suché fermentace v programu Mathematica má název „dif_rovnice“ a je taktéž k dispozici na příloženém CD.

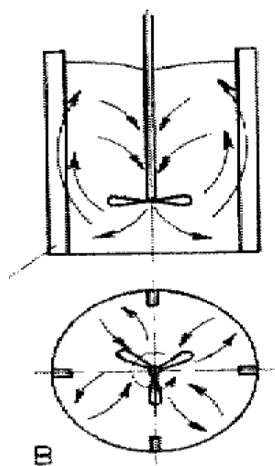
2.3 Návrh algoritmu řízení

Celý průběh anaerobního rozkladu odpadního kalu je třeba patřičně sledovat v závislosti teploty a pH reakce. V tomto případě se pracuje s mokrou fermentací, což je vhodnější pro udržování požadované stability teploty a pH, než u fermentace suché.

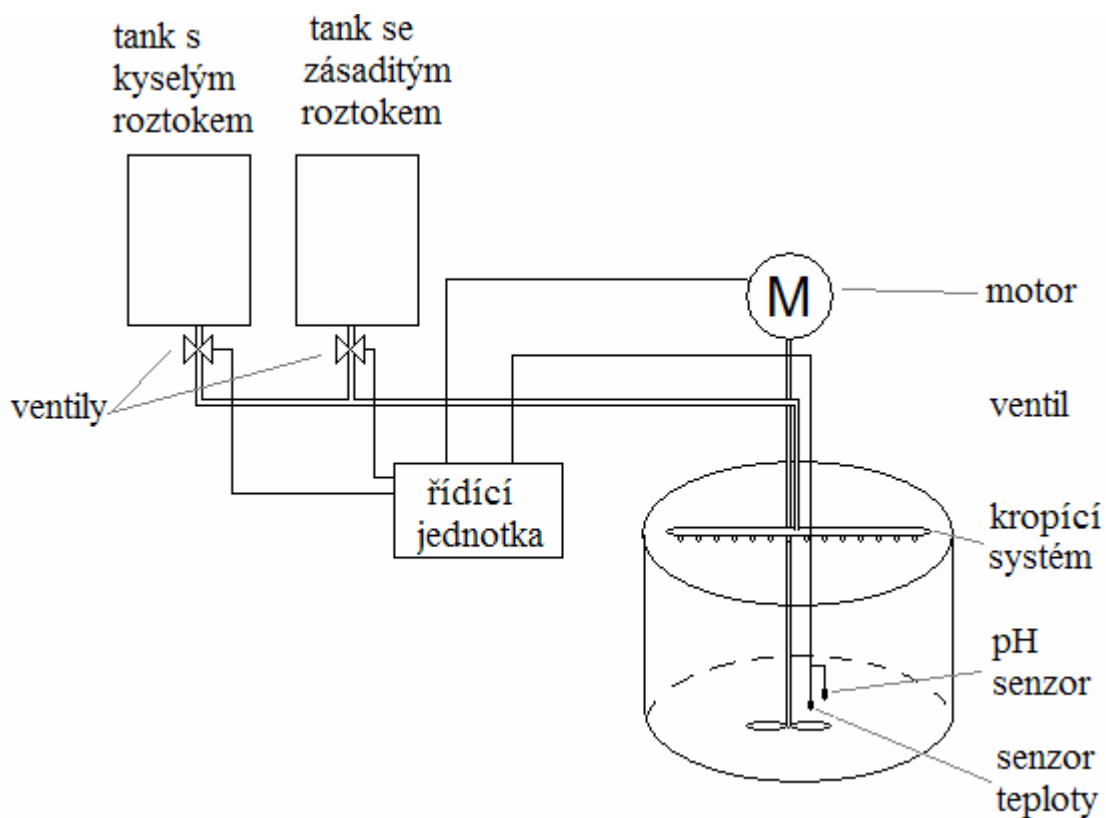
Při kritické hodnotě pH musí být připraven zásaditý či kyselý roztok, kterým pokropíme kal.

Hodnota pH je hlídána senzorem umístěným vně reaktoru.

Více než hodnota pH je důležitá teplota reakce, začne-li se přibližovat ke kritické hranici, spustí se míchání směsi které zajistí snížení teploty. Senzor teploty musí být umístěn ve středu reaktoru, kde se narůstající teplota projeví nejdříve. K míchání je použito vrtulové míchadlo, které zajistí potřebné promíchání v celém objemu.



Obrázek 8 Vrtulové míchadlo[29]



Obrázek 9 blokové schéma algoritmu řízení

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Popis aparatury a měření

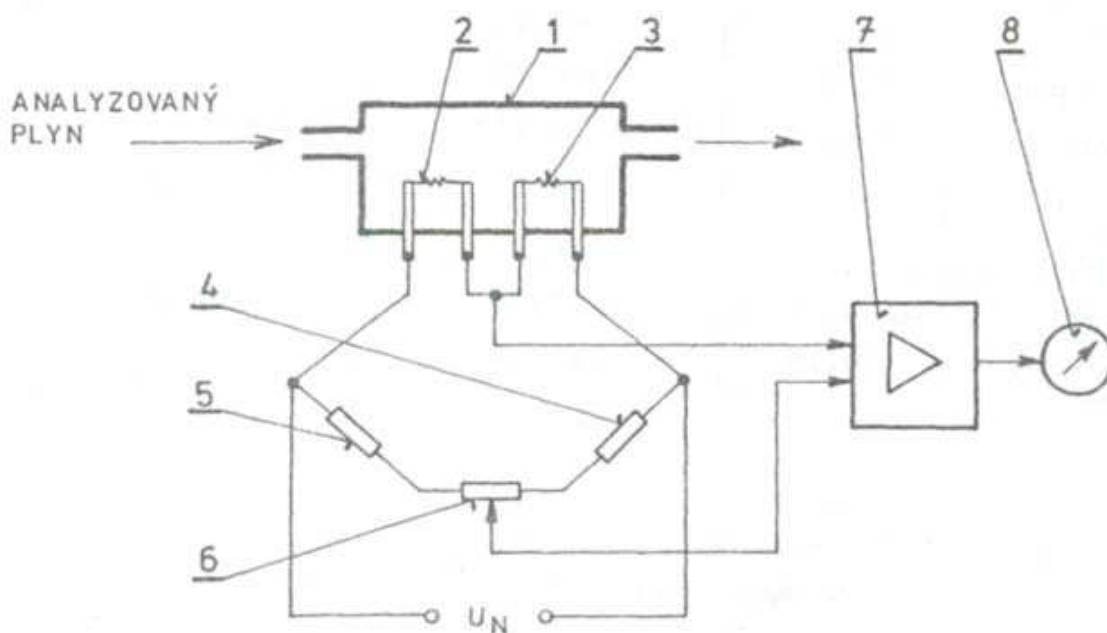
Pro sledování anaerobního rozkladu odpadního kalu a stanovení aktivity kalu byl použit temperovaný skleněný reaktor o objemu 250 ml, opatřený sondou umožňující odběr vzorku během anaerobní reakce. Koncentrace uvolněného bioplynu (směs methanu a oxidu uhličitého) by měly být měřena spalovací difusní celou. Podrobnější popis následuje v kapitole 3.2 .

3.2 Měření proleklého bioplynu

Plyn, jehož koncentrace se měří, je veden hadičkou do spalovací cely kde je detekován plyn. Difusní spalovací cela je velice citlivá a zaručuje detekci již od minimálních koncentrací plynu a i pro malé průtoky. Tato metoda je však omezena shora pro spodní hranici zápalnosti (SHZ) daného plynu, což je v našem případě methan. SHZ methanu je 5,3% objemové koncentrace. Měřený plyn zdaleka nedosáhne této hodnoty.

3.2.1 Funkční princip analyzátoru

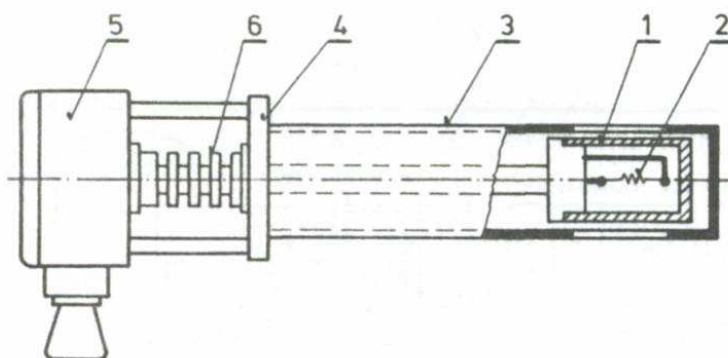
V analyzátorech založených na metodě tepelného zabarvení v plynné fázi se využívá silně exotermických reakcí a takovým případem jsou reakce spalovací. Při těchto reakcích uvolněné teplo zvýší teplotu reagující soustavy. Při zachování určitých podmínek je zvýšení teploty funkcí koncentrace určované látky. Analyzátoři plynů založené na principu tepelného zabarvení v plynné fázi pracují vesměs s katalyzátory.



Obrázek 10 uspořádání přístroje s měřicí komorou s topným drátem

Analyzovaný plyn prochází měřicí komůrkou 1, ve které je umístěno na nosících platinové vlákno 2, jehož povrch je opatřen katalyzátorem. Na jeho povrchu dochází ke katalytickému spalování určované látky. Podle povahy určované látky je nutno vyhřát vlákno na teplotu 300 °C až 600 °C. Vyhřívání na požadovanou teplotu se děje průchodem elektrického proudu vláknem. Při katalytické spalovací reakci se uvolněným spalným teplem zvyšuje teplota vlákna, přičemž toto zvýšení je úměrné koncentraci měřené látky. Změna teploty se vyhodnocuje ze změny odporu vlákna, které je zařazeno v jedné větvi Wheatstoneova můstku. Další větve můstku jsou tvořeny srovnávacím vláknem 3 a rezistory (odpory) 4. a 5. Srovnávací vlákno 3 je umístěno rovněž v měřicí komůrce, je rovněž vyhříváno, ale jeho povrch je deaktivován, aby na něm nedocházelo k reakci. Umístěním srovnávacího vlákna do jedné komůrky s měřicím vláknem se potlačí působení některých rušivých vlivů, jako např. tepelné vodivosti analyzované směsi, proudění vzorku ap. Výstupní signál Westonova můstku je obvykle zesilován zesilovačem 7. K seřízení nulové polohy měřicího přístroje 8 slouží nulovací potenciometr 6.

3.2.2 Popis snímače



Obrázek 11 snímač analyzátoru

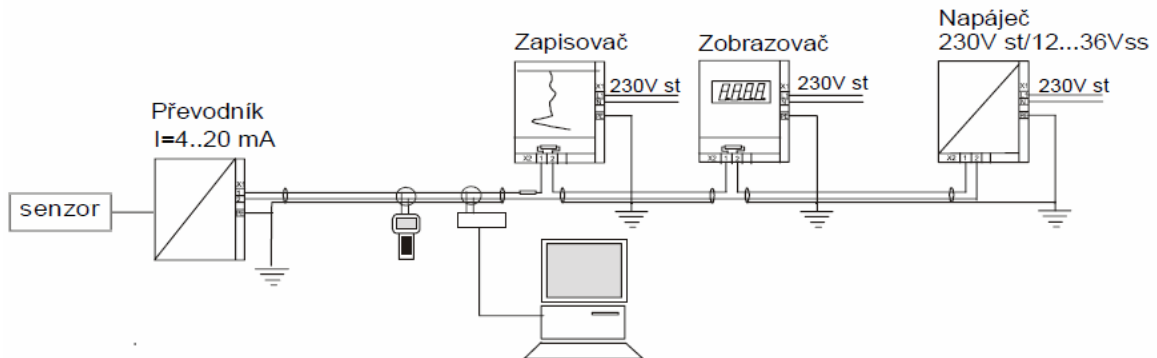
Přístroj se skládá ze dvou konstrukčních celků, snímače a ústřední jednotky. Snímač je difúzního typu, tzn. že stěna měřicí komory 1 je vytvořena z porézního materiálu (sintrovaný bronz). Toto uspořádání podstatně zvyšuje spolehlivost přístroje, neboť k výměně vzorku v měřicí komoře dochází difúzí porézní stěnou a analyzátor nepotřebuje žádné zařízení k dopravě vzorku. Porézní stěna komory slouží současně jako protiexplozní přepážka, zabraňující prošlehnutí plamene z měřicí komory do okolního prostoru. V měřicí komoře 1 je umístěno měřicí a srovnávací vlákno. Měřicí vlákno 2 je tvořeno šroubovicí z platinového drátu, která je pokryta vrstvou slinutého oxidu hlinitého (Al_2O_3). Povrch takto vzniklého tělíska je pokryt platino-paladiovým katalyzátorem. Srovnávací vlákno je pokryt vrstvičkou skla. Měřicí komora 1 je kryta ochrannou trubkou 3, která při měření zasahuje přímo do prostoru, v němž se koncentrace měří. K připevnění snímače slouží příruba 4. V připojovací hlavici 5 jsou umístěny odpory měřicího můstku a připojovací svorkovnice. 6 je chladič pro případ použití v prostředí s vysokými okolními teplotami.

3.2.3 Zápis a archivace dat

Výstup z analyzátoru je v mV, jak již bylo zmíněno je třeba tento výstup zesílit a potřebně upravit pro přenos a případnou archivaci. Na výstupu je použit aktivní oddělovací zesilovač pro vstup 0...300mV, výstup pak může být 0...20mA, 4...20mA, či 0...10V. Dále je použit A/D převodník pro digitalizaci dat. Nyní mohou být data přenášeny

libovolným způsobem např. RS485 nebo může být použit pro přenos LAN/Ethernet. Následně už zapojíme PLC, nebo PC pro další zpracování.

Jednoduché zobrazení je uvedeno na obrázku 12 pro výstupní unifikovaný signál 4...20 mA .

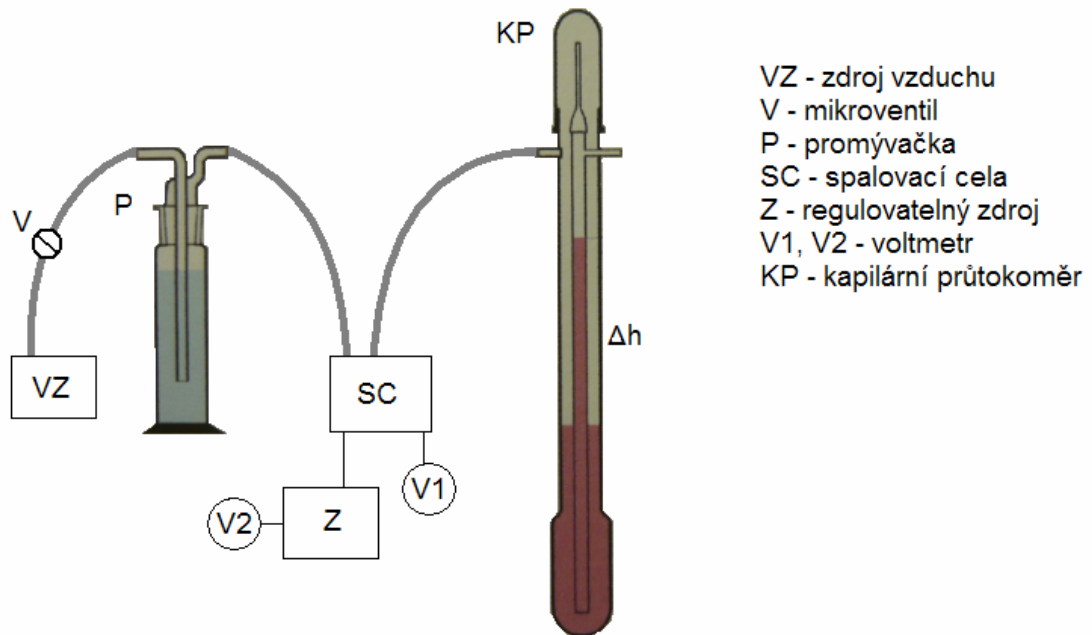


Obrázek 12 Periferní propojení unifikovaného signálů měřicího okruhu 4...20 mA

3.2.4 Kalibrace analyzátoru

Pro kalibraci spalovací cely byl použit roztok vody a etanolu o zvolené koncentraci pro každé měření (10, 20, 30 a 40% obj.). Na připojeném regulovatelném stabilizovaném zdroji je třeba nastavit potřebné napájecí napětí Wheatstonova můstku spalovací cely. Pro měření bylo zvoleno 9V.

Měření prováděno tak, že na zdroji vzduchu se nastaví potřebný výstupní tlak. Pro každou koncentraci musí být nastaven mikroventilem tlak vzduchu pro potřebný průtok. Voltmetrem je měřeno výstupní napětí Westonova můstku. Po dokončení měření dané koncentrace je třeba roztok vyměnit za další zvolenou koncentraci a toto měření se opakuje pro všechny ostatní koncentrace.



Obrázek 13 schéma zapojení měřící aparatury pro cejchování spalovací cely

Pro výpočet koncentrace par etanolu byly použity vztahy.

$P_0 = 45 \text{ torr} = 5,33 \text{ kPa}$...parciální tlak par čistého etanolu při dané teplotě (20°C)

φ ...molární zlomek etanolu ve vodném roztoku [1]

$a_{C_2H_5OH}$...hmotový zlomek etanolu ve vodném roztoku [1]

$P_{C_2H_5OH}$...parciální tlak čistého etanolu při dané teplotě 20°C [Pa]

$M_{C_2H_5OH}$...molární hmotnost etanolu

$$\varphi = \frac{\frac{a_{C_2H_5OH}}{M_{C_2H_5OH}}}{\frac{a_{C_2H_5OH}}{M_{C_2H_5OH}} + \frac{1 - a_{C_2H_5OH}}{M_{H_2O}}} = \frac{\frac{0,2}{46,07}}{\frac{0,2}{46,07} + \frac{0,8}{18}} = 0,0889$$

Podle Raultova zákona koncentrace par etanolu (y) v novém plynu je roven:

$$y = \frac{\varphi \cdot P_0}{P} = \frac{0,0889 \cdot 5,33 \cdot 10^3}{10^5} = 4,73837 \cdot 10^{-3}$$

kde P je barometrický tlak u kterého se předpokládá hodnota 1 baru.

Pro měření průtoku je použit kapilární (diferenciální) průtokoměr, jeho zobrazení je na obrázku 13. Průtok na něm je odečítán rozdílem hladin Δh v [mm]. Ten bylo nutno taktéž nakalibrovat. Kapilární průtokoměr byl kalibrován za pomoci bublinkového průtokoměru. Bublinkový průtokoměr je velice přesný, avšak jeho využití pro stálé měření není vhodné z důvodu složitého odečítání průtoku. Pro kalibraci kapilárního průtokoměru však posloužil výborně.

Přepočet koncentrace etanolu na koncentraci metanu je následující:

Je použit koeficient k , což je poměr výhřevnosti methanu a etanolu. Tímto koeficientem se vynásobí výsledná koncentrace etanolu (y) a tím je získána koncentrace metanu za stejných podmínek (při odečtení hodnoty z voltmetru na spalovací kleci).

Látka	Výhřevnost [kJ/kg]
Metan	50 009
Etanol	28 865

Tabulka 3 výhřevnosti paliv

$$k = \frac{h_{CH_4}}{h_{C_2H_5OH}}$$

$$k = 1,7325$$

k ...koeficient výhřevnosti [1]

h_{CH_4} ... výhřevnost metanu [kJ/kg]

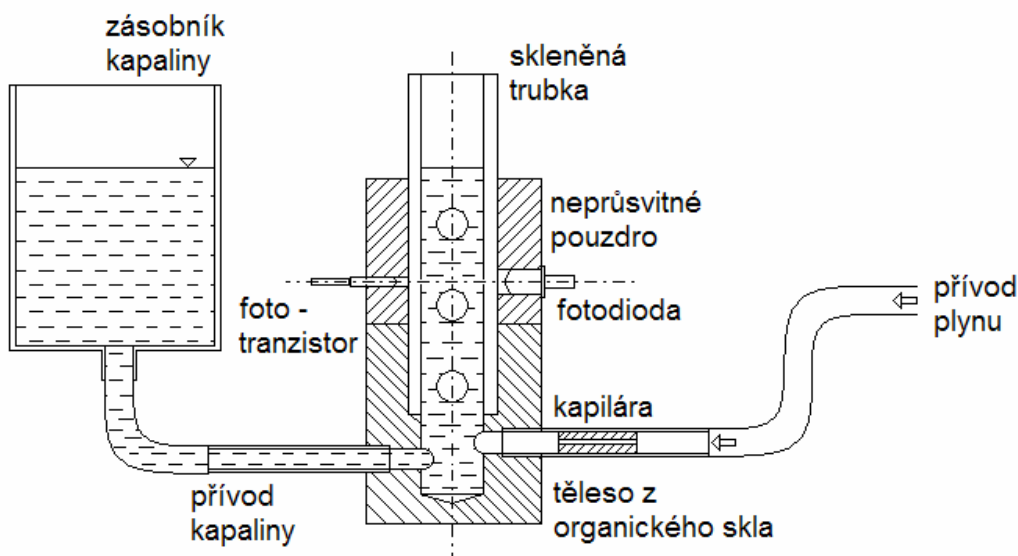
$h_{C_2H_5OH}$...výhřevnost etanolu[kJ/kg]

3.2.5 Měření objemu bioplynu

3.2.5.1 Popis detekce plynu

Měření protečeného bioplynu je prováděno fotoelektricky. Měřený plyn je veden do trysky pod hladinu kapaliny. Za předpokladu nízkých průtočných rychlostí plynu dochází u ústí trysky k tvorbě bublin. Tyto bubliny jsou následně detekovány fotoelektricky.

Schéma snímače je vyobrazeno na obrázku 14. Snímač se skládá ze skleněné trubky zasazené do pouzdra z organického skla. Do pouzdra je přiveden přívod kapaliny a měřeného plynu. V přívodu plynu je navíc zasazen pneumatický odpor v podobě kapiláry, z důvodu, aby docházelo k pravidelnému oddělování bublin do ústí trysky. Kapalina je přiváděna ze zásobníku kapaliny. Výška hladiny v zásobníku kapaliny je nastavena nad úroveň fotoelektrického snímače bublin.



Obrázek 14 schéma snímače pro měření oteklého objemu bioplynu

Bublíny procházející trubkou jsou přesně vedeny mezi zdrojem světla a fotoelektrickým čidlem. Použití pouzdra z neprůsvitného materiálu zamezuje docházení nepřesnosti vlivem okolního světla. Světelná dioda a fototranzistor jsou umístěny vně trubky, nedochází tedy k přímému styku s kapalinou, čímž odpadají problémy s těsností a odolností vůči kapalině.

Tvorba bublin z trysky je dynamický děj a je ovlivněn řadou veličin, jako je například hydrostatický tlak, povrchové napětí, viskozita kapaliny či velikostí průtoku plynu. Při zvyšujícím se průtoku dochází k nárůstu zpoždění průtoku při uzavírání bublin. Při větším průtoku tedy vznikají i větší bubliny a počet bublin na 1 ml se zmenšuje se vzrůstajícím průtokem.

Základní parametr k určování objemu protečeného plynu je počet bublin připadající na 1 ml objemu při dané teplotě a tlaku. Tento parametr je označen jak kalibrační konstanta K . Při převodu počtu pulsů ze snímače na objem vyjádřený v objemových jednotkách

(např. ml) představuje hodnota K kalibrační konstantu, kterou se dělí počet zaznamenaných pulsů. Dochází-li při měření k větším změnám průtoku, je nutné tuto konstantu upravit, v závislosti na velikosti průtoku. Možné nastavení kalibrační konstanty K (počet bublin / ml). Měřítkem průtoku pak může být časový interval mezi jednotlivými bublinami.

3.2.5.2 Příprava pro měření

Při stanovení aktivity kalu bylo použito 3 – 10 g vlhkého vzorku kalu (50 ml vodní suspenze kalu), přidáno 100 ml zředěného bioroztoku 1:10. Následně bylo nadávkováno 5 – 10 ml objemu roztoku substrátu. Po vytěsnění vzdušného kyslíku argonem se reaktor uzavřel, spojil s detekčním zařízením a po ustálení teploty se zapnulo měřicí zařízení a zapisovač.

Jako substrát byl použit octan sodný trihydrát $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci 19,46mg/ml tj. 0,143 mmol/ml. Pokud testovací reakce probíhá podle rovnice $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{NaHCO}_3 + \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ vznikne z 10 ml pipetovaného substrátu 32 ml suchého methanu při 0°C, tlaku 0,101 MPa. Ve všech pozitivně proběhlých testech byly hodnoty kolem 32 ml dosahovány.

3.3 Sledování kinetiky anaerobní reakce

Pro stanovení aktivity se použil vyhnílý kal z čistíren v Otrokovicích, byl označen číslem 0. Pokud byla testována aktivita bylo umístěno před toto číslo písmeno **A** a pokud šlo o rozklad tuku bylo použito písmeno **F**. Číslice za číslem označujícím vzorek kalu bylo pořadové číslo pokusu. Příklad: AV00 – označuje stanovení aktivity (A) vyhnílého kalu (V) odebraný z čistírny Otrokovice.

Anaerobní rozklad tuku – pokus FV00

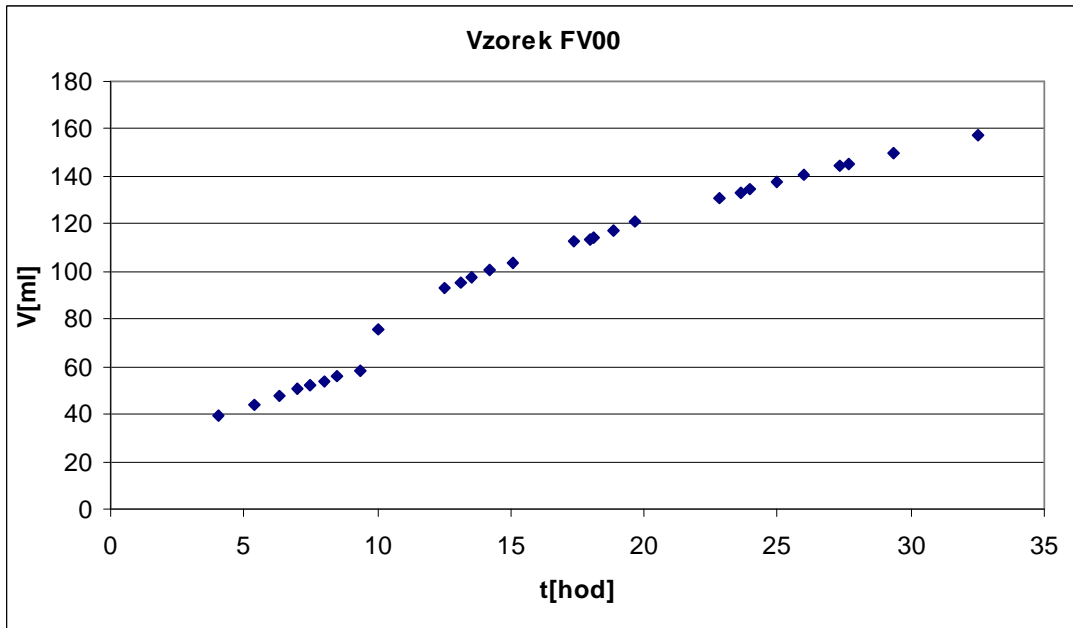
Navážka směsi tuku + odvodněný kal = 0,71 g. Směs obsahovala 18,9% tukového odpadu. Čistá navážka tuku = 0,1342 g. V tabulce 4 jsou zobrazeny výsledky analýzy různých vzorků tukového odpadu.

Datum	12.2.		18.2.		20.2.	
Vzorek č.	1	2	1	2	1	2
sušina(%hm.)	42,2	37,5	57	52,5	79,4	75,9
celkový tuk(%hm.)	39,9	34,8	53	49	58,4	60,2
v sušině:						
popel(%hm.)	3,7	3,2	3,4	3,8	4,2	3,6
Cr(mg/kg)	43	33	4,3	38	24	22
celk.dusik(%hm.)	0,5	0,51	0,55	0,7	0,43	0,42
tuk						
číslo kyselosti(mg KOH/g)	46		41,3	42,6	48,7	
číslo zmydelnění (mg KOH/g)	160,8					

Tabulka 4 Analýza tukového odpadu

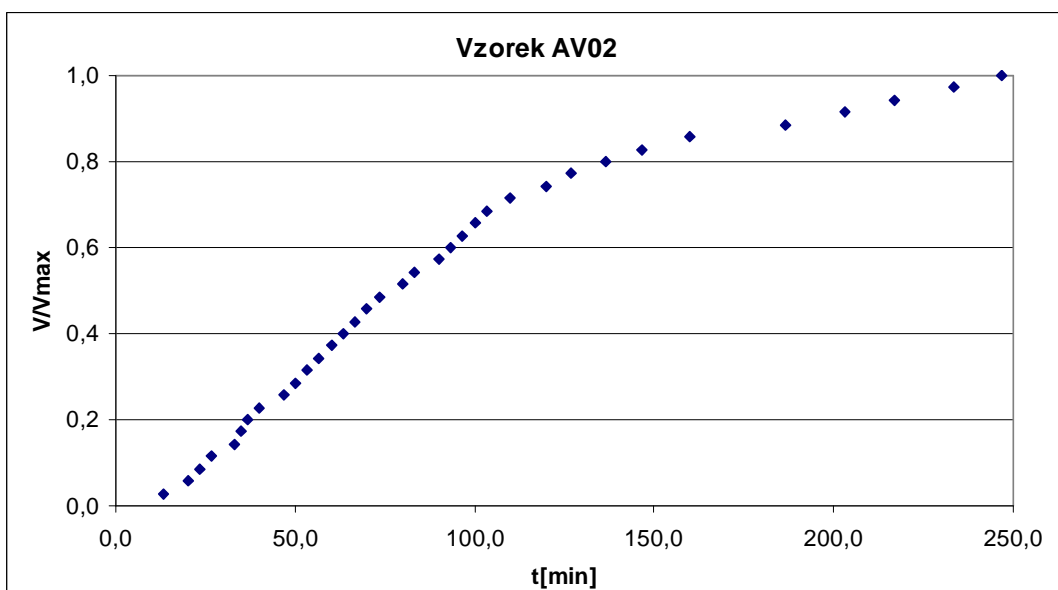
t[hod]	V[ml]	t[hod]	V[ml]
4,02	39,54	17,36	112,9
5,4	44,18	17,95	113,8
6,3	47,8	18,08	114,45
7	50,5	18,85	117,54
7,5	52	19,68	120,9
8	53,9	22,83	130,5
8,5	55,6	23,63	133,18
9,36	58,4	23,96	134,45
10,03	75,45	24,96	137,9
12,5	92,7	25,96	141
13,1	95,45	27,3	144,5
13,5	97,36	27,63	145,36
14,2	100,8	29,36	149,54
15,05	103,8	32,5	157,45

Tabulka 5 Vzorek FV00 – anaerobní rozklad odpadního tuku



Obrázek 15 Vzorek FV00 – anaerobní rozklad odpadního tuku

Pokus vzorku AV02 je znázorněn na obrázku 16 a v tabulce 6. K testování bylo použito 5 ml octanu sodného trihydrátu o koncentraci 0,244 mmol/ml což odpovídá 30,5 ml vlhkého bioplynu při 25°C. K navážce kalu je jeho aktivita rovna 2,68ml bioplynu g^{-1} kalu h^{-1} .

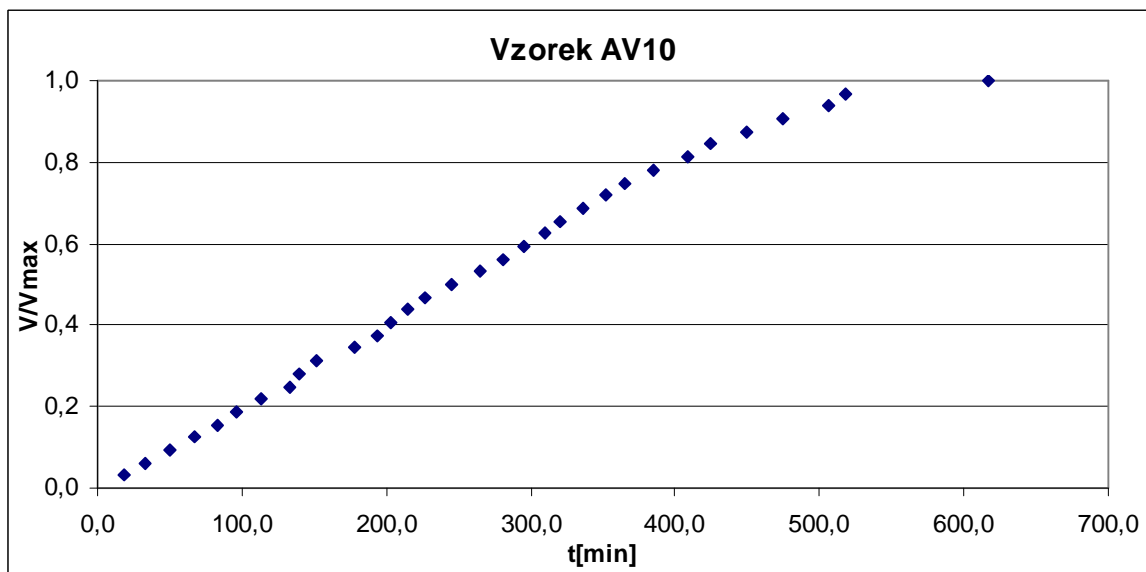


Obrázek 16 vzorek AV02 – anaerobní rozklad odpadního tuku

cas[min]	V[ml]	x=V/Vmax
13,3	1	0,0286
20,0	2	0,0571
23,3	3	0,0857
26,7	4	0,1143
33,3	5	0,1429
35,0	6	0,1714
36,7	7	0,2000
40,0	8	0,2286
46,7	9	0,2571
50,0	10	0,2857
53,3	11	0,3143
56,7	12	0,3429
60,0	13	0,3714
63,3	14	0,4000
66,7	15	0,4286
70,0	16	0,4571
73,3	17	0,4857
80,0	18	0,5143
83,3	19	0,5429
90,0	20	0,5714
93,3	21	0,6000
96,7	22	0,6286
100,0	23	0,6571
103,3	24	0,6857
110,0	25	0,7143
120,0	26	0,7429
126,7	27	0,7714
136,7	28	0,8000
146,7	29	0,8286
160,0	30	0,8571
186,7	31	0,8857
203,3	32	0,9143
216,7	33	0,9429
233,3	34	0,9714
246,7	35	1,0000

Tabulka 6 vzorek AV02

Ke kalu jehož aktivita byla stanovena se přidala směs odvodněného kalu s tukem o obsahu ve směsi vlhkého kalu a tuku 30 % hm. a 50 % hm. Anaerobní rozklad byl neúspěšný. Z tohoto důvodu se zpět stanovila aktivita kalu a zjistilo se, že je nulová, tedy došlo k jeho otravě. Bylo odebrán nový vyhnílý kal označený V1 a stanovena aktivita. Stanovení aktivity bylo označeno jako AV10 a je v tabulce 6.



Obrázek 17 vzorek AV10

cas[min]	V[ml]	x=V/Vmax
18,3	1	0,0313
33,3	2	0,0625
50,0	3	0,0938
66,7	4	0,1250
83,3	5	0,1563
96,7	6	0,1875
113,3	7	0,2188
133,3	8	0,2500
140,0	9	0,2813
151,7	10	0,3125
178,3	11	0,3438
193,3	12	0,3750
203,3	13	0,4063
215,0	14	0,4375
226,7	15	0,4688
245,0	16	0,5000
265,0	17	0,5313
281,0	18	0,5625
295,0	19	0,5938
310,0	20	0,6250
320,0	21	0,6563
336,7	22	0,6875
351,7	23	0,7188
365,0	24	0,7500
385,0	25	0,7813
408,3	26	0,8125
425,0	27	0,8438
450,0	28	0,8750
475,0	29	0,9063
506,7	30	0,9375
518,3	31	0,9688
616,7	32	1,0000

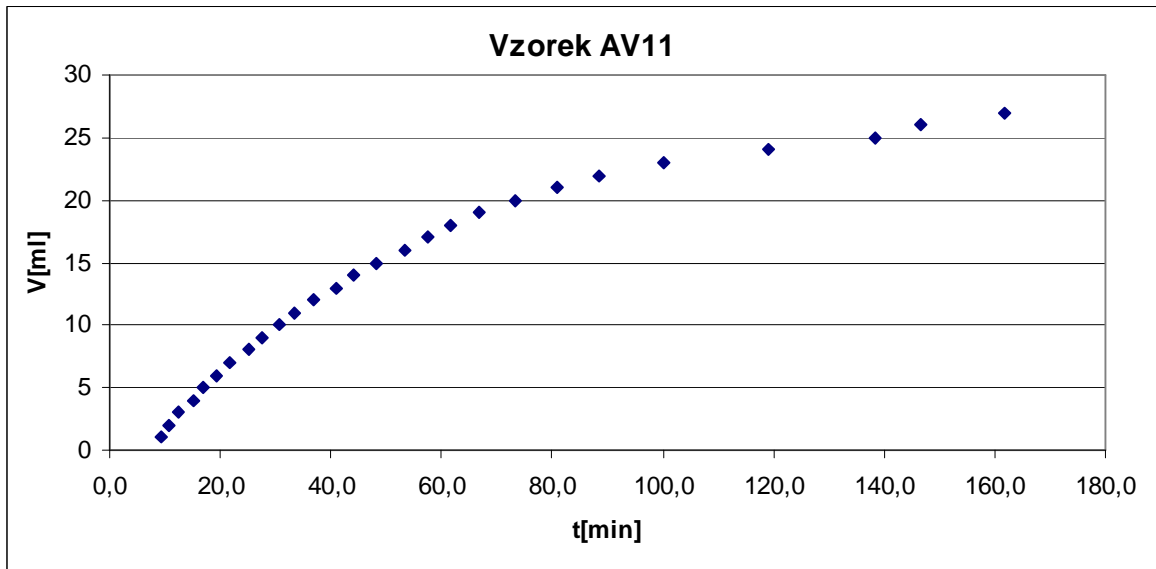
Tabulka 7 Vzorek AV10

Vyhodnocená aktivita = 8,37 ml bioplynu na g^{-1} kalu h^{-1} .

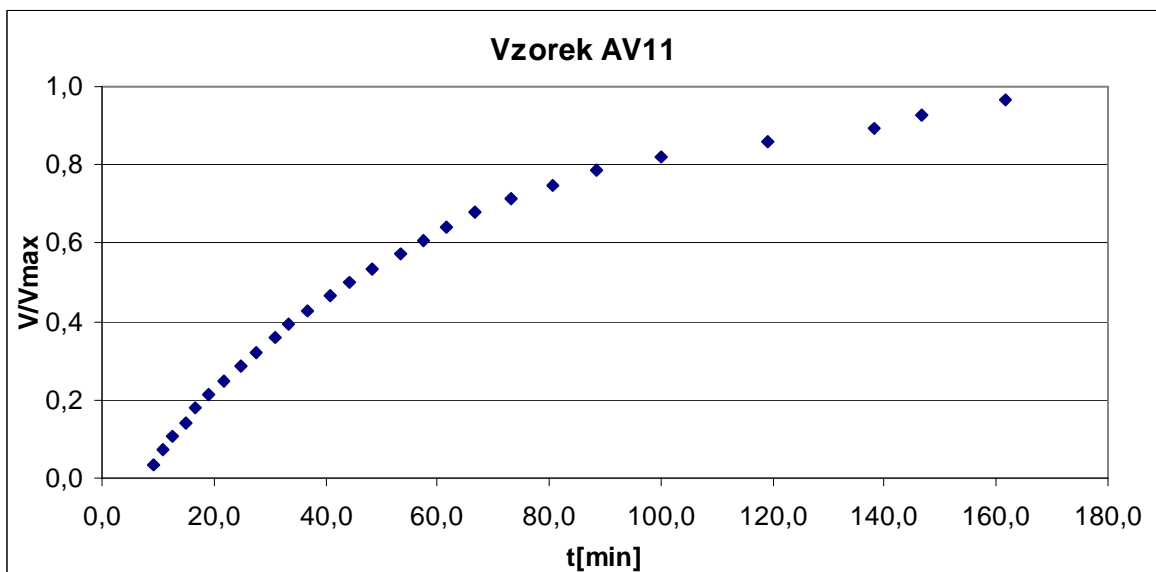
Po testování aktivity bylo přikročeno k dávkování směsi tuku a odvodněného kalu s obsahem 30 % hm. tuku. Celková navážka byla 0,0572 g což odpovídá 0,017 g tuku. Po relativně rychlém rozběhnutí se rozklad po 6 hodinách zastavil.

Další dávkování směsi tuku a odvodněného kalu o obsahu 23% tuku ve směsi se na produkci bioplynu neprojevalo. Bylo provedeno testování stávajícího kalu, označení vzorku pak bylo AV11. Výsledky jsou zobrazeny na obrázcích 18, 19 a v tabulce 8. Aktivita byla 1,58ml/hod kalu, sorpční koeficient byl vyhodnocen 0,60 g kalu na ml^{-1} . Aktivita kalu tedy

klesla 5,3x a sorpční kapacita 5x. Následoval pokus anaerobního rozkladu tuku označený FV11 s navázkou směsi odvodněného kalu a tuku 0,1195 s 23 % obsahu tuku. Po dobu 24 hodin nebyl pozorován vznik bioplynu. Aktivita stanovená po 36 hodinách byla nulová. Pokus byl aktivován se stejným negativním výsledkem. Taktéž aktivita po 48 hodinách kontaktní doby byla nulová.



Obrázek 18 vzorek AV11



Obrázek 19 vzorek AV11

cas[min]	V[ml]	x=V/Vmax
9,2	1	0,0357
10,8	2	0,0714
12,5	3	0,1071
15,0	4	0,1429
16,7	5	0,1786
19,2	6	0,2143
21,7	7	0,2500
25,0	8	0,2857
27,5	9	0,3214
30,8	10	0,3571
33,3	11	0,3929
36,7	12	0,4286
40,8	13	0,4643
44,2	14	0,5000
48,3	15	0,5357
53,3	16	0,5714
57,5	17	0,6071
61,7	18	0,6429
66,7	19	0,6786
73,3	20	0,7143
80,8	21	0,7500
88,3	22	0,7857
100,0	23	0,8214
119,2	24	0,8571
138,3	25	0,8929
146,7	26	0,9286
161,7	27	0,9643
192,5	28	1,0000

Tabulka 8 vzorek AV11

Vzhledem k předpokládané otravě byla provedena výměna vyhnílého kalu a rovněž odvodněného kalu, který byl uvnitř chycen plísní. Z tohoto důvodu bylo třeba celou aparaturu rozebrat, skleněné části pečlivě vyčistit a vyvařit. Rovněž vyměnit veškeré pryžové spojky a těsnění.

Na závěr byl proveden opět anaerobní rozklad směsi odvodněného kalu a tuku s obsahem tuku 37%. Navážka směsi kal + tuk byla 0,0477 g což odpovídá 0,0176 g tuku a bylo získáno 50ml vlhkého bioplynu.

3.4 Zhodnocení praktické části

Co se týče měření koncentrace bioplynu z anaerobního reaktoru, je měřící zařízení zcela připraveno k provozu. Spalovací cela byla odzkoušena a nakalibrována. Pro kalibraci spalovací cely byl použit roztok vody a etanolu. Pro přepočet koncentrace etanolu na koncentraci metanu je vypočítána konstanta $k = 1,7325$, což je poměr výhřevností těchto látek.

Dále pak podle navrženého kinetického modelu anaerobního rozkladu octanu sodného je možné vyčíslit z experimentálních dat vedle aktivity kalu také jeho sorpční koeficient, jehož převrácená hodnota je míra sorpční kapacity kalu tj. také mírou odolnosti proti vratné nebo nevratné toxicitě. Pro testování aktivity byl navržen způsob automatického monitorování, případná archivace časového přírůstku bioplynu.

Pro ověření, že způsob anaerobní likvidace tukových odpadů je v praxi reálný byla provedena série stanovení aktivity kalu při štěpení tuku a odhad výtěžnosti bioplynu. Výtěžnost bioplynu byla $0,93 \text{ m}^3 / \text{kg}$ tukového odpadu. Bylo dosaženo poměrně slušné výtěžnosti ve srovnání s poznatky v literatuře. Průměrná aktivita vyhnilého kalu na rozklad octanu sodného, byla dosažena $2,5 \text{ ml}$ bioplynu /g kalu h. Průměrná hodnota adsorpčního koeficientu byla $0,4 \text{ g kalu/cm}^3$ plynu. Nejdokonalejší rozklad byl zaznamenán u směsi 50% tuku a odvodněného kalu. Stanovená průměrná aktivita vyhnilého kalu byla v tomto případě $1,6 \text{ cm}^3$ plynu/g.h kalu.

ZÁVĚR

V první části práce je provedena literární studie o problematice zpracování komunálních odpadů, což je široké označení pro jednotlivé druhy odpadů a je významným pojmem v oblasti odpadového hospodářství. Hierarchie odpadů říká, že na prvním místě stojí předcházení vzniku odpadů a na druhém místě je znovupoužití již nepotřebných výrobků. Pro řešení daného odpadu je nutné se seznámit s jednotlivými definicemi, které popisuje Zákon o odpadech (zákon č.185/2001 Sb.) Následně jsou popsány způsoby nakládání s odpady, kde jeden ze způsobů je i anaerobní fermentace, který je pro tuto práci prioritní.

Jedná se o proces, při kterém mikroorganismy rozkládají organický materiál bez přístupu vzduchu. Celý proces probíhá ve čtyřech základních fázích: hydrolýza, acidogeneze, acetogeneze a methanogeneze.

Z literární studie je zřejmé, že názory na vhodnost anaerobní likvidace tukových odpadů se převážně liší. Nevýhoda anaerobní biodegradace je především nízká rychlost růstu mikroorganismů, citlivost na toxické látky a pomalý rozklad substrátu. I přes tyto nevýhody je o tento způsob likvidace nepříjemných odpadů zvyšující se zájem z důvodu produkce čistého bioplynu, maximálního snížení tvorby zápachu a minimální znečištění životního prostředí.

V dalším bodě byl stanoven matematický model anaerobní fermentace, který je prezentován nelineárními vektorovými diferenciálními rovnicemi. Následně bylo provedeno jejich numerické řešení za pomoci programů Matlab a Wolfram Mathematica, kde byla provedena i grafická interpolace. Poté byl navržen algoritmus řízení pro pH a teplotu.

V experimentální části bylo pracováno se spalovací klecí. Tento analyzátor bylo třeba připravit pro měření koncentrace bioplynu. Pro kalibraci spalovací cely byl použit roztok vody a etanolu v několika koncentracích. Koncentrace par etanolu by neměla dosáhnout spodní hranice zápalnosti (SHZ) což je u etanolu 3,28% objemové koncentrace. Po výpočtu objemové koncentrace par etanolu dosahovala koncentrace par pod 0,5%. U metanu je SHZ 5,3% objemové koncentrace. Ke kalibraci spalovací klece bylo zapotřebí nakalibrovat i kapilární průtokoměr, který byl kalibrován pomocí bublinkového

průtokoměru. Pro přepočítání koncentrace par etanolu na koncentraci par metanu byl stanoven koeficient výhřevnosti.

V poslední části práce bylo stanovení kinetických křivek produkce bioplynu z různých substrátů. Byla provedena série stanovení aktivity kalu při štěpení tuku a odhad výtěžnosti bioplynu. V tomto případě byla pro identifikaci objemového průtoku bioplynu použita fotocela.

ZÁVĚR V ANGLIČTINĚ

Literal study about problematics of converting communal waste is implemented in the first part of this thesis. Communal waste is a wide labeling for individual kinds of waste and is a significant term in waste management. In the hierarchy of waste stands prevention of creation at first place and re-usage of useless goods at second place. When looking for solution for each kind of waste, familiarization with individual definitions is necessary. These definitions are described in "Law about waste (law no. 185/2001Sb.). Forms of disposal of waste are described in this thesis. One of these forms is anaerobe fermentation, which is a priority of this thesis.

It is a process, where microorganisms breakdown organic material without the presence of air. The whole process has four phases: Hydrolysis, Acidogenesis, Acetogenesis and Methanogenesis.

It is obvious from the literal study that the opinions on suitability of anaerobic waste disposal of fatty waste varies. The backside of anaerobic biodegradation is, foremost, low speed of microorganism growth, sensibility to toxic substances and slow breakdown of the substrate. Despite all these negative aspects there is a growing interest for this type of disposal of unpleasant waste. The reason is production of pure biogas, minimum creation of bad smell and minimum pollution of natural environment.

Next goal was to determine mathematical model of anaerobe fermentation, which is represented by nonlinear vector differential equations. Using programs Matlab and Wolfram Mathematica, numeric solution was accomplished subsequently. Graphical interpolation was performed in these programs as well. Algorithm for regulation of pH and temperature was proposed as a next step.

In the experimental part the combustion chamber was used. It was necessary to prepare this analyzer for measuring concentration of biogas. Water and ethanol solution in several concentrations was used for calibration of the combustion chamber. Concentration of the ethanol vapors should not reach low level of combustibility, which is 3,28% of dimension of concentration in case of ethanol. The level of vapor concentration was below 0,5% after the calculation of the concentration dimension. In the case of methane is the low level of combustibility at 5,3% of dimension of concentration. Calibration of capillary flowmeter using bubble flowmeter was necessary for calibration of the combustion

chamber. Coefficient of heating value for the recalculation of ethanol vapors concentration, to methane vapors concentration was determined.

The last goal of this thesis was to determine kinetic curves of biogas production from different kinds of substrates. Series of determinations of mud activity during fat breakdown and estimation of biogas yield were accomplished. Phototransistor chamber was used for biogas flow dimension identification in this case.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MŽP ČR (2001): Zákon č. 185/2001 Sb. o odpadech. MŽP ČR, Praha.
- [2] MŽP Zpráva o životním prostředí ČR v roce 2007 - http://www.mzp.cz/cz/zprava_zp_cr_07
- [3] <http://www.odpadjeenergie.cz/legislativa/zakon-o-odpadech-c-185-2001-sb-.aspx>
- [4] Hnutí DUHA Friends of the Earth Czech Republic: Komunální odpady - http://www.hnutiduha.cz/publikace/komunalni_odpady.pdf
- [5] Katalog odpadů – skupina 20 - <http://www.envigroup.cz/www/podnikova-ekologie/katalog-odpadu/katalog-odpadu-20.html>
- [6] <http://www.envigroup.cz/www/podnikova-ekologie/katalog-odpadu/katalog-odpadu-20.html>
- [7] Nařízení vlády č. 354/2002 Sb. emisní limity a další podmínky pro spalování odpadu: http://portal.gov.cz/wps/portal/_s.155/701/.cmd/ad/.c/313/.ce/10821/.p/8411/_s.155/701?PC_8411_name=emisní%20limity%20a%20další%20podmínky%20pro%20spalování%20odpadu&PC_8411_1=354/2002&PC_8411_ps=10#10821
- [8] SAKO Brno, a.s.: schéma: <http://www.sako.cz/spalovna/proces/>
- [9] Kolomazník K., Modráková K., Dvořák P.: Suchá fermentace biomasy a tříděného biodegradabilního odpadu s energetickým využitím bioplynu k výrobě elektrické energie. Dílčí zpráva projektu MPO ČR FI-IMT/183, UTB ve Zlíně 2008.
- [10] Halama, D.: Způsob zpracování hydrolyzátu polnohospodářských odpadů, A0201963, 1980.
- [11] Aloy, A., Folachier, M., Pichen, C.: La Valorisation des bécquets de Tannerie et Megissenic A.N.R.E.D., Paříž 1983.
- [12] Pauckimer, W.: Leder und Hautemarkt 12, p.75, 1960
- [13] Herfeld, H., Pauckimer, W.: Leder und Hautemarkt 13, p.14, 1961
- [14] Tombetti, F., Fevraiolg, G.: Revue technique des industries du Cuir 72, p.153, 1980
- [15] Tombetti, F.: Leather 180, N° 4441, p. 49, 1978

- [16] Žákova, L.: Anaerobní stabilizace koželužských kalů, diplomový práce FT VUT Gottwaldov 1985
- [17] McCarty, P.L.: Public Works, 95 1964 N° 9, 10, 12, p. 95, 107, 123.
- [18] Sixt, H., Costadura, M., Mortola, G.: Cuoio Pelli Mat. Concianti, 58, N° 5, 643 – 653, 1982.
- [19] Simpson, J.R.: Water Waste Treatm. 3., 7, N° 7, 1959, p. 302.
- [20] Simon, Gonzales-Martinez, Miryoussef Norouzian.: Journal WPCF, 56, N° 11, 1984, p. 1173
- [21] Chin, K.K., Wong, K.K.: Water Res 17, N° 9, 1983, p. 943.
- [22] Kašpak, H.F., Wuhrmann, K.: Appl. Enrinou. Microbiol. 36, p.1, 1978.
- [23] Mountfort, D.O., Ashert, R.A.: Appl. Enrinou. Microbiol. 35, p.648, 1978.
- [24] Valcke, D., Werstraete, W.: Journal WPCF 55, N° 9, 1983.
- [25] Delafontaine, M.J. a spol.: Biotechnol Letters, 1, p.71, 1979.
- [26] Van den Berg, L. a spol.: Biotechnol. Bioeng., 10, p.1459, 1974.
- [27] Lawrence, P.L.: J. Water Pollut Control Fed, 41, R1, 1969.
- [28] Kupec, J. a spol.: Čiření oplachových vod s obsahem přírodního latexu, Výzkumná zpráva FT VUT, Gottwaldov, 1985
- [29] Mañas M., Staňek M., Mañas D., Výrobní stroje a zařízení I, FT UTB, 1, p.266, 2007
- [30] K. Kolomazník: Modelování zpracovatelských procesů – Skripta FT VUT Brno
- [31] F. Kaštánek: Bioinženýrství ACADEMIA – Praha
- [32] James E. Bailey, David F. Ollis: Biochemical Engineering Fundamentals – McGraw – Hill Int. Ed.
- [33] Harvey W. Blanch, E. Terry Papoutsakis, Gregory Stephanopoulos: Foundations of Biochemical Engineering Kinetics and Thermodynamics in Biological Systéme – ACS Symposium Series
- [34] Dionýz Ilkovič: Fyzika – SVTL

- [35] Kenneth K. Humphereys: Jelens Cost and Optimalization Engineering – McGraw
– Hill Int.Ed.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Sb.	sbírka
č.	číslo
tzn.	to znamená
EU	Evropská Unie
ČR	Česká republika
$k_0 - k_4$	rychlostní konstanty příslušných reakcí
c_C	koncentrace celulosy
c_G	koncentrace glukosy
c_{C0}	počáteční koncentrace celulosy
c_{G0}	počáteční koncentrace glukosy
c_M	koncentrace metanu
c_{M0}	počáteční koncentrace methanu
c_1	koncentrace kyseliny máselné
c_2	koncentrace kyseliny octové
c_3	koncentrace vody
c_4	koncentrace oxidu uhličitého
c_5	koncentrace vodíku
SHZ	spodní hranici zápalnosti
A/D	analog/digital
RS485	dvoudrátový poloduplexní multibodový sériový spoj
LAN	local area network (lokální síť)
PLC	Programmable Logic Controller (Programovatelný logický automat)
P_0	parciální tlak
φ	molární zlomek

$a_{C_2H_5OH}$	hmotový zlomek etanolu ve vodném roztoku
$P_{C_2H_5OH}$	parciální tlak čistého etanolu
$M_{C_2H_5OH}$	molární hmotnost etanolu
y	koncentrace par etanolu
P	barometrický tlak
Δh	rozdílem hladin
k	koeficient výhřevnosti
h_{CH_4}	výhřevnost metanu
$h_{C_2H_5OH}$	výhřevnost etanolu
K	kalibrační konstanta
A	aktivita
F	rozklad tuku

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Schéma brněnské spalovny SAKO [8]	16
Obrázek 2 zápis M – Fileu „vstupni_data_rovnice“	29
Obrázek 3 průběh koncentrací jednotlivých složek vykreslený pomocí programu Matlab.....	31
Obrázek 4 detail obrázku č. 3 (pro čas 1) vykreslený pomocí programu Matlab	31
Obrázek 5 průběh koncentrací jednotlivých složek po změně exponentů z $m = n = 2$ na $m = n = 1$ vykreslený pomocí programu Matlab.....	32
Obrázek 6 průběh koncentrace methanu vykreslený v programu Matematika.....	33
Obrázek 7 průběh koncentrací jednotlivých složek vykreslený pomocí programu Mathematica	34
Obrázek 8 Vrtulové míchadlo[29]	35
Obrázek 9 blokové schéma algoritmu řízení	35
Obrázek 10 uspořádání přístroje s měřicí komorou s topným drátem	38
Obrázek 11 snímač analyzátoru	39
Obrázek 12 Periferní propojení unifikovaného signálů měřicího okruhu 4..20 mA.....	40
Obrázek 13 schéma zapojení měřicí aparatury pro cejchování spalovací cely	41
Obrázek 14 schéma snímače pro měření oteklého objemu bioplynu.....	43
Obrázek 15 Vzorek FV00 – anaerobní rozklad odpadního tuku	46
Obrázek 16 vzorek AV02 – anaerobní rozklad odpadního tuku.....	46
Obrázek 17 vzorek AV10	48
Obrázek 18 vzorek AV11	50
Obrázek 19 vzorek AV11	50

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Katalog odpadů - skupina 20 [6].....	14
Tabulka 2 Vliv koncentrace mg/l některých látek na anaerobní proces	20
Tabulka 3 výhřevnosti paliv.....	42
Tabulka 4 Analýza tukového odpadu.....	45
Tabulka 5 Vzorek FV00 – anaerobní rozklad odpadního tuku.....	45
Tabulka 6 vzorek AV02.....	47
Tabulka 7 Vzorek AV10.....	49
Tabulka 8 vzorek AV11.....	51