

Možnosti produkce bioplynu z komunálních odpadů

Práce je součástí projektu Ministerstva průmyslu a obchodu ČR, č. FI – IMT/183

Bc. Veronika Vozáková

Diplomová práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav biochemie a analýzy potravin

akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Veronika VOZÁKOVÁ**
Osobní číslo: **T080496**
Studijní program: **N 2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Technologie, hygiena a ekonomika výroby potravin**

Téma práce: **Možnosti produkce bioplynu z komunálních odpadů
Práce je součástí projektu Ministerstva průmyslu
a obchodu ČR, č.FI-IMT/183**

Zásady pro vypracování:

Komunální odpady představují věčný problém pro ochranu životního prostředí, ale zároveň jsou surovinou pro výrobu cenných produktů. Zvláštní sortou komunálních odpadů jsou tuky a oleje, které se dají využít pro výrobu energie. V současné době je v popředí jejich zpracování na bioplyn a to také bude hlavní náplní diplomové práce.

1. Provedte literární studii ve vztahu k charakteristice komunálních odpadů v souvislosti se zákonem o odpadech
2. Vymezte vlastnosti odpadních tuků a olejů a jejich vhodnost, jako zdroj energie
3. Popište anaerobní proces fermentace tuků
4. Navrhněte jednoduchý kinetický model anaerobního procesu, proveďte jeho řešení a matematickou simulaci za různých matematických podmínek
5. Navrhněte aparaturu na měření kinetiky anaerobního procesu a naměřte potřebná kinetická data včetně jejich matematicko-statistického zpracování
6. Zhodnoťte dosažené výsledky diplomové práce a navrhněte další postup řešení

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. STRAKA, František: Bioplyn, 1. vyd., GAS s.r.o., Říčany 2003. 706 s. ISBN: 80-7328-090-6
2. KURAŠ, M. a kolektiv: Odpady jejich využití a zneškodňování, VŠCHT, Praha 1994, ISBN: 80-85087-32-4
3. KURAŠ, M.: Odpadové hospodářství. 1. vyd. Chrudim, Vodní zdroje Ekomonitor spol. s.r.o., 2008. 143 s. ISBN 978-80-86832-34-0
4. MIN, D. B.; SMOUSE, H.; CHANG, S. S.: Flavor Chemistry of Lipid Foods, The American Oil Chemists Society, USA 1989, ISBN: 0935315241

Vedoucí diplomové práce:

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

Datum zadání diplomové práce:

4. ledna 2010

Termín odevzdání diplomové práce:

19. května 2010

Ve Zlíně dne 8. dubna 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Vozáková Veronika

Obor: Technologie, hygiena a
ekonomika výroby potravin

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové 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 ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byla jsem seznámena s tím, že na moji diplomovou 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 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ 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 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou 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 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 práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové 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.

Ve Zlíně 19.5.2010



¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ 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, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ 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, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce obsahuje literární studii, která je zaměřena na složení a klasifikaci komunálních odpadů. V teoretické části je pojednáno o anaerobní kinetice skládající se z čtyř následných reakcí – degradace, hydrolýza, acetogeneze a methanogeneze. Pro matematické modelování je použit mechanismus prvního řádu vzhledem k reagujícím složkám. Experimentální část obsahuje sledování závislosti produkce bioplynu (vlhkého methanu) na čase a bylo prováděno volumetricky. Jako substrátu byl použit odpadní potravinářský tuk a hydrolyzát odpadní celulózy.

Klíčová slova: komunální odpad, bioplyn, tuky, škrob, celulóza, anaerobní proces,

ABSTRACT

The main aim of the Master's thesis deals with the composition and the classification of the municipal refuse. The theoretical part of the work is focused on the anaerobic kinetics consisting of four following reactions - degradation, hydrolysis, acetogeneze, and methanogeneze. The mechanism of the first period relating to the reacting constituents was used for the mathematical modelling. The experimental part includes the volumetric monitoring of the biogas production (moist methane) depending on time. The grease and food cellulose hydrolyzate waste were used as substrate.

Keywords: municipal refuse, biogas, fats, starch, cellulose, anaerobic process

Děkuji tímto vedoucímu mé diplomové práce Prof. Ing. Karlovi Kolomazníkovi DrSC. za odborné vedení, cenné připomínky a rady při zpracování mé diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat paní Věře Kymlové a ostatním pracovníkům Ústavu automatizace a řídicí techniky za poskytnutou pomoc při měření experimentálních dat v laboratořích.

Zvláštní poděkování patří mé dceři Valérii za podporu a pochopení při studiu na vysoké škole.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikací výsledků, je-li to uvolněno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně dne

.....

podpis diplomantky

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| ÚVOD | 9 |
| 1 PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU | 10 |
| 1.1 KOMUNÁLNÍ ODPAD | 10 |
| 1.2 TUKY A OLEJE..... | 16 |
| 1.3 BIOPLYN..... | 21 |
| 1.4 ZHODNOCENÍ SOUČASNÉHO STAVU ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY | 23 |
| 2 CÍLE | 30 |
| 3 TEORETICKÁ ČÁST | 31 |
| 3.1 ANAEROBNÍ ROZKLAD | 31 |
| 3.2 MODELOVÁNÍ DYNAMIKY FERMENTACE | 32 |
| 3.3 STANOVENÍ AKTIVITY ANAEROBNÍHO KALU | 38 |
| 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 40 |
| 4.1 POUŽITÉ LÁTKY, CHEMIKÁLIE A ROZTOKY | 40 |
| 4.2 PŘÍSTROJE, APARATURA, ZAŘÍZENÍ..... | 40 |
| 4.3 MĚŘENÍ VZNIKLÉHO OBJEMU BIOPLYNU | 40 |
| 4.4 SLEDOVÁNÍ KINETIKY ANAEROBNÍ REAKCE..... | 40 |
| 4.5 VLASTNÍ EXPERIMENTÁLNÍ MĚŘENÍ..... | 41 |
| 4.5.1 Stanovení aktivity vyhnílého kalu | 41 |
| 4.5.2 Stanovení anaerobního rozkladu tuku | 49 |
| ZÁVĚR | 53 |
| SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 54 |
| SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK | 58 |
| SEZNAM OBRÁZKŮ | 59 |
| SEZNAM TABULEK | 61 |

ÚVOD

Lidé a odpad se spolu potýkají již od úsvitu dějin. Asi nejstarší zachovaná skládka na světě leží při Francouzské, městě SOLUTRE. Před asi 40000 roky se v okolí u tábořily pravěcí lovci. Stráň tu končí strmým srázem, pod kterým se našla rozsáhlá, až 2 a půl metru hluboká vrstva kostí z divokých zvířat. Leží tu po zůstatky asi 100000 zvířat, což je asi roční spotřeba průměrného okresního města.

Každý živý organizmus něco přímá a zbytky vylučuje. Odpad je přirozená věc, která v přírodě tvoří součást cyklus života. Zpočátku lidé odhazovali odpad kde se jim za chtělo. Změna nastala, když se lidé začali stahovat do měst. Přebytky a zbytky se stále víc hromadily na jednom místě a výroba byla stále větší a větší. Skládky vznikaly jako přirozený důsledek vývoje. Pokud fungoval přirozený rozklad, příroda se starala sama. Kolaps nastal koncem 60. let 20. století. Produkce odpadů začala prudce vzrůstat. Příčinou byl hlavně vzestup průmyslové výroby, rozšiřování měst a masové používání plastů. Přírodní materiály jako dřevo jsou biologicky rozložitelné, avšak většina syntetických materiálů jako např. plasty, znečišťují přírodu nebo se rozkládají dlouhé roky. Pro porovnání, v roce 1950 připadlo na jednoho člověka 0,5 tuny odpadů. Po 20-ti letech už třikrát tolik. Divoké skládky znečišťují přírodu a ničí životní prostředí. Největším nebezpečím jsou látky ohrožující život – nebezpečné opady [5].

Růst lidské populace, rostoucí životní úroveň a měnící se struktura společnosti způsobují stále větší potíže se vznikem odpadů všeho druhu.

Množství odpadu lze zmenšit různými způsoby. Likvidace odpadů jejich využitím dává společnosti možnost snížit spotřebu surovin a energie a zároveň snížit stresy, způsobené ekosystému lidskou aktivitou. Využití organických a anorganických součástí odpadu, provedené i v dosavadní malé míře, přináší povzbudivé výsledky.

Vzhledem k tématu mé diplomové práce se budu dále zabývat formou literární studie komunálním odpadem.

1 PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU

1.1 Komunální odpad

Komunální odpad představuje obtížnou formu odpadu a zodpovídá přibližně za 25 % všeho vznikajícího odpadu. Vzniká ve všech formách skupenství a jeho složení je různorodé. Komunální odpad nepříznivě ovlivňuje životní prostředí a představuje závažné společenské nebezpečí, pokud je nedostatečně odklizen, nevhodně likvidován nebo v nejhorším případě je jeho růst a manipulace s ním ponechána živelnému vývoji. Zhruba lze komunální odpad rozdělit na tuhý a tekutý domovní odpad [1].

Zákon o odpadech 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) [2].

Dále pojednávám o definicích a pojmech vyskytujících se v zákoně o odpadech.

Odpad - každá movitá věc, které se osoba zbavuje nebo 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 při činnosti fyzických osob a který je uveden jako komunální odpad v prováděcím právním předpisu (Vyhláška MŽP č. 381/2001 Sb.) s výjimkou odpadů vznikajících u právnických osob nebo fyzických osob oprávněných k podnikání.

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.

Odpadové hospodářství - 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.

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

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

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

Úprava 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.

Materiálové využití 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.

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

Odstraňování 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 nedodrzuje, jinak by většina komunálních odpadů nemohla končit na skládkách (což je vlastně odstranění odpadů) [3].

SLOŽENÍ KOMUNÁLNÍHO ODPADU DLE KATALOGU ODPADŮ

Komunální odpady (odpady z domácností a podobné živnostenské, průmyslové odpady a odpady z úřadů) včetně složek z odděleného sběru jsou uvedeny v Tab. I.

Dle přílohy č.1 vyhlášky MŽP 381/2001 Sb., ve znění vyhlášky č. 503/2004 Sb.

Tab. I. Složení komunálního odpadu dle katalogu odpadů [4]

| Kód | Kategorie | Název |
|----------|-----------|--|
| 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 | N | Rozpouštědla |
| 20 01 14 | N | Kyseliny |
| 20 01 15 | N | Zásady |
| 20 01 17 | N | Fotochemikálie |
| 20 01 19 | N | Pesticidy |
| 20 01 21 | N | Zářivky a jiný odpad obsahující rtuť |
| 20 01 23 | N | Vyřazená zařízení obsahující chlorofluoruhlovodíky |
| 20 01 25 | - | Jedlý olej a tuk |
| 20 01 26 | N | Olej a tuk neuvedený pod číslem 20 01 25 |
| 20 01 27 | N | Barvy, tiskařské barvy, lepidla a pryskyřice obsahující nebezpečné látky |
| 20 01 28 | - | Barvy, tiskařské barvy, lepidla a pryskyřice neuvedené pod číslem 20 01 27 |

Pokračování Tab. I. Složení komunálního odpadu dle katalogu odpadů [4]

| Kód | Kategorie | Název |
|----------|-----------|---|
| 20 01 29 | N | Detergenty obsahující nebezpečné látky |
| 20 01 30 | - | Detergenty neuvedené pod číslem 20 01 29 |
| 20 01 31 | N | Nepoužitelná cytostatika |
| 20 01 32 | N | Jiná nepoužitelná léčiva neuvedená pod číslem 20 01 31 |
| 20 01 33 | N | 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 | N | 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 | N | 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 |

Pokračování Tab. I. Složení komunálního odpadu dle katalogu odpadů [4]

| Kód | Kategorie | Název |
|----------|-----------|---------------------------------------|
| 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 |

Existují různé způsoby řešení při zpracování komunálních odpadů z nichž na nejdůležitější upozorňuji.

Nakládání s komunálním odpadem prošlo mnoha vývojovými stádii, z nichž nejstarší je skládkování. Z hlediska využití surovinového a energetického potenciálu těchto odpadů pak jejich spalování a kompostování. Uvedenými metodami se dosáhlo snížení množství odpadů, postupně však přestaly vyhovovat přísnějším požadavkům na ochranu životního prostředí a začalo se využívat modernějších metod recyklace [6].

Odpad, u kterého se předpokládá jeho další využití jako druhotné suroviny, je potřeba uložit za podmínek, které zabrání jeho smíchání s jiným odpadem. Zpravidla se odpady ukládají dočasně, dlouhodobě nebo trvale.

U odpadů uložených dočasně se jedná o dobu, než bude uvedena do provozu technologie pro jejich úplné zneškodnění. Za tyto odpady plně zodpovídá jejich původce a platí za ně poplatek po dobu jejich uložení. Dlouhodobě uložené odpady jsou ty, které se ukládají do doby, než bude vyvinuta ekonomicky přijatelná technologie zneškodnění. Tyto odpady se ukládají na velkokapacitní řízená úložiště, skládky. Odpad je nutné opět skladovat odděleně podle druhu, chemického složení a toxicity. Opět za něj zodpovídá jeho původce. Trvale

se ukládají odpady, u kterých nelze z hlediska aktuálních znalostí uvažovat o možnosti budoucího využití. Tyto odpady se ukládají do velkokapacitních úložišť, kde za ně ve chvíli převzetí plně zodpovídá provozovatel úložiště [1].

Jedním z nejjednodušších zpracování odpadů je jejich kompostování. Je to aerobní biologický rozkladný proces, jehož účelem je co nejrychleji a nejehospodárněji odbourat původní organické substance v odpadu a převést je na stabilní humusové látky, které jsou prospěšné rostlinám. Během tohoto procesu se zhodnocuje organická substance v odpadu pomocí aerobních mikroorganismů za přístupu kyslíku, který slouží jako živina a zdroj energie. Přitom se část uhlíku buněčné tkáně mikroorganismů váže a část s uvolňuje jako oxid uhličitý. Dochází k hydrolyze bílkovin, sacharidů a tuků. Produkty hydrolyzy – aminokyseliny, monosacharidy, alifatické alkoholy, které se částečně přeměňují za vývinu tepla na organické kyseliny (octovou, máselnou, propionovou) a oxid uhličitý. Za aerobních podmínek dochází ke značné ztrátě uhlíku. Přitom vznikají bílkovinné mikroorganismy a dále CO₂, voda a v závislosti na pH rovněž amoniak. Při dostatečném přísunu kyslíku se amoniak oxiduje na nitráty [7].

Dalším možným řešením je tepelné zpracování odpadů. Pod tímto pojmem je zahrnuto především jejich spalování a pyrolýza a dále různé procesy zplyňování a zkapalňování odpadů a rovněž tak zvaná mokrá oxidace [6].

Odpad, který se jinak nevyužije ani neuloží na skládku, putuje do spalovny. Při spalování vzniká mnoho nebezpečných plynů, a proto jsou na spalovny kladeny vysoké nároky na čistotu spalin vypouštěných do ovzduší. Moderní spalovny jsou velmi nákladným zařízením. Kapacita spaloven je v celosvětovém měřítku omezena, což vede k tomu, že jsou rozšiřovány stávající, což ale vyvolává značné ekologické problémy [1].

V současné době je nejvíce preferována recyklace odpadů (z anglického recycling – recirkulace, vrácení zpět do procesu). Představuje opětne nebo další využití výrobních, zpracovatelských a spotřebních odpadů, látek a energií jako zdrojů druhotných surovin, a to bez ohledu na místo nebo čas vzniku odpadu a jeho použití [8].

Zavádění maloodpadových technologií a postupů, při kterých dochází ve výrobních a navazujících procesech k maximálnímu využití všech vstupních materiálů a energií, je sice optimálním řešením respektujícím environmentální i ekonomické požadavky, současně se však ve většině odvětví jedná o řešení technicky, ekonomicky i časově velmi náročné. Pro-

to je třeba v souvislosti s ochranou životního prostředí uvažovat především o využívání odpadních materiálů z takových výrobních procesů, které účinné výrobní postupy plně zavedeny nemají. Materiálové využití odpadů z těchto „nešetrných“ výrobních postupů má, vzhledem k celosvětově rostoucí produkci odpadů a klesajícím zásobám některých z primárních surovin, své nesporné opodstatnění [9].

Zvláštním druhem energetického využití odpadů je jejich anaerobní fermentace. Anaerobní rozklad je souborem na sebe navazujících procesů, při kterých se produkt jedné skupiny mikroorganismů stává substrátem skupiny druhé. Ekonomický význam technologie anaerobní fermentace odpadů spočívá především ve skutečnosti, že kromě hygienizace odpadního materiálu je rovněž způsobem výroby bioplynu. Technologie anaerobní fermentace je využívána ve čtyřech hlavních oblastech, kterými jsou stabilizace kalů z čistíren odpadních vod, zpracování exkrementů hospodářských zvířat, zpracování organické složky komunálního odpadu a odstraňování organického znečištění odpadních vod [9].

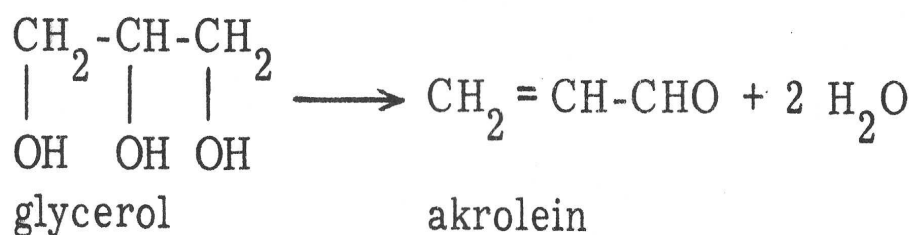
1.2 Tuky a oleje

V další části této kapitoly specifikuji vybrané druhy odpadů vhodných, pro anaerobní zpracování, pro produkci bioplynu. Obecně se jedná o gastroodpad, který je z převážné části zařazen podle Katalogu odpadů pod kat. č. 20 01 08 – Biologicky rozložitelný odpad z kuchyní a stravoven. V menší míře pod kat. č. 20 01 25 odpadní jedlý olej a tuk.

Tuky a oleje jsou nepostradatelnou složkou lidské výživy i cennou surovinou při výrobě mnoha průmyslových výrobků [11]. Jsou jednou ze základních živin (spolu s bílkovinami a sacharidy) a pro náš organizmus jsou nezbytně důležité. Představují bohatý zdroj energie, pomáhají udržovat tělesnou teplotu nebo fungují jako mechanická ochrana vnitřních orgánů. Mají ale také na první pohled méně viditelné funkce – jsou stavební složkou některých hormonů nebo napomáhají správnému využívání vitaminů rozpustných v tucích. V naší stravě by měly tuky tvořit 30 – 35 % z celkového denního příjmu energie, pro děti je to v závislosti na věku 30 – 40 %, protože pro správný vývoj a růst těla je potřeba větší množství energie [12].

Tuky a oleje jsou směsí sloučenin tvořených z jedné molekuly glycerolu a tří molekul mastných kyselin, které jsou vázány na hydroxylovou skupinu ve formě esterů. Pokud je

esterifikována jen jedna mastná kyselina, mluvíme o monoacylglycerolu, pokud dvě – diacylglycerol, tři - triacylglycerol. Glycerol je chemicky čistá látka, viskózní hygroskopická bezbarvá kapalina sladké chuti, ve vodě velmi dobře rozpustná. Jeho teplota varu je 290 °C, avšak při této teplotě se již částečně rozkládá. Na obr. 1 je znázorněna dehydratace glycerolu při vyšších teplotách s následným vznikem nepříjemně páchnoucí sloučeniny akroleinu. Zápach akroleinu se projevuje při přepalování tuků nebo mléka [11]. Chemická reakce je znázorněna na následujícím Obr. 1.



Obr. 1. Přeměna glycerolu na akrolein [11]

Přirozené tuky a oleje nejsou chemicky čisté látky, nýbrž směsi triacylglyceridů, nemají proto ani jednotné fyzikální vlastnosti. Vyšší mastné kyseliny jsou vázány na glycerol, často s odlišným počtem uhlíků v molekule, nasycené i nenasycené, v různé kombinaci. A právě proto mají tuky a oleje charakteristicky odlišné vlastnosti. Následující Tab. II. udává přehled nejdůležitějších mastných kyselin vázaných ve formě glyceridů.

Tab. II. Přehled hlavních mastných kyselin obsažených v jedlých tucích [12]

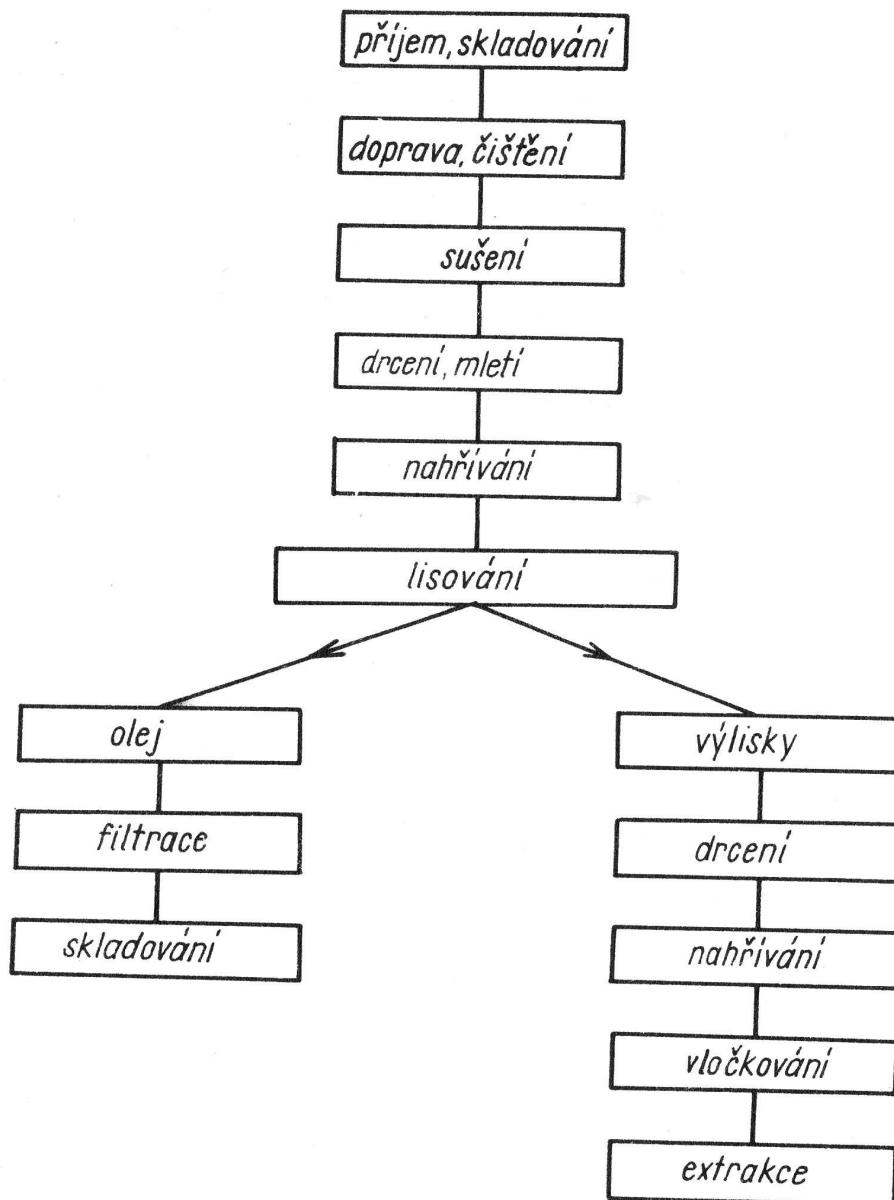
| Mastná kyselina | Počet atomů uhlíku | Počet dvojných vazeb | Typický výskyt v jedlých tucích |
|-----------------|--------------------|----------------------|---------------------------------|
| másečná | 4 | 0 | máslo |
| kapronová | 6 | 0 | máslo |
| kaprylová | 8 | 0 | máslo |
| kyprinová | 10 | 0 | máslo |

Pokračování Tab. II. Přehled hlavních mastných kyselin obsažených v jedlých tucích [12]

| Mastná kyselina | Počet atomů uhlíku | Počet dvojných vazeb | Typický výskyt v jedlých tucích |
|------------------------|---------------------------|-----------------------------|--|
| laurová | 12 | 0 | kokosový tuk |
| myristová | 14 | 0 | živočišné tuky |
| palmitová | 16 | 0 | palmový olej, sádlo |
| stearová | 18 | 0 | živočišné tuky |
| palmitolejová | 16 | 1 | živočišné tuky |
| olejová | 18 | 1 | olivový olej |
| linolová | 18 | 2 | slunečnicový olej |
| linolenová | 18 | 3 | řepkový olej |
| arachidonová | 20 | 4 | jaterní tuk |
| eikosapentaenová | 20 | 5 | rybí olej |
| dokosahexaenová | 22 | 6 | rybí olej |

Zdroje tukových surovin se podle původu rozdělují na živočišné tuky a oleje a rostlinné tuky a oleje. Zatímco u živočichů jsou tuky uloženy převážně v jejich tělech, rostlina ukládá tuk v semenech a jen výjimečně v dužině plodu. Živočišné tuky jsou převážně složeny z triglyceridů vyšších nasycených mastných kyselin. Zatímco oleje obsahují nenasycené mastné kyseliny. Ve střední Evropě jsou nejběžnější rostlinné oleje pocházející z olejninových semen (řepkový, slunečnicový a sójový). V tukových závodech se semena rozdrťí, olej se ze šrotu lisuje pod vysokým tlakem. Zbytek po lisování se může podrobit extrakci a rozpouštědlo se z extraktu odstraní destilací působením vodní páry. Pro komerční účely se provádí rafinace. Rafinované oleje jsou téměř bez chuti [15].

Na následujícím obrázku č. 2. je znázorněn technologický postup lisovny oleje z olejnatých semen.



Obr. 2. Technologické schéma lisovny [11]

V současné době je vysoká poptávka po rostlinných olejích jako takových, což generuje využívat odpadní rostlinné oleje. Co do sběru odpadních olejů je naše republika zcela pokryta. Vznikla řada firem, jež se sběrem odpadních olejů a jejich obchodem zabývají [10].

Co se týká složení, tak jiné složení bude u použitého rostlinného oleje. Zde díky expozici za vysokých teplot v přítomnosti kyslíku a látek vyloučených ze smažených potravin, kterými jsou bílkoviny, cukry, aj., se nacházejí další látky. Jsou to produkty reakcí, které při procesu smažení probíhají. Vznikají tak, peroxidy, akryláty, polymery, volné mastné kyseliny, volné radikály aj. Směs je tedy velice bohatá na různé štěpy reakcí při smažení. Většina z těchto látek jsou pro další použití v potravinovém řetězci naprosto nevhodná, ba dokonce škodlivá. Způsobují nemoci od potíží zažívacích (např. napadení funkce žlučníku) až po choroby těžké – rakovinu. Proto nelze použité oleje vracet zpět do potravinového řetězce [10].

Dále při diskusi nad složením olejů si je třeba uvědomit jistou podobnost s ropnými produkty. Tato podobnost se týká řetězce mastných kyselin. Ne náhodou byly první motory vyvinuty na podzemnicový olej. Dnešní motory jsou již vývojově dále, ale přesto se začínají rostlinné oleje využívat i v nich. Z hlediska chemického to není až tak velký problém u čerstvých olejů, neboť jejich spalné teplo je jen o cca 12 % nižší. Problém nastává u použitých olejů a tuků, které obsahují jmenované balastní látky, které mohou kumulativním způsobem ohrozit např. palivové čerpadlo, ucpávat filtry, negativně ovlivnit emise atd. Proto pro účely palivové není odpadní olej v kvalitě pouze po fyzikálním ošetření vhodným pro diesellové motory [10].

Nejčastější příčinou vzniku přepáleného oleje je proces smažení, je to proces přípravy pokrmů, kde je přenos tepla od zdroje k potravine zprostředkován tukem [16]. Dochází tak k vytvoření jedinečného aroma, chuti, barvy a textury pokrmů [17]. Využívají se především dva způsoby smažení, a to na tenké vrstvě tuku a v hluboké vrstvě tuku (tzv. fritování).

Při smažení dochází ve smažicím oleji k celé řadě reakcí, které neprobíhají izolovaně, ale vzájemně se doplňují [18]. Nejčastěji se jedná o hydrolýzu triacylglycerolů, která je způsobena vodní párou uvolněnou ze smažené potraviny. Je urychlována přítomností polárních látek (monoacylglyceroly, diacylglyceroly) v oleji, díky nimž se zvyšuje jeho pěnivost [17].

Diacylglyceroly se hromadí v mezifázi disperze, což způsobuje jejich rychlejší rozklad na monoacylglyceroly a ty ještě vyšší rychlostí na volné mastné kyseliny a glycerol. Volné mastné kyseliny ovlivňují senzorickou jakost výrobku [16]. Částečně těkají s vodní párou a snižují tak bod rozkladu oleje. Hydrolýza probíhá snáze u olejů, které obsahují nenasycené

mastné kyseliny a mastné kyseliny s krátkými řetězci. Tyto mastné kyseliny jsou totiž lépe rozpustné ve vodě než nasycené mastné kyseliny s dlouhými řetězci [19].

Další reakcí je oxidace. Zatímco při nízkých teplotách probíhá oxidace prakticky jen u nenasyčených mastných kyselin, za teplot smažení může docházet i k oxidačním reakcím nasycených mastných kyselin [20].

Při oxidačních reakcích vznikají:

1. primární produkty oxidace – hydroperoxydy
2. sekundární produkty oxidace – aldehydy, uhlovodíky a oxokyseliny, přičemž část těchto sloučenin ze systému vytěká a část se kumuluje v olejové lázni
3. polymerační produkty hydroperoxidů - především lineární polymery, kde jsou jednotlivé mastné kyseliny vázány vazbami C-O-C a C-O-O-C [18].

Podle vyhlášky Ministerstva zdravotnictví č. 137/2004 Sb., o hygienických požadavcích na stravovací služby a o zásadách osobní a provozní hygieny při činnostech epidemiologicky závažných lze používat jen tuky a oleje, které jsou pro tento účel určeny. Tuky a oleje nesmějí být při úpravě přehřáté nad +180 °C, pokud výrobce nestanoví jinak.

Kvalita tuku a oleje musí být průběžně kontrolována smyslově (barva, pach) nebo chemickými rychlo-testy, a to v průběhu úpravy pokrmu nebo před jejich dalším použitím (např. ve fritéze). Při změně smyslových znaků nebo při překročení hodnot chemického rychlo-testu musí být tuk nebo olej vyměněn.

Pro individuální přípravu pokrmů na pánvi musí být použita vždy nová dávka tuku nebo oleje. Tuky a oleje ze smažení, fritování, grilování a další tepelné úpravy se nesmějí používat k maštění nebo další přípravě a výrobě pokrmů.

1.3 Bioplyn

V závěru této kapitoly se zabývám pojmem bioplyn a principem jeho tvorby. Termín „bioplyn“ v posledních letech 20. století zcela zobecněl a stal se nejen běžně rozšířeným mezi technickou odbornou veřejností, nýbrž i jistým synonymem čehosi ekologicky příznivého v laické veřejnosti.

Definice termínu bioplyn není zcela jednoznačná, jedná se o plyný produkt anaerobní ethanové fermentace organických látek uváděné též pod pojmy vyhnívání, anaerobní digestce, biomethanizace nebo biogasifikace.

Můžeme tedy obecně shrnout, že je bioplyn plyná směs methanu a oxidu uhličitého. V plyném produktu, který vzniká působením dobře prosperujících methanogenních mikroorganismu, představuje suma CH_4 a CO_2 hodnoty velmi blízké objemové 100%, vždy s výraznou převahou CH_4 . Suchý může též obsahovat zbytky dalších plynů jako N_2 , O_2 , Ar, H_2 , H_2S , N_2O , HCN, uhlovodíky a jejich deriváty (kyslíkaté či sirné) [21, 22].

Chemické složení bioplynu je jednoduchým a zároveň komplikovaným systémem. Složení majoritních složek bioplynu je dané, avšak složení stopových příměsí je velmi komplikované díky diferenci mezi bioplyny reaktorovými a skládkovými.

Skládka odpadů, na rozdíl od reaktoru, není prostorem ideálně plynotěsným a vlivy barometrického tlaku téměř vždy způsobí, že v plynu je zůstatek nezreagovaného vzduchu. Skládkový plyn tedy na rozdíl od plynu reaktorového obsahuje vedle methanu a CO_2 i podíly vzdušného kyslíku. Charakteristické rozdíly ve složení těchto bioplynů jsou popsány v Tab. III. [21]. Nejtypičtějšími rozdíly v majoritních složkách jsou obsahy dusíku a kyslíku, v minoritních složkách sulfanu a halogenuhlovodíku.

Tab. III. Rozdíly ve složení bioplynů reaktorových a skládkových

| Složka | Reaktorový bioplyn | Skládkový bioplyn |
|--------|--|--|
| Methan | 60-65 % obj. vyjímečně 58-80 % obj. | 50-62 % obj vyjímečně 45-75 % obj. |
| Kyslík | vždy pod 0,1 % obj. | kvalitní plyn - pod 0,1 % obj. "přečerpaná" skládka - 0,5 - 2 % obj. |
| Dusík | pod 3 % obj. běžně i pod 0,2 % obj. | hodnoty pod 1 % obj. spíše výjimkou, běžně 3 - 10 % obj. "přečerpané" skládky až 30 % obj. |

Pokračování Tab. III. Rozdíly ve složení bioplynů reaktorových a skládkových

| Složka | Reaktorový bioplyn | Skládkový bioplyn |
|---|---|--|
| Sulfan | nízký u nízko sirných vsázek, vysoký u odpadu proteinového typu, extrémně vysoký v přítomnosti síranu, (nízký 100 mg/m ³ , vysoký 4000-5000 mg/m ³ , extrémně vysoký až 80 g/m ³) | ideálně i pod 1 mg/m ³ , běžně 0,5-2 mg/m ³ , mladé partie cca 100 mg/m ³ , vysoký H ₂ S - jen u síranů bohatých deponií |
| Halogenované uhlovodíky | velmi nízké, pokud surovina není jimi kontaminován | běžný komunální odpad 20-50 mg/m ³ , staré zátěže s vysokou kontaminací až 5 000 mg/m ³ , možnost nálezu VCM |
| Křemík (siloxany) | není podstatných rozdílů | |
| Uhlovodíky a jejich deriváty nehalogenované | | skladba minoritních složek je ve skládkovém plynu řádově pestřejší, typická příměs jsou ftaláty a produkty jejich metabolismu (měkčený PVC) |

1.4 Zhodnocení současného stavu řešené problematiky

Obecně jsou nejvhodnějšími druhy odpadů pro anaerobní zpracování bioplynu gastroodpad, tuky a oleje. Následně se budeme zabývat možností zpracování odpadních koželužských tuků, vzhledem k tomu, že jsou v literatuře relativně podrobně popsány.

Při zpracování literárních údajů jsme se soustředili jednak na studium anaerobního rozkladu tuků a jednak na 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 [23]. Při anaerobní likvidaci pevných nečinných odpadů se doporučuje nejprve praním odstranit tenzidy, vápník, sulfidy a uhličitany, dále provést homogenizaci, naředění kalem a upravit pH.

Na vhodnost anaerobní likvidace odpadů z koželužen upozorňuje práce Aloye a kol. [24], kdy se zpracoval odpad obsahující 13% tuku v sušině ve směsi s kaly (1 : 2). Během dvaceti dnů se zpracovalo 4,3 t odpadu o složení 70 % klišovky, 23 % štípenky a 7 % chlupů. Odpad se pomlel a smísil s kaly z čistírny odpadních vod a vzniklá směs obsahující 12 % koželužského odpadu se podrobila anaerobnímu vyhnívání. Při tomto pokusu se obdrželo 800 m³ bioplynu tj. 186 l / kg. Ke zcela odlišnému závěru došel Pauckner [25, 26], který uvádí produkci bioplynu 7 – 30 l / kg organické sušiny. Na základě svých experimentů tvrdí, že odpad se odbourává dokonale.

K úspěšnému zvládnutí anaerobního rozkladu pevných odpadů se doporučuje dle Tombetiho [27, 28], nejprve průmyslový odpad zbavit toxických inhibičních látek a poté jej smíchat s odvodněným kalem.

Dle Žákové [29] je značná pozornost věnována anaerobní stabilizaci kalů. Statisticky se sledovala anaerobní stabilizace směsných kalů skládajících se ze směsi kalů koželužských a kalů z městské čistírny odpadních vod. Tato práce se také zabývá vlivem loužené strojní klišovky obsahující 69 % tuku (vztaženo na sušinu) a tukové pěny z usazovacích nádrží obsahující 81 % tuku (vztaženo na sušinu) na produkci kalového plynu. Zatímco u samotných kalů se nedosáhlo 50 % stupně vyhnití ani po 47 dnech, přídavek tukové pěny měl velmi příznivý vliv na vyhnívací proces, kdy došlo k 63 – 65 % odbourání přímo extrahovatelných látek. Přídavkem tukové vložky do vyhnívacího systému se zlepšily fermentační vlastnosti směsného kalu a zvýšila se produkce bioplynu. Přídavek strojní klišovky snížil produkci bioplynu o 16 %. Z řady zkoušek uvedených v této práci vyplynulo, že v případě dávkování tukové bílkoviny se výrazně sníží produkce bioplynu. Z pohledu zpracování tukových odpadů je důležité znát případný toxický účinek mastných kyselin vzniklých hydrolýzou tuků na methanogenní bakterie. Touto problematikou se zabývá Mc Carty [30], podle nějž se toxický účinek vyšších mastných kyselin a alkoholů projeví až při vyšších koncentracích. Při nízkých koncentracích mohou být podrobeny anaerobnímu rozkladu bez větších problémů.

Podle nejnovějších poznatků se vymezují čtyři stádia rozkladu z nichž první dvě stadia mohou být aktivována stejnými bakteriovými skupinami:

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

Jsou-li ve zpracovávaném systému přítomny sírany, jsou desulfuračními bakteriemi přeměňovány na sirovodík. Desulfurační bakterie ovlivňují symbiózu mezi acetogenními a methanogenními bakteriemi tak, že využívají ke svému metabolitu přednostně oxid uhličitý, vodík a těkavé mastné 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 methanogenních 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 stadium tj. methanogenezi. Methanogenní bakterie mají nižší rychlost reprodukce a jsou citlivé na teplotní změny. Jako optimální teplota pro methanogenní proces se doporučuje 37 °C [31]. Závislost procesu na pH je složitější, neboť v celé řadě následných reakcí je jiné optimální pH. Jestliže jsou fáze jednotlivých směsí a odpovídajících schopností v rovnováze, pak je systém vzhledem k pH dle Sigha a kol. samoregulovatelný a nastaví si pH v neutrální oblasti. Co se týká toxicity, tak vedle specifických jedů, které jsou dány původem zpracovávaného odpadu, jsou to zejména těžké kovy. Kromě nich působí toxicky některé soli draslíku, vápníku a hořčíku. Toxicky působí také vyšší obsahy čpavku a jak již bylo řečeno dříve, sirovodík, který je produktem desulfuračních bakterií. V následující tabulce IV. je ukázán vliv koncentrace některých anaerobních jedů.

Tab. IV. Vliv koncentrace některých látek na anaerobní proces

| Substance | Neovlivňuje [mg/l] | Brzdí [mg/l] | Obtěžuje [mg/l] |
|------------------|--------------------|--------------|-----------------|
| 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 |

Vliv pevných inertů a obsahu organického podílu je obecně příznivý, což v některých případech vede ke snaze dehydratace zpracovávaných odpadů před anaerobním procesem. Práce Sixta a kol. [31] také pojednává o návrhu anaerobních reaktorů a shrnuje dosavadní výsledky dosažené na tomto poli. V podstatě se jedná o dva způsoby návrhu. První - přímé modelování vychází při projekci ze zkušeností. U druhého - nepřímého projektování je základem bioreaktorové inženýrství. Pro praxi doporučují autoři vhodnou kombinaci obou metod a varují před podceňováním jedné a přeceňováním druhé metody. S návrhem anaerobního

robního reaktoru úzce souvisí jeho optimální provoz (tj. dávkování substrátu, dávkování kalu, transport tepla a míchání). Existuje určité optimum frekvence otáček míchání vyhnívací směsi, které zajistí úzkou prostorovou symbiózu acetogenních a methanogenních bakterií. Porušení této symbiózy vyššími otáčkami má záporný vliv na účinnost anaerobního procesu. Optimum otáček je dáno dosažením účinného transportního procesu uvnitř bioreaktorového lože s minimálním dynamickým narušením biomasy. K optimálnímu udržení procesu je třeba vyřešit ohřev a dávkování substrátu. Autoři v tomto smyslu doporučují používat výměníky tepla s vysokým výkonem, recirkulovat přiměřenou část kalu a udržovat minimální rozdíl teplot mezi vstupním kalem a kalem v reaktoru. Tyto požadavky se mohou realizovat vhodným poměrem nástřiku a recirkulátu.

Dle Simpsona [32] je dalším faktorem, který může hrát důležitou roli je otázka přetížení nebo zahlcení reaktoru, kdy může dojít k přebytku kyselin, čímž se znemožní methanogenní reakce. Z toho důvodu autor doporučuje kontinuální dávkování substrátu, které zajišťuje konstantní reprodukci bakterií. Tímto způsobem se udržují stále optimální podmínky chodu anaerobního reaktoru. Kontrolou chodu anaerobní reakce je také teplota reaktorového lože, která by neměla kolísat. V mezofilním režimu je doporučována optimální teplota v rozmezí 35 – 37 °C a v termofilním režimu 50 – 55 °C, což je totožné s doporučením v práci Sixta a kol. [31]. Dle Simpsona se dále doporučuje kontinuální měření pH a jeho udržování v optimálním rozmezí 6,5 - 8,5 pH. Upozorňuje se zde také na příznivý vliv míchání, vhodné naočkování a v některých případech dodrání živin (fosfor, dusík).

I když anaerobní proces má svá omezení v pomalém růstu bakterií, malé účinnosti v odstranění organických podílů, citlivosti k jedům, pH a teplotě, je přesto v současné době předmětem značného zájmu. Práce napsaná Jewellem a kol. [33] vychází z předcházejících studií a z informací o omezujících faktorech anaerobního procesu. Týká se anaerobního rozkladu organických látek připojením termofilního filmu na expandovanou vrstvu.

Pro zvýšení účinnosti a dokonalosti likvidace odpadů doporučuje Simon a Norouzian [34] vhodnou kombinaci anaerobního a aerobního zpracování odpadů, neboť produkovaný anaerobní kal se snadno zpracovává aerobním procesem.

Pro úspěšné zavedení anaerobního procesu do praxe je důležité znát aktivitu jednotlivých kalů vzhledem k vlastní methanogenní reakci rozkladu acetátu na methan [35, 36]. Podle Mountforta a Asherta [37] aktivita kalu souvisí s obsahem methanogenních bakterií, proto

je snaha různým způsobem zmíněný obsah methanogenních bakterií kvantitativně vyjádřit [38, 39]. Objektivní metoda je založena na kinetice methanogenní reakce. V tomto smyslu můžeme citovat práci Mountforta a Asherta [37], která vychází kinetických měření methanogenní reakce způsobem přidavku acetátu do oblasti, kdy je reakce nultého řádu vzhledem ke koncentraci substrátu [40, 41]. 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 [37]. Velmi důležitým 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 [42].

Další práce, které jsem prostudovala se týkají stanovení aktivity kalů a určení rychlosti rozhodujícího kroku v systému následných reakcí rozpadu vyšších mastných kyselin na acetáty a methanogenní reakce acetátu na oxid uhličitý a methan. Co se týká stanovení aktivit kalů, tyto se testují ve většině případů na methanogenní reakci rozpadu acetátusodného na methan a při hodnocení převládá kinetické hledisko. S tím je možno souhlasit s výhradou, že tvrzení o nultém řádu methanogenní reakce vzhledem ke koncentraci substrátu nemusí vždy platit. Uvědomíme-li si, že reakce probíhá přes adsorpční mechanismus, tedy nejméně ve třech krocích (adsorpce, vlastní povrchová reakce, desorpce produktů) může být výsledná reakční rychlost ovlivněna těmito kroky a zejména při nízkých koncentracích substrátu může být platnost nultého řádu zpochybněna.

Druhý problém spočívá v otázce určení rychlosti určujícího kroku. Zde již to není tak jednoznačné. Asi dvě třetiny prací konstatují, že rychlost určující krok je poslední fáze, tj. rozklad acetátu, jedna třetina je pro acetogenezi, tj. rozklad vyšších mastných kyselin na acetáty. Některé práce upozorňují na možný řídicí krok, kterým je hydrolýza 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 obecně nevyřešený problém stability procesu a možného zahlcen. Tomu se rovněž v odborné literatuře věnuje celá řada prací. Stabilita anaerobní reakce je spojena s možnou reverzibilní případně ireverzibilní otravou aktivního kalu těžkými kovy nebo organickými podíly pocházejícími z pomocných koželužských

přípravků. Ani v této oblasti není dosaženo jednoty názorů, jak vzhledem k mezním koncentracím potenciálních jedů, tak ke stanovení mechanismu otravy. Z tohoto hlediska se mnoho prací přiklání k adsorpčnímu mechanismu. Jak již bylo řečeno zahlcení anaerobního reaktoru je možno se vyhnout použitím vícestupňových pochodů, které jsou však náročné na investice. Při jednostupňovém provedení je možno nasadit systém automatické regulace. V řadě případů se upozorňuje na inhibici vzdušným kyslíkem dokonce i při jeho velmi malých koncentracích.

V závěru je možné konstatovat, že anaerobní rozklad tukových odpadů a zejména těch, které neobsahují těžké kovy je v zásadě možný, avšak vzhledem ke složitosti procesu nelze v současné době provést návrh anaerobního reaktoru bez experimentu v laboratorním, případně poloprovozním měřítku. Tímto se vymezí oblasti podmínek, které se mohou aplikovat na praktický provoz. Co se týká návrhu pro zavedení automatizovaného systému řízení je tedy nutné provést etapu, která se nazývá průzkum výrobní soustavy. Součástí této etapy je pak provedení modelování anaerobního procesu pomocí matematické analýzy složitého heterogenního systému ve kterém probíhají biochemické reakce. Z tohoto důvodu se budeme v teoretické části zabývat matematickou simulací anaerobního procesu a mechanismem kinetiky následných reakcí [43].

2 CÍLE

S ohledem na téma diplomové práce se budu dále věnovat těmto bodům:

1. Vypracování jednoduchého kinetického popisu pro stanovení aktivity anaerobního kalu.
2. Stanovení matematicko – fyzikálního modelu anaerobního rozkladu odpadního kalu popisujícího časový průběh koncentrace jednotlivých látek.
3. Provedení matematicko-simulačních výpočtů kinetických křivek následných reakcí anaerobního rozkladu.
4. Uskutečnění experimentálního měření závislosti vzniklého objemu bioplynu na čase.
5. Vyhodnocení experimentálních dat.
6. Hodnocení a závěr.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Anaerobní rozklad

Proces při kterém anaerobní mikroorganismy rozkládají organické látky za tvorby methanu, se označuje obecným pojmem mechanizace nebo také biomethanizace, která je znázorněna na obr. 3.

Anaerobní rozklad organických látek vyžaduje koordinovanou metabolickou součinnost různých mikrobiálních skupin a podle nich je možno tento proces rozdělit na čtyři po sobě jdoucí fáze: hydrolýza, acidogeneze, acetogeneze a methanogeneze [21, 22].

Hydrolýza představuje rozklad makromolekulárních látek rozpuštěných a nerozpuštěných organických látek (polysacharidů, lipidů, proteinů) na nízkomolekulární látky rozpustné ve vodě pomocí extracelulárních hydrolytických enzymů – hydroláz. Mohou probíhat jak v přítomnosti, tak i bez přítomnosti vzduchu činností fakultativních anaerobů. Primární štěpení polysacharidů, hydrolýza triglyceridů i hydrolýza a deaminace peptidů poskytují hlavně jednoduché cukry a alifatické karbové kyseliny. Proces hydrolýzy může probíhat čistě chemicky např. kyselinou solnou nebo hydrolytickými enzymy produkovanými fermentačními bakteriemi.

Acidogeneze je následující rozklad produktů hydrolýzy na jednoduché organické látky, hlavně na nižší mastné kyseliny, alkoholy, CO_2 a H_2 pomocí acidogenních bakterií. 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 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 kyselějším prostředí se realizuje mléčné kvašení produkující α -hydroxypropionovou kyselinu.

Acetogeneze je proces, kdy se z produktů předchozích fází acetogenními, denitrifikačními a sulfátredukujícími bakteriemi vytváří kyselina octová, CO_2 a H_2 . Možný je vznik kyseliny mravenčí a methylalkoholu. Rozklad se děje za katalýzy enzymů, které produkují ace-

togenní mikroorganismy. Je zde žádoucí součinnost s dalšími skupinami mikroorganismů, které spotřebovávají vodík, jehož přebytek brzdí aktivitu acetogenních bakterií a snižují tedy produkci bioplynu.

Methanogeneze je posledním článkem biochemické konverze, při němž se vytváří methan z kyseliny octové acetotrofními methanogenními bakteriemi (1) a z jednouhlíkatých substrátů, a tvorba methanu z CO_2 a H_2 hydrogenotrofními methanogenními bakteriemi (2). Velmi rychle se generující hydrogenotrofy způsobují prakticky úplné vymizení vodíku z produkovaného bioplynu. Výskyt vodíku v bioplynu vždy nasvědčuje o narušení rovnováhy mezi acido a methanogenními procesy [21].

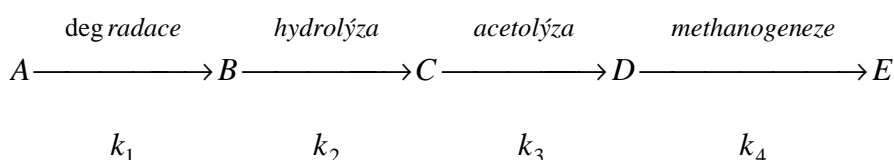


3.2 Modelování dynamiky fermentace

Jedním z cílů této diplomové práce bylo ověření schopnosti anaerobního rozkladu kalu v laboratorních podmínkách. Jak již bylo v předchozí kapitole popsáno, je model fermentačního procesu založen na čtyřech následných reakcích:

1. degradace
2. hydrolýza
3. acetolýza
4. methanogeneze

Což lze zapsat následujícím schématem:



kde k_1 , k_2 , k_3 , k_4 jsou rychlostní konstanty jednotlivých následných reakcí [44].

Nejjednodušší představa všech pěti následujících reakcí (3-7) je, že probíhají mechanismem prvního řádu vzhledem ke koncentraci reagujících složek. Prakticky to znamená, že

okamžitá rychlost reakce (derivace koncentrace reagujících složek podle času) je přímo úměrná koncentraci reagujících složek. Rychlostní konstanty k_1, k_2, k_3, k_4 závisí jak na koncentraci a stavu biomédia, tak na teplotě. Co se týká teplotní závislosti, tak platnost Arrheniova zákona je omezena na specifický teplotní interval. V něm tohoto intervalu Arrhenioův zákon nelze pro popis kinetiky použít. Toto nejméně platí při vyšší teplotě.

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_1 c_A \quad (3)$$

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_1 c_A - k_2 c_B \quad (4)$$

$$\frac{dc_C}{d\tau} = k_2 c_B - k_3 c_C \quad (5)$$

$$\frac{dc_D}{d\tau} = k_3 c_C - k_4 c_D \quad (6)$$

$$\frac{dc_E}{d\tau} = k_4 c_D \quad (7)$$

Uvedené rovnice (3) – (7) se dají popsat jedinou vektorovou a diferenciální rovnicí (8), kterou je možno zapsat jako maticovou (9),

$$\dot{C} = A \cdot C \quad (8)$$

$$\begin{bmatrix} \dot{c}_A \\ \dot{c}_B \\ \dot{c}_C \\ \dot{c}_D \\ \dot{c}_E \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ k_1 & -k_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & -k_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_3 & -k_4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_4 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_A \\ c_B \\ c_C \\ c_D \\ c_E \end{bmatrix} \quad (9)$$

kde \dot{C} , A , C jsou vektory (matice) uvedené diferenciální rovnice. Vektorová diferenciální rovnice je lineární a je jí možno řešit např. Laplaceovou transformací [44], přičemž dostaneme:

$$C_A = \frac{c_A}{c_{A0}} = e^{-k\tau} \quad (10)$$

$$C_B = \frac{c_B}{c_{A0}} = \frac{k_1}{k_1 - k_2} (e^{-k_2\tau} - e^{-k_1\tau}) \quad (11)$$

$$C_C = \frac{C_C}{C_{A0}} k_1 k_2 \left[\frac{e^{-k_1\tau}}{(k_3 - k_1)(k_2 - k_1)} + \frac{e^{-k_2\tau}}{(k_3 - k_2)(k_1 - k_2)} + \frac{e^{-k_3\tau}}{(k_2 - k_3)(k_1 - k_3)} \right] \quad (12)$$

$$C_D = k_3 k_2 k_1 \frac{C_D}{C_{A0}} \left[\frac{e^{-k_4\tau}}{(k_2 - k_4)(k_1 - k_4)(k_3 - k_4)} + \frac{e^{-k_2\tau}}{(k_4 - k_2)(k_3 - k_2)(k_1 - k_2)} \right] + \left[\frac{e^{-k_3\tau}}{(k_4 - k_3)(k_2 - k_3)(k_1 - k_3)} + \frac{e^{-k_1\tau}}{(k_4 - k_1)(k_3 - k_1)(k_2 - k_1)} \right] \quad (13)$$

$$C_E = 1 + k_4 k_3 k_2 k_1 \frac{C_E}{C_{A0}} \left[\frac{e^{-k_4\tau}}{-k_4(k_3 - k_4)(k_2 - k_4)(k_1 - k_4)} + \frac{e^{-k_3\tau}}{-k_3(k_4 - k_3)(k_2 - k_3)(k_1 - k_3)} \right] + \left[\frac{e^{-k_2\tau}}{-k_2(k_4 - k_2)(k_3 - k_2)(k_1 - k_2)} + \frac{e^{-k_1\tau}}{-k_1(k_4 - k_1)(k_3 - k_1)(k_2 - k_1)} \right] \quad (14)$$

Výše uvedené rovnice (10) – (14) znázorňují časový průběh koncentrace výchozího materiálu (kalu), meziprojektu a produktu (bioplynu). Rovněž umožňují simulační výpočet kinetických křivek pro hodnoty rychlostních konstant, $k_1 = 4$, $k_2 = 3$, $k_3 = 2$, $k_4 = 1$ [1/h].

$$C_A = e^{-4t}$$

$$C_B = 4(-e^{-4t} + e^{-3t})$$

$$C_C = 6(e^{-4t} - 2e^{-3t} + e^{-2t})$$

$$C_D = 4(-e^{-4t} + 3e^{-3t} - 3e^{-2t} + e^{-t})$$

$$C_E = 1 + e^{-4t} - 4e^{-3t} + 6e^{-2t} - 4e^{-t}$$

Tyto výpočty byly provedeny pomocí programu Mathematica:

$$f1 = \text{Exp}[-4 \times t]$$

$$f2 = 4 \times (\text{Exp}[-3 \times t] - \text{Exp}[-4 \times t])$$

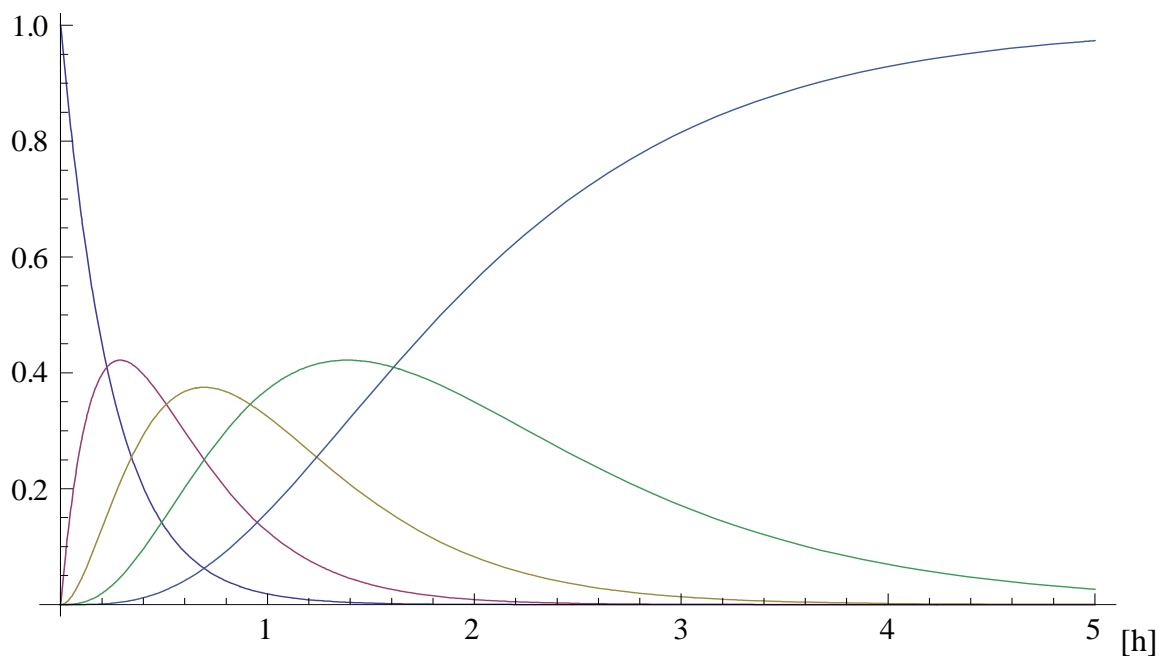
$$f3 = 6 \times (\text{Exp}[-4 \times t] - 2 \times \text{Exp}[-3 \times t] + \text{Exp}[-2 \times t])$$

$$f4 = 4 \times (\text{Exp}[-t] - 3 \times \text{Exp}[-2 \times t] + 3 \times \text{Exp}[-3 \times t] - \text{Exp}[-4 \times t])$$

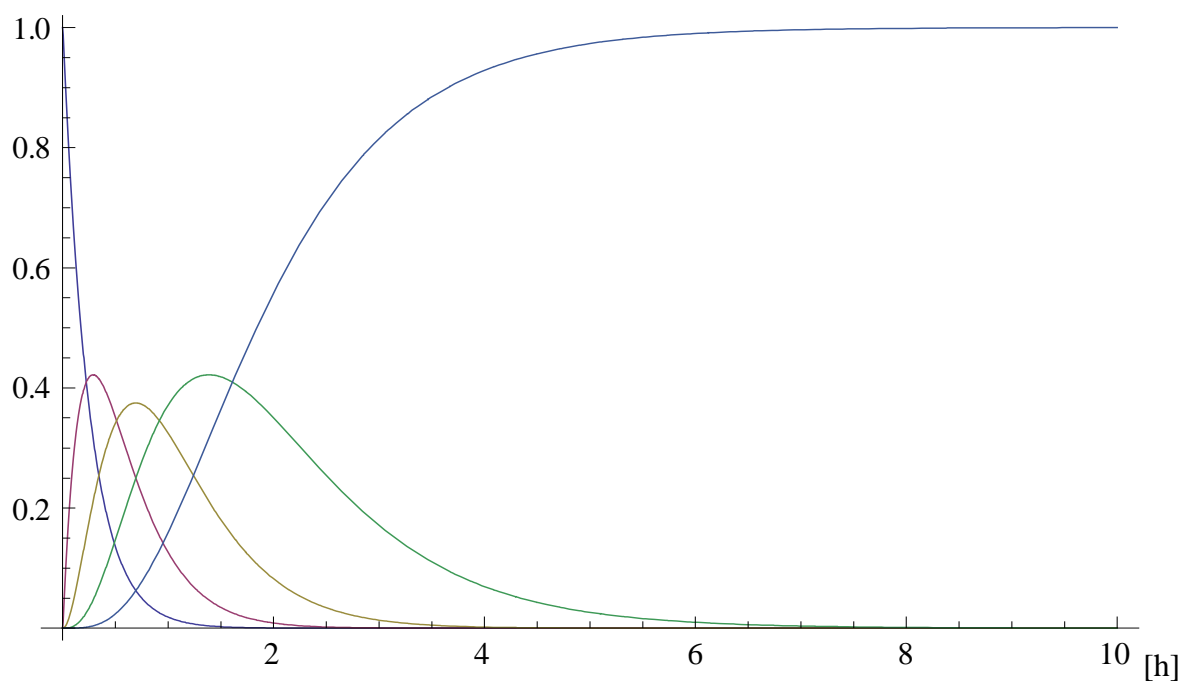
$$f5 = 1 - 4 \times \text{Exp}[-t] + 6 \times \text{Exp}[-2 \times t] - 4 \times \text{Exp}[-3 \times t] + \text{Exp}[-4 \times t]$$

$$\text{Plot}\{f1, f2, f3, f4, f5\}, \{t, 0, 5\}$$

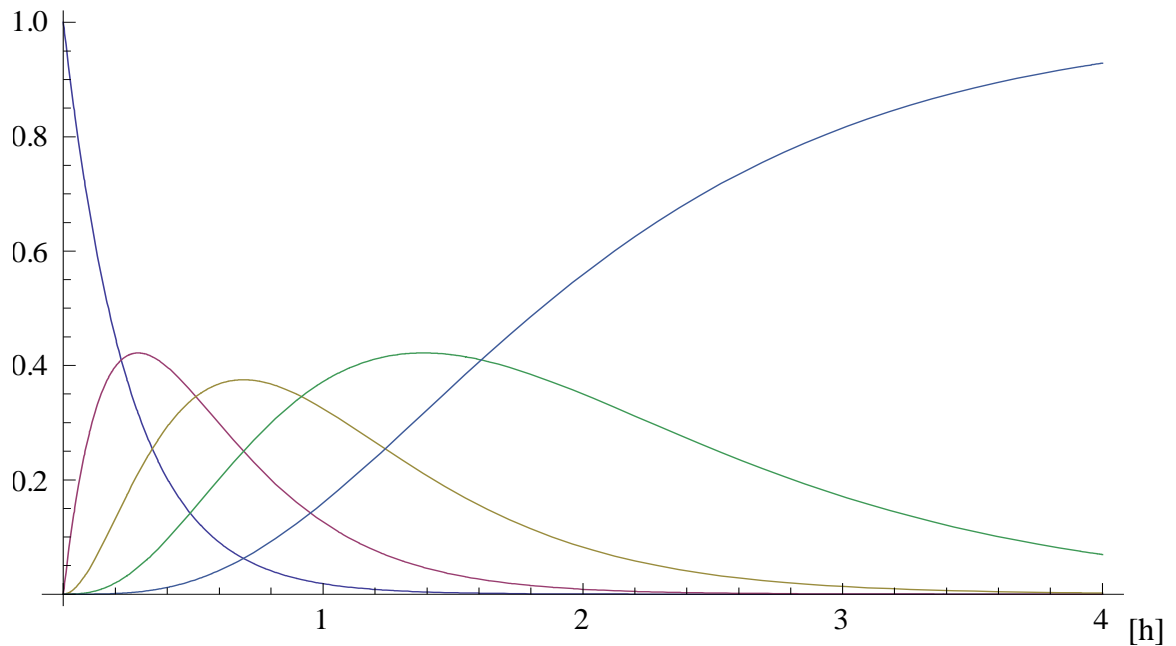
Grafický průběh jednotlivých bezrozměrných koncentrací v závislosti na čase znázorňují následující obrázky 3, 4 a 5 pro dané konstanty $k_1 = 4$, $k_2 = 3$, $k_3 = 2$, $k_4 = 1$ [1/h], v rozmezí různých časových intervalů.



Obr. 3. Časová závislost koncentrací výchozí látky, meziproduktů a výchozího produktu u čtyřstupňového modelu

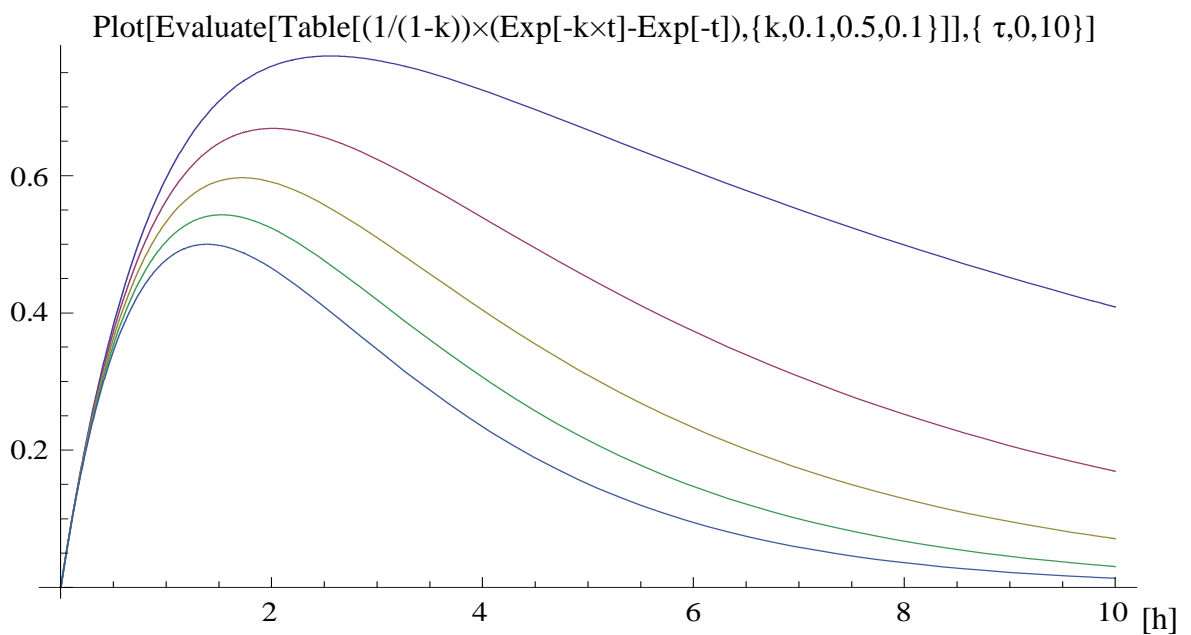


Obr. 4. Časová závislost koncentrací výchozí látky, meziproduktů a výchozího produktu u čtyřstupňového modelu

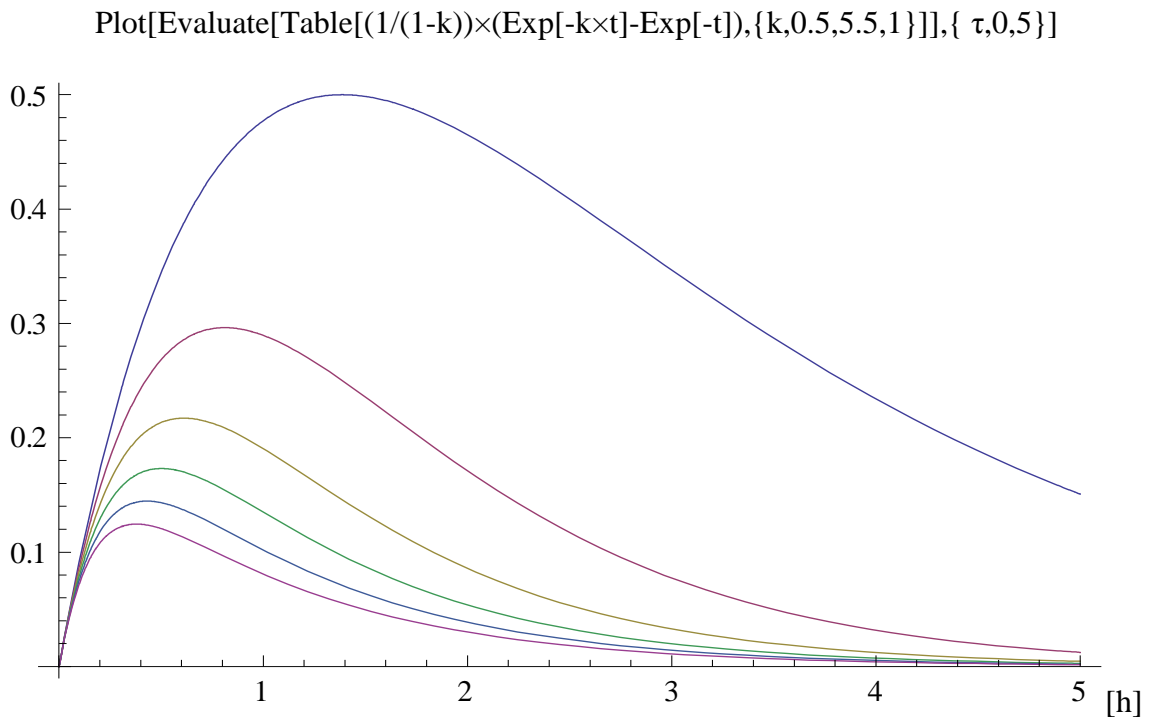


Obr. 5. Časová závislost koncentrací výchozí látky, meziproductů a výchozího produktu u čtyřstupňového modelu

Následující grafické obrázky 6 a 7 s rychlostními konstantami $k_1 = 1$ a $k_2 = 0,5$ [1/h] jsou zajímavé pro zachycení maxima hydrolýzy pro výrobu biolihu.



Obr. 6. Časová závislost koncentrací pro různé rychlostní konstanty od 0,1 do 0,5 po kroku 0,1



Obr. 7. Časová závislost koncentrací pro různé rychlostní konstanty od 0,5 do 5,5 po kroku 1

3.3 Stanovení aktivity anaerobního kalu

Zavedením rovnice (15) do kinetiky reakce prvního řádu a její integrace obdrželi bychom přesnou rovnici časové závislosti produkce bioplynu. Takto postupujeme v případě, že chceme testovat nejen aktivitu anaerobního kalu, ale i jeho sorpční schopnosti vzhledem k octanu sodnému.

$$C_A = \frac{A \cdot c}{1 + B \cdot c} \quad (15)$$

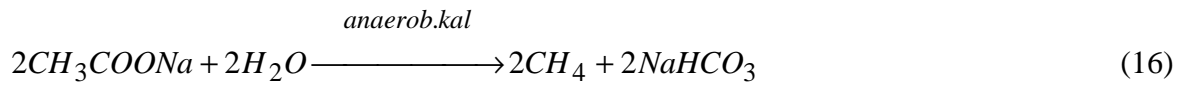
Kde C_A je koncentrace adsorbovaného octanu sodného anaerobním kalem

c je koncentrace octanu sodného v okolí kalu

Obě koncentrace jsou rovnovážné

A, B jsou adsorpční koeficienty [44]

V našem případě však budeme testovat pouze aktivitu anaerobního kalu, což je okamžitá rychlost tvorby bioplynu, v našem případě metanu, neboť oxid uhličitý v alkalickém prostředí octanu sodného se mění na hydrogenuhličitan sodný (16). Takže platí, že $dc_M / dt =$ konstanta – aktivita anaerobního kalu (reakce nultého řádu).



4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité látky, chemikálie a roztoky

- Bioroztok
- Vzorek komunálního odpadního tuku
- Zásobní roztok substrátu octanu sodného trihydrátu $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci 0,143 mmol/ml
- Hydrolyzáty celulózových odpadů (S I, S II a F. K. – filtrační koláč)

4.2 Přístroje, aparatura, zařízení

- Zásobní tlaková láhev dusíku
- běžné laboratorní sklo
- sušárna, MORA 524, ČR
- elektronické váhy, Sntorius Basic, SRN.

4.3 Měření vzniklého objemu bioplynu

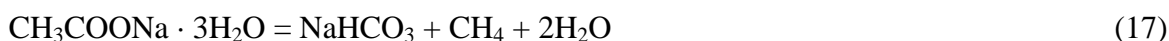
Pro měření závislosti vývoje bioplynu jsem použila volumetrickou metodu. Objemová byreta byla zaplněna vodou a přes vodní uzávěr probublával vznikající bioplyn. Sledovala jsem pokles vodní hladiny v byretě v závislosti na čase. Tuto závislost jsem pak vynášela do příslušných grafů, jak je ukázáno dále (viz. obr. 8 - 17). Jak je známo bioplyn je směs oxidu uhličitého a metanu a z tohoto důvodu jsem absorbovala oxid uhličitý v alkalickém roztoku. Rovněž jsem prováděla korekci na objem vodních par při daném parciálním tlaku nasycení a při dané teplotě.

4.4 Sledování kinetiky anaerobní reakce

Pro sledování anaerobního rozkladu odpadního kalu a stanovení aktivity kalu jsme použili temperovaný skleněný reaktor o objemu 250 ml, opatřený sondou umožňující odběr vzorku během anaerobní reakce.

Při stanovení aktivity kalu jsme použili 3 – 10 g vlhkého vzorku kalu (50 ml vodní suspenze kalu), přidali 100 ml zředěného bioroztoku 1:10. Pak byl nadávkován 5-10 ml objem roztoku substrátu. Po vytěsnění vzdušného kyslíku argonem se reaktor uzavřel, spojil se s detekčním zařízením a po ustálení teploty se zapnul čítač uvolněných bublinek bioplynu a zapisovač.

Jako substrát jsme použili octan sodný trihydrát $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci 19,46 mg/ml tj. 0,143 mmol/ml. Za předpokladu, že testovací reakce probíhá podle rovnice (17) vznikne z 10 ml pipetovaného substrátu 32 ml suchého methanu při 0°C, tlaku 0,101 MPa. Ve všech pozitivně proběhlých testech jsme hodnoty kolem 32 ml dosahovali.



Při sledování anaerobního rozkladu odpadního tuku jsme nejprve připravili homogenní směs tuku a odvodněného kalu. Takto připravená směs se usušila při laboratorní teplotě 25 °C 3 až 5 dnů. Usušená směs v navážce 0,3 - 0,1 g se pak dávkovala do 50 ml suspenze vyhnílého kalu, jehož aktivitu jsme předem testovali. Po vypuzení vzdušného kyslíku argonem a po ustálení teploty jsme zapnuli čítač bublin a zapisovač a zaznamenávali jsme časovou závislost vzniku bioplynu. Reakci jsme považovali za skončenou pokud nebyl zaznamenán přírůstek plynu po dobu 6 hodin. Později jsme tento interval zvýšili na 12 hodin. Po uplynutí této doby jsme dávkovali další vzorek obvykle s vyšším obsahem tuku v odvodněném kalu. Veškerá měření jsme prováděli při teplotě 38°C ± 1°C.

4.5 Vlastní experimentální měření

4.5.1 Stanovení aktivity vyhnílého kalu

5 lžic kalu spolu s 30-ti ml destilované vody bylo vloženo do reaktoru. Po přiklopení reaktoru jsem nechala obsah po dobu 20 – 30 s probublat dusíkem, aby se vytěsnil vzduch. Potom jsem ventil reaktoru uzavřela. Reaktor má dvojitý plášť, ve kterém cirkuluje voda zahřívána přes termostat na 30°C. Součástí aparatury je i magnetické míchadlo. Zjištěné naměřené hodnoty se odečítají na byretě, která je umístěná v kádince s vodou obráceně. Zjišťuje se vývoj plynu v závislosti na čase, který se průběžně zaznamenává. U tohoto kalu se bioplyn nezačal uvolňovat, proto bylo přidáno do reaktoru po 22,5 hodinách 10 ml octanu

sodného (1% roztok). Reakce začala zvolna probíhat. Po 15 dnech tj. 382 hodinách se do reaktoru přidal 1ml vzorku S – 1. Bioplyn se začal znovu uvolňovat. 18. den (432hodin) byl přidán do reaktoru 1ml vzorku S – 2. Dvacátý den (502 hodin) se přidal vzorek S - I. F.K. navážka 0,5002g. Reakce probíhat nezačala, proto se další den (526 hodin) znovu přidal octan sodný – 1% roztok = 10ml. 28. den (652 hod.) se opět do reaktoru přidalo 0,4992 g vzorku S – II. F.K. Reakce se prudce rozběhla, téměř okamžitě po přidání vzorku. Po hodině byl vypnut termostat i míchadlo, naměřená hodnota se zaznamenala. Další den reakce už vůbec neprobíhala ani po zapnutí míchadla s termostatem. Na konci 28. dne (694 hodin) se do reaktoru přidalo 10 ml octanu sodného, 1% roztok. Bioplyn se začal uvolňovat do dvou hodin po přidání octanu sodného. 37. den (882,5 hodinách) byl přidán do reaktoru vzorek S – II. F.K. o hmotnosti 0,4994g. Bioplyn se zvolna začal uvolňovat. 39. den od začátku reakce byla znovu naplněna byreta. Reakce dále probíhala, 42. den (1011 hodin) se bioplyn přestal uvolňovat. 44. den od počátku bylo měření ukončeno. Po skončení reakce se obsah reaktoru převedl do kádinky. Přefiltroval přes filtrační papír K-1 a filtrát se třikrát promyl destilovanou vodou, dal se sušit při teplotě 100°C.

Celková doba reakce probíhala 44 dnů, tj. 63120 minut.

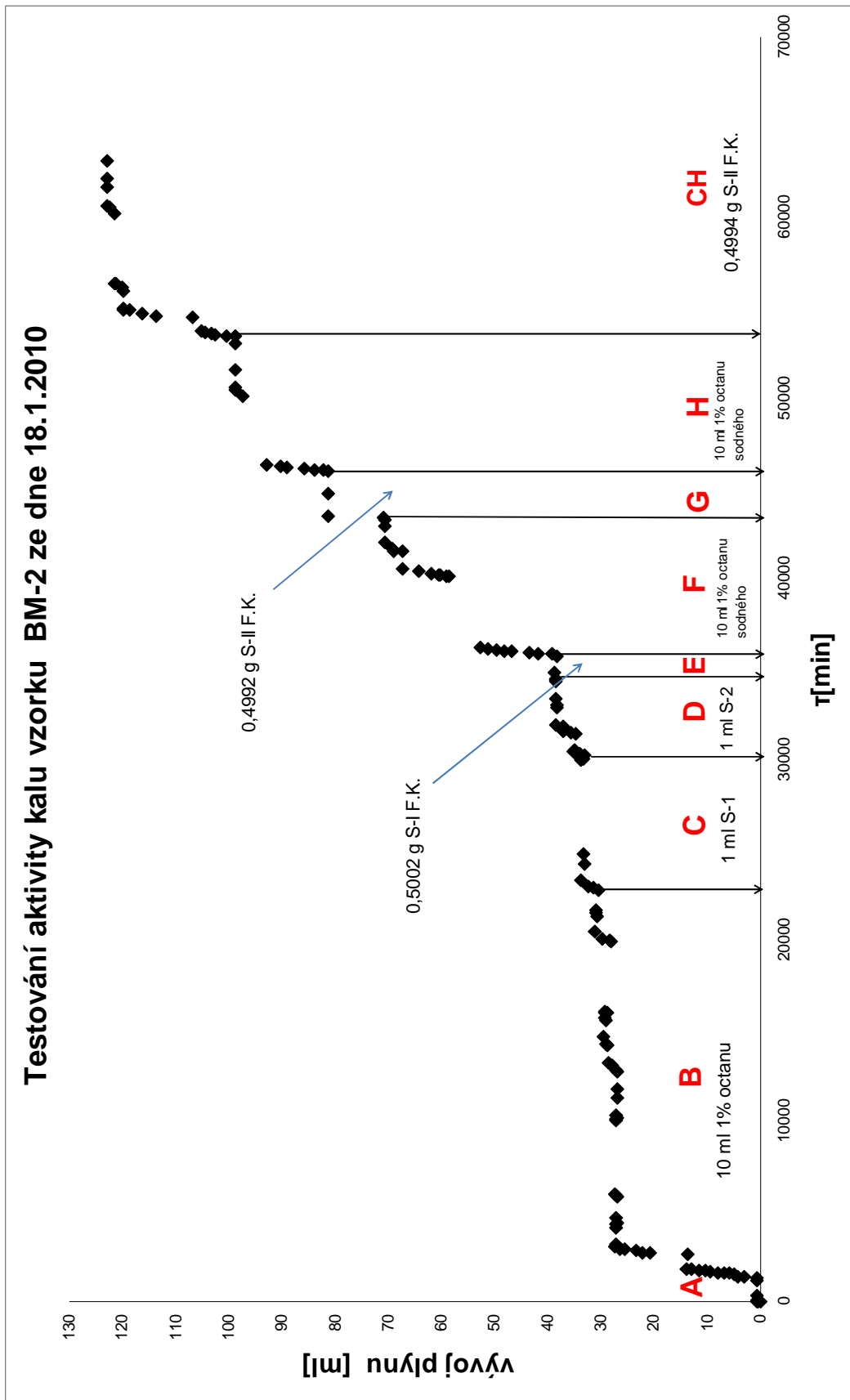
Celkové množství získaného bioplynu: 123 ml

Sušina kalu po skončení reakce: 5,9422 g

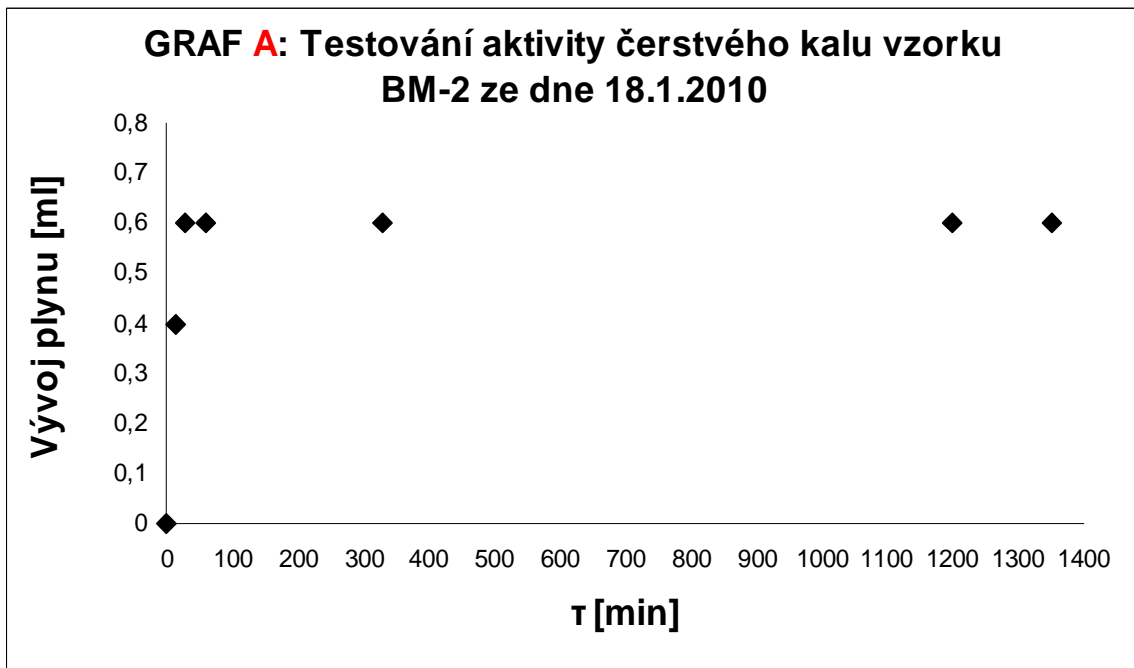
Tab. V. Přehled vzniku bioplynu v závislosti na čase a přidávaném octanu sodném

| | Čas (min) | Plyn (ml) | Graf č. |
|------------------------------|-----------|-----------|---------|
| Čerstvý kal | 1350 | 0,6 | A |
| Přid. 10ml 1% octanu sodného | 21570 | 30,9 | B |
| Přid. 1ml vz. S-I | 7320 | 1,6 | C |
| Přid. 1ml vz. S-II | 4200 | 5,4 | D |
| Přid. vz. S-I F.K. 0,5002g | 1440 | 0,7 | E |
| Přid. 10ml 1% octanu sodného | 7560 | 31,7 | F |
| Přid. vz. S-II F.K. 0,4992g | 2520 | 10,4 | G |
| Přid. 10ml 1% octanu sodného | 7470 | 17,6 | H |
| Přid. vz. S-II F.K. 0,4994g | 9690 | 24,1 | CH |

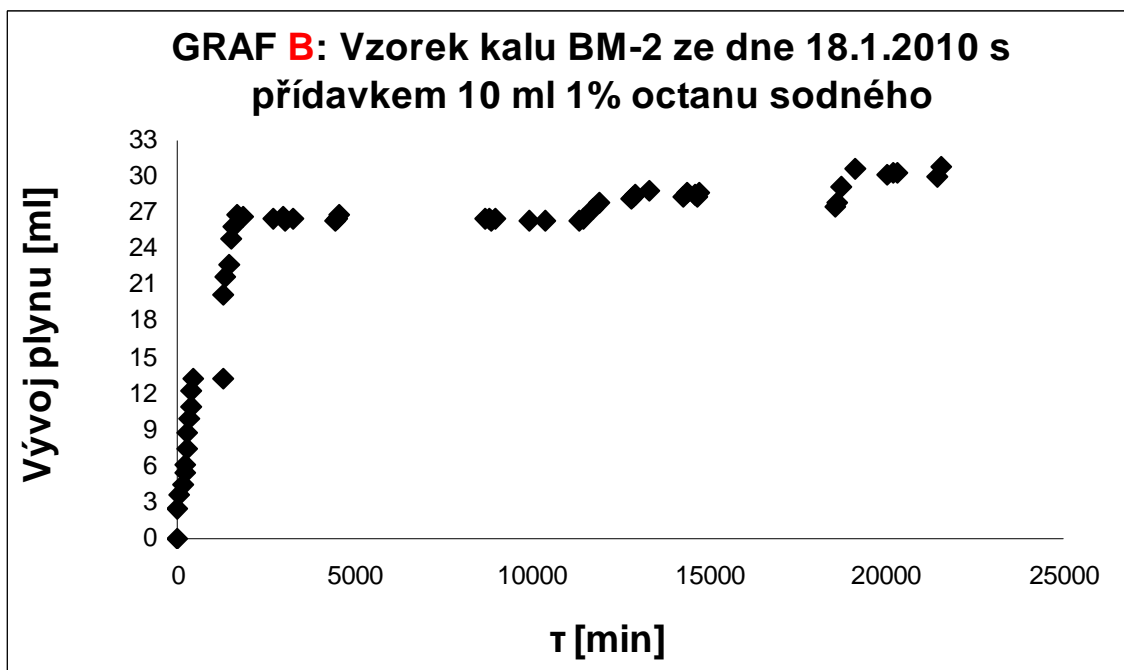
Celkový přehled vzniku bioplynu v závislosti na čase a množství přidávaného octanu sodného je vyobrazen na Obr. 8. Následující obrázky 9 až 17 popisují jednotlivé kroky celkového přehledu vývoje bioplynu. Jednotlivé vzorky S I, S II, S I F.K., S II F.K. jsou hydrolyzaty celulózových komunálních odpadů.

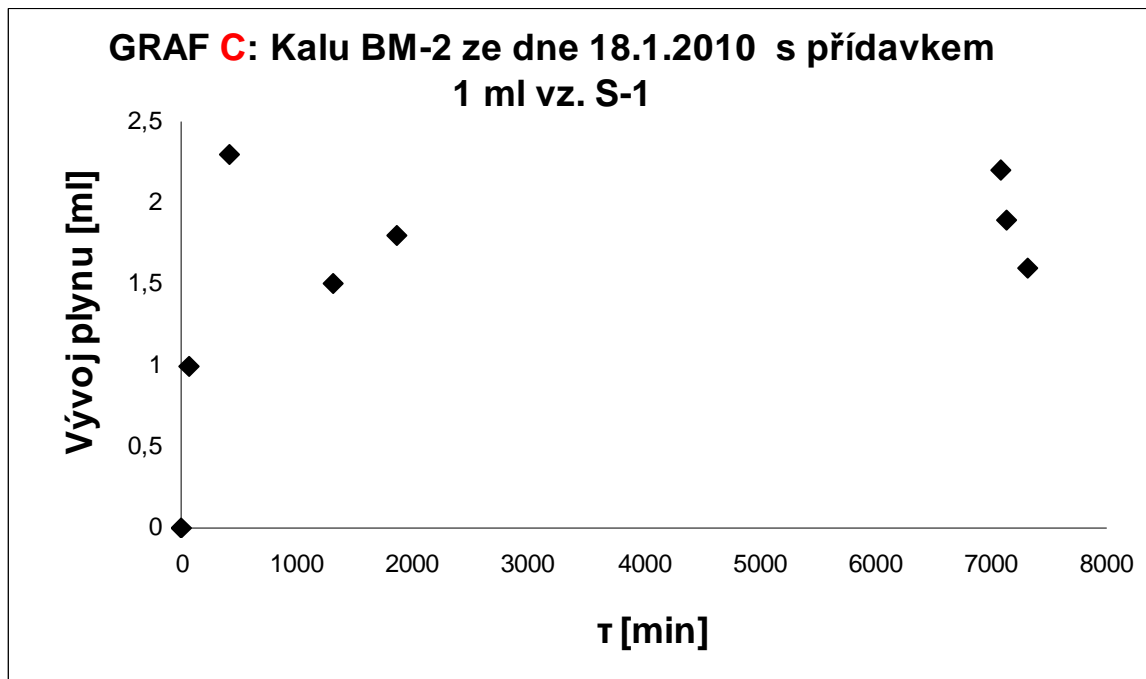


Obr. 8. Celkový přehled vzniku bioplynu v závislosti na čase a přidáváním octanu sodného

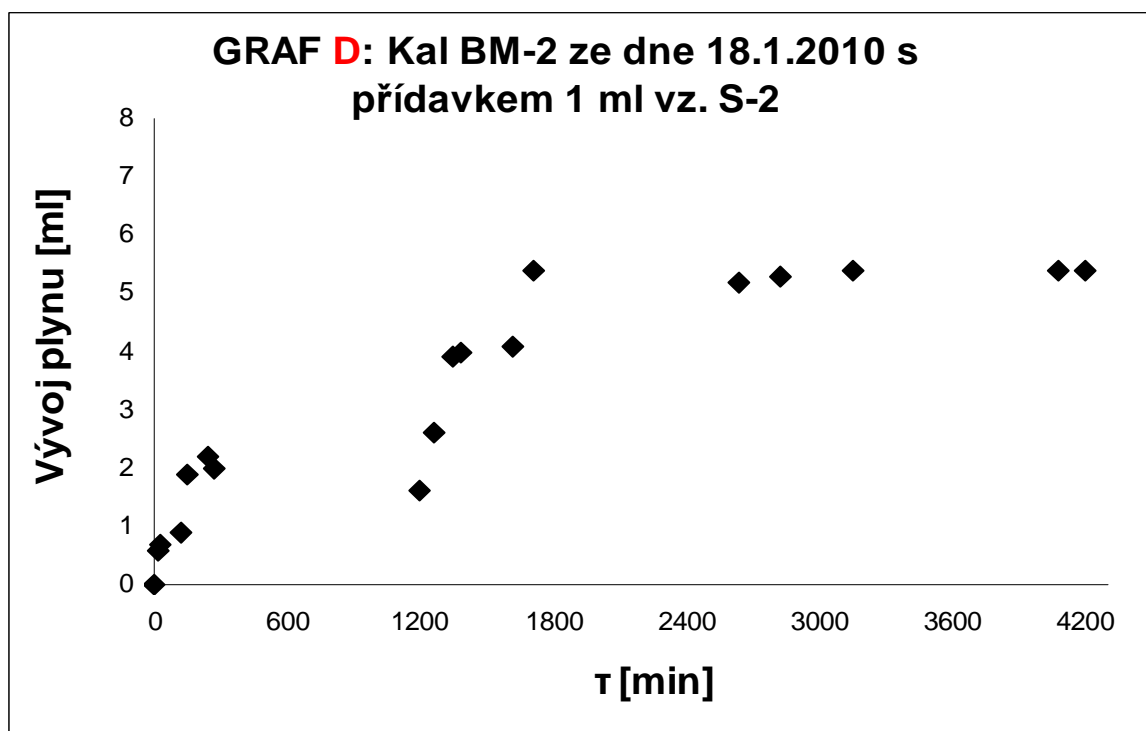


Obr. 9. Testování aktivity čerstvého kalu vzorku

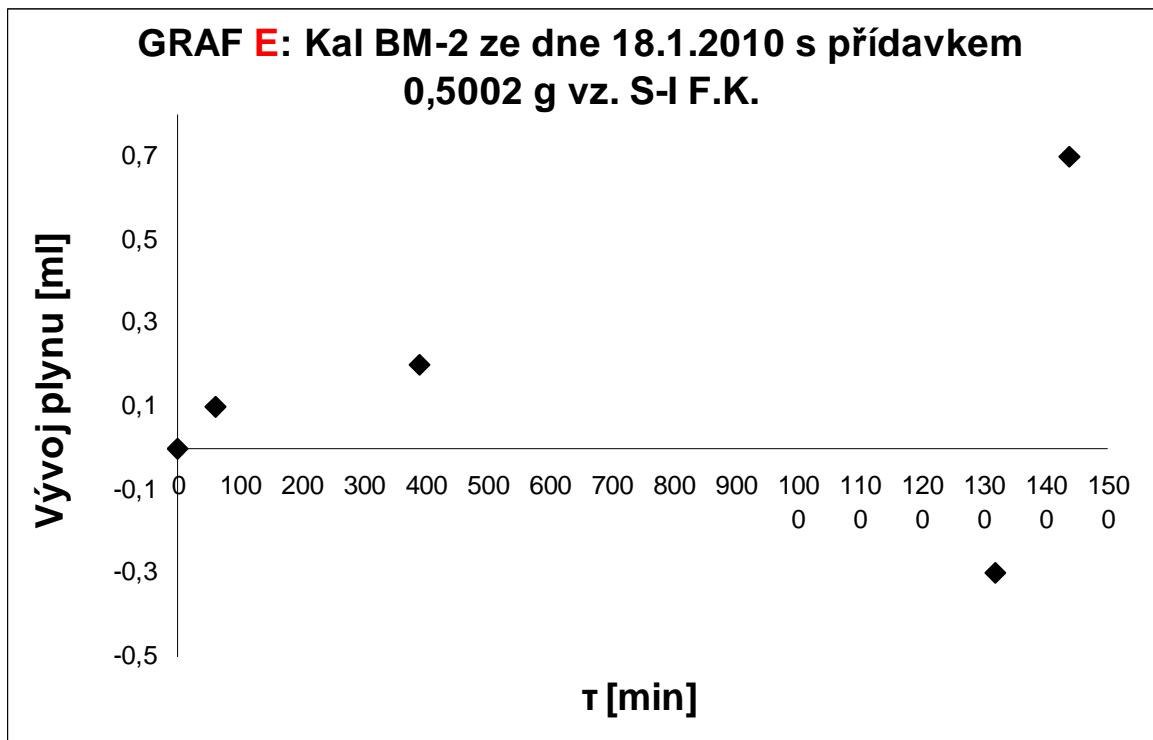




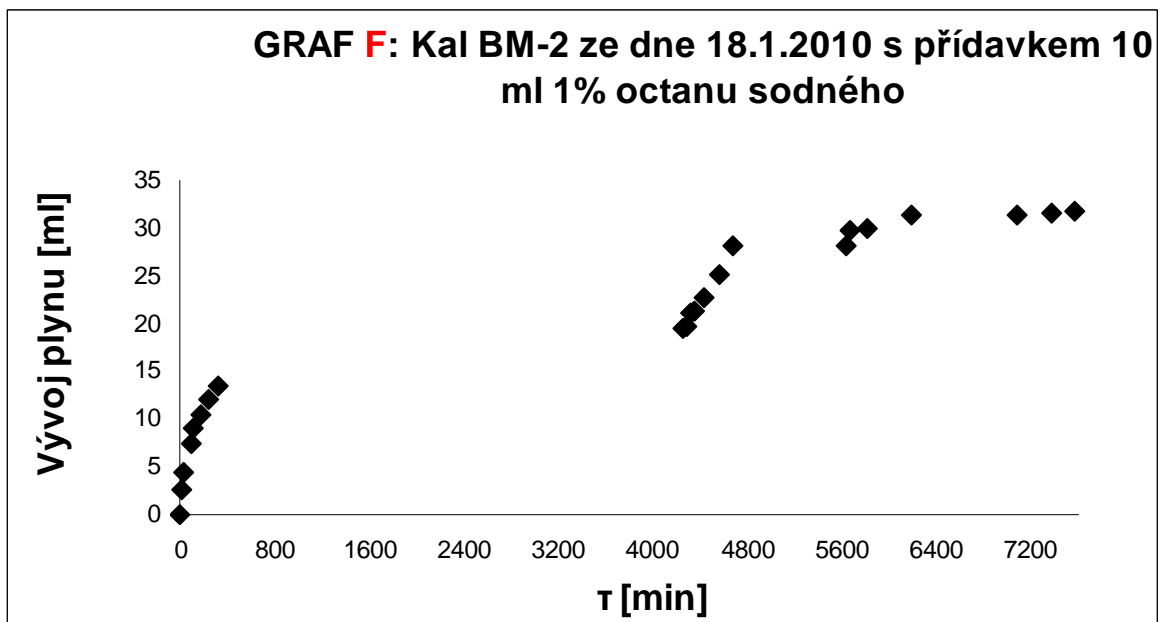
Obr. 11. Testování aktivity čerstvého kalu vzorku po přidání 1ml vz. S-I



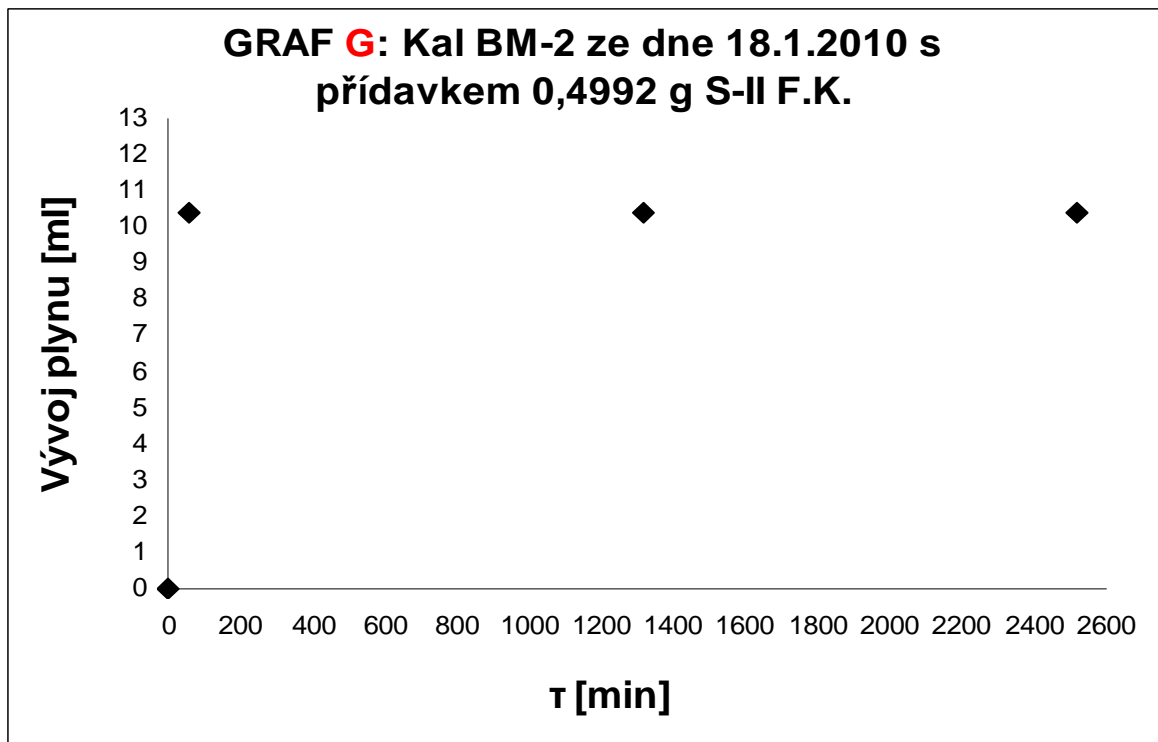
Obr. 12. Testování aktivity čerstvého kalu vzorku po přidání 1ml vz. S-II



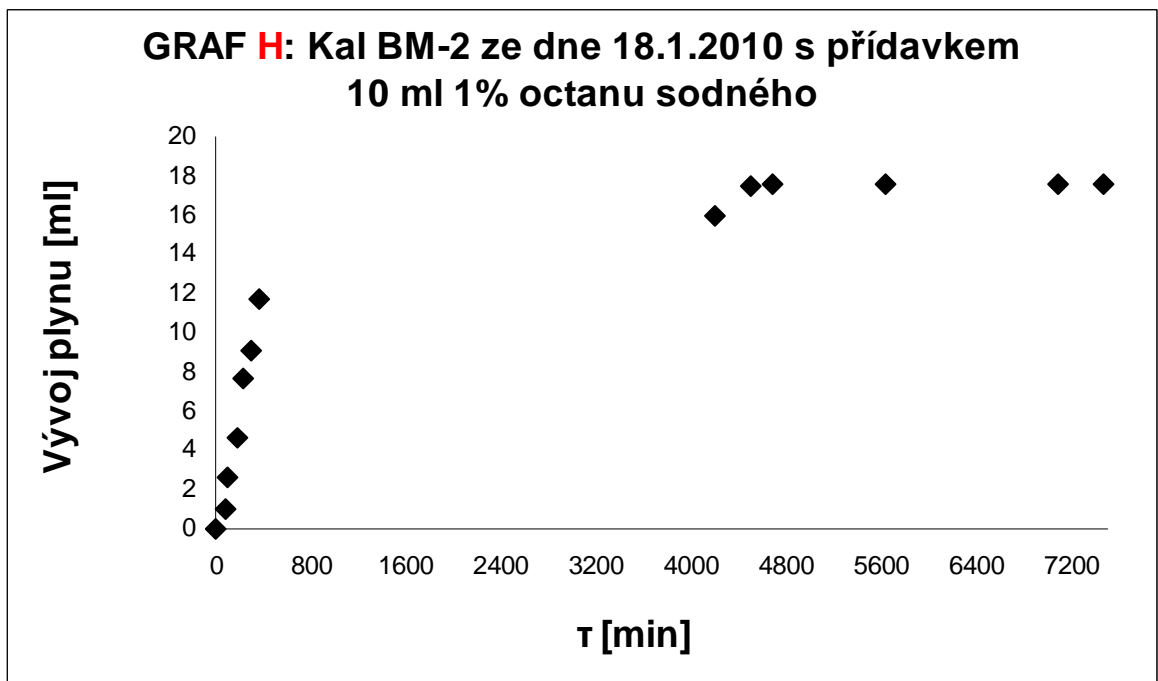
Obr. 13. Testování aktivity čerstvého kalu vzorku po přidání S-I F.K. 0,5002g



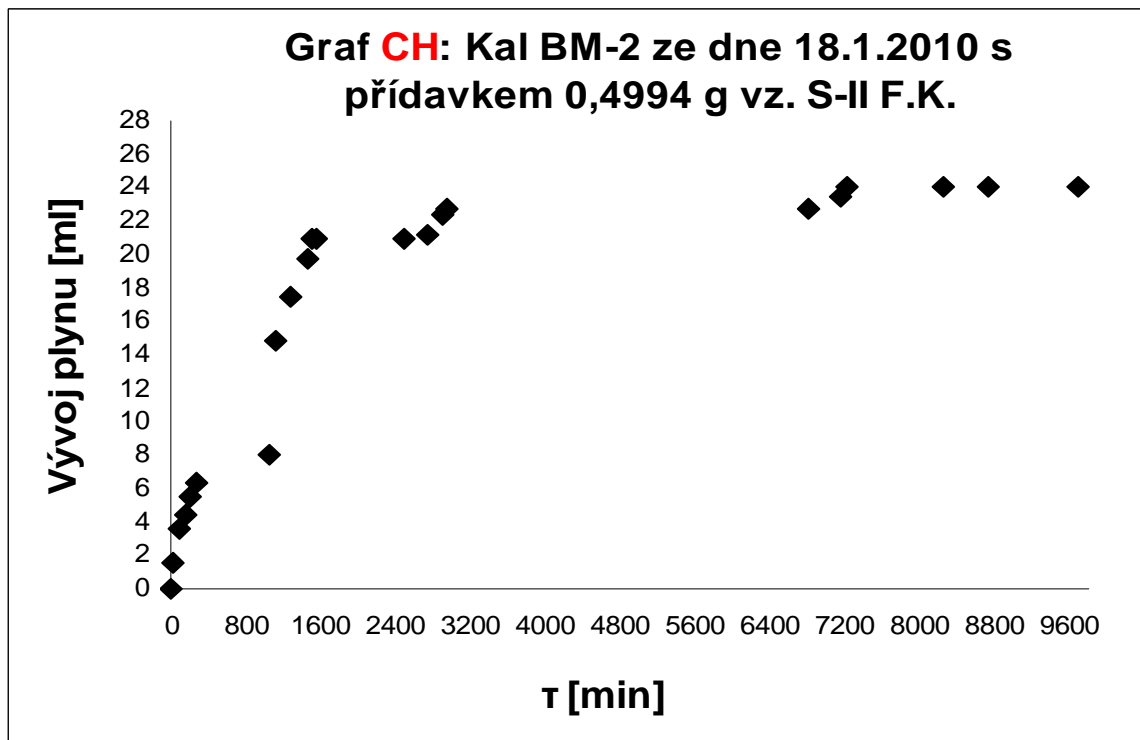
Obr. 14. Testování aktivity čerstvého kalu vzorku po přidání 10ml 1% octanu sodného



Obr. 15. Testování aktivity čerstvého kalu vzorku po přidání S-II F.K. 0,4992g



Obr. 16. Testování aktivity čerstvého kalu vzorku po přidání 10ml 1% octanu sodného



Obr. 17. Testování aktivity čerstvého kalu vzorku po přidání S-II F.K. 0,4994g

4.5.2 Stanovení anaerobního rozkladu tuku

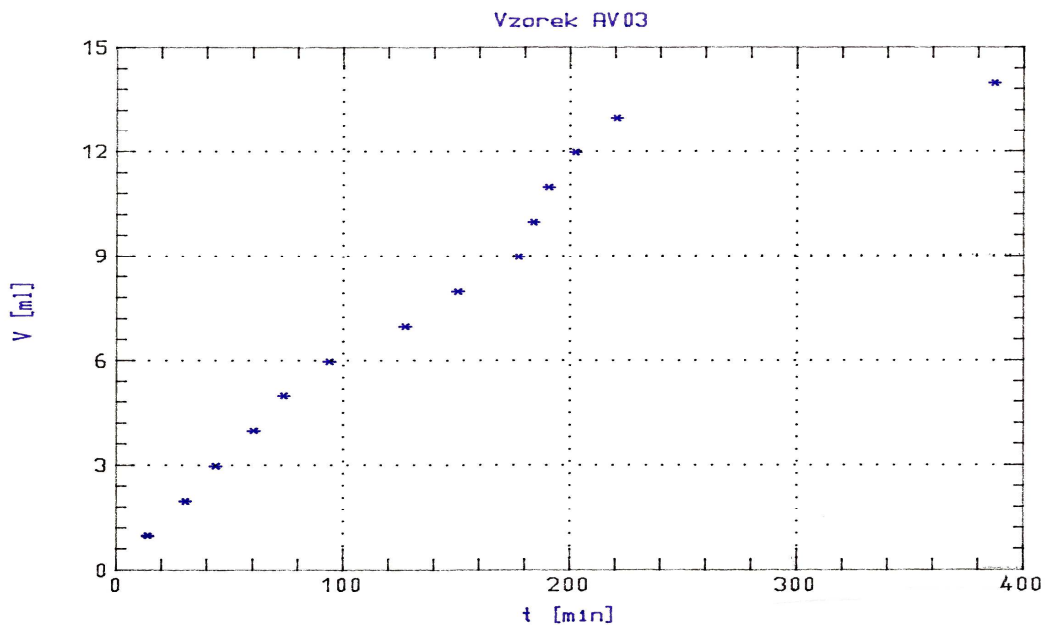
Pro stanovení aktivity se použil vyhnílý kal z čistírny v Otrokovicích a byl označen číslem **03**. Pokud byla testována aktivita pak před tímto číslem bylo písmeno **A**. Pokud šlo o rozklad tuku pak písmeno **F**. Tedy AV03 – značí stanovení aktivity (A) vyhnílého kalu (V).

Navážka směsi tuku + odvodněný kal = 0,71 g. Směs obsahovala 18,9 % tukového odpadu. Čistá navážka tuku = 0,1342 g. Následující tab. VI ukazuje výsledky analýzy vzorku tukového odpadu.

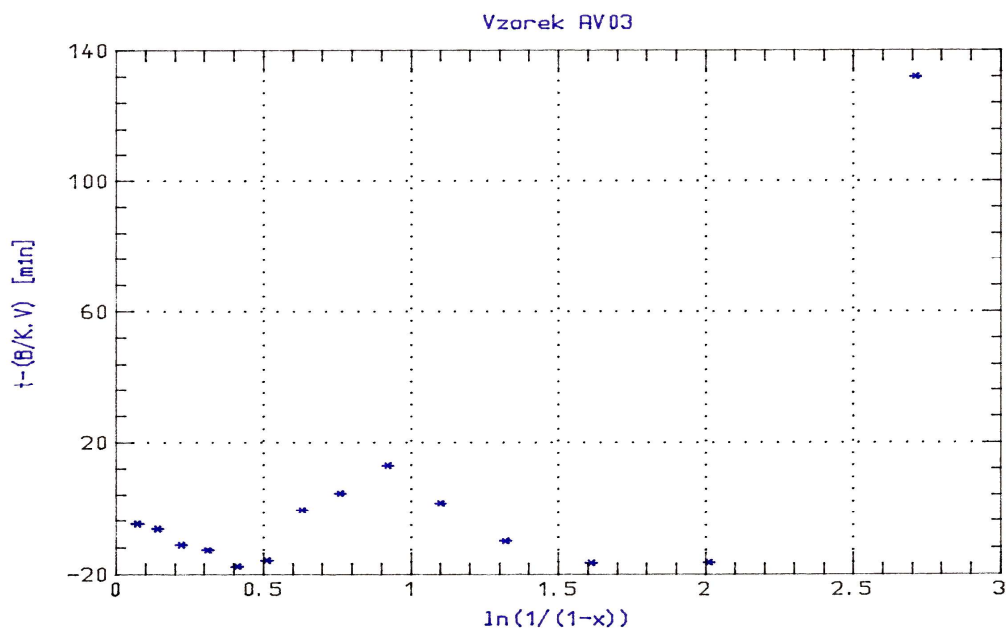
Tab. VI. Vliv analýzy tukového odpadu

| Vzorek č. | 1 |
|-----------------------------|-------|
| sušina (%hm.) | 42,2 |
| celkový tuk (% hm) | 39,9 |
| • v sušině: | |
| popel (% hm.) | 3,7 |
| Cr (mg/kg) | 43 |
| celk.dusík (%hm.) | 0,50 |
| • tuk: | |
| číslo kyselosti (mg KOH/g) | 46,0 |
| číslo zmydelnění (mg KOH/g) | 160,8 |

Kal byl odebrán z čistírny odpadních vod a byl označen jako V3, případně V03. Před vlastní anaerobní reakcí odpadního tuku jsme provedli testování aktivity. Aktivní test jsme označili jako AV03. Výsledky jsou ukázány na obr. 18 a 19.



Obr. 18. Aktivita vzorku kalu AV03

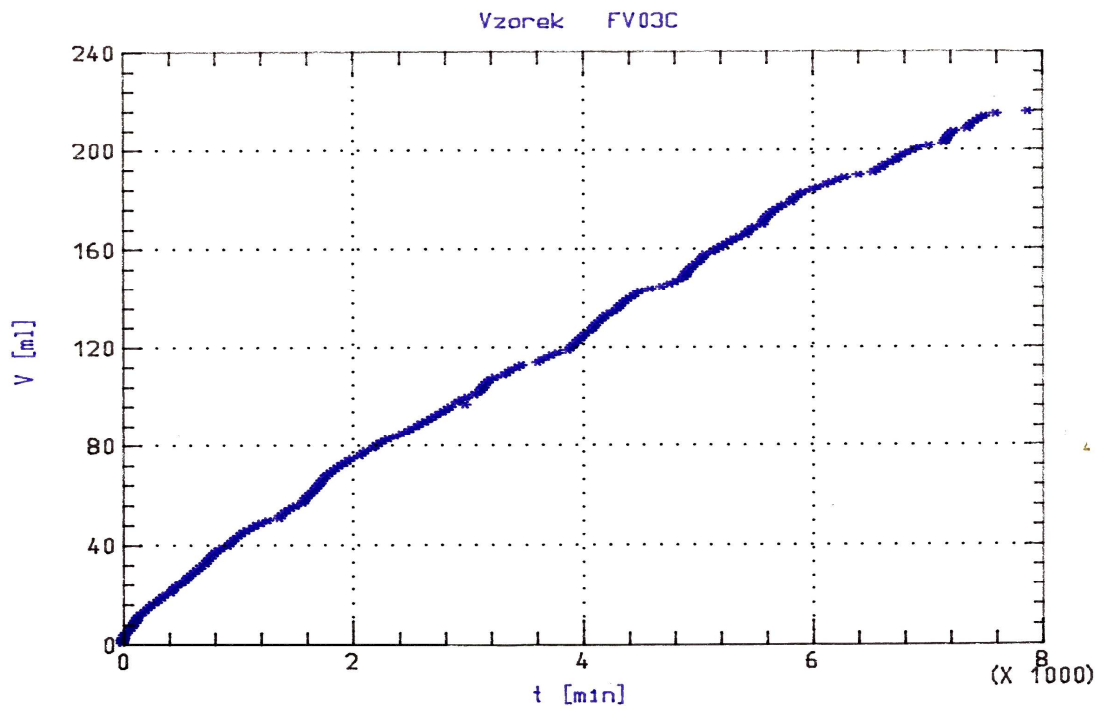


Obr. 19. Aktivita vzorku kalu AV03

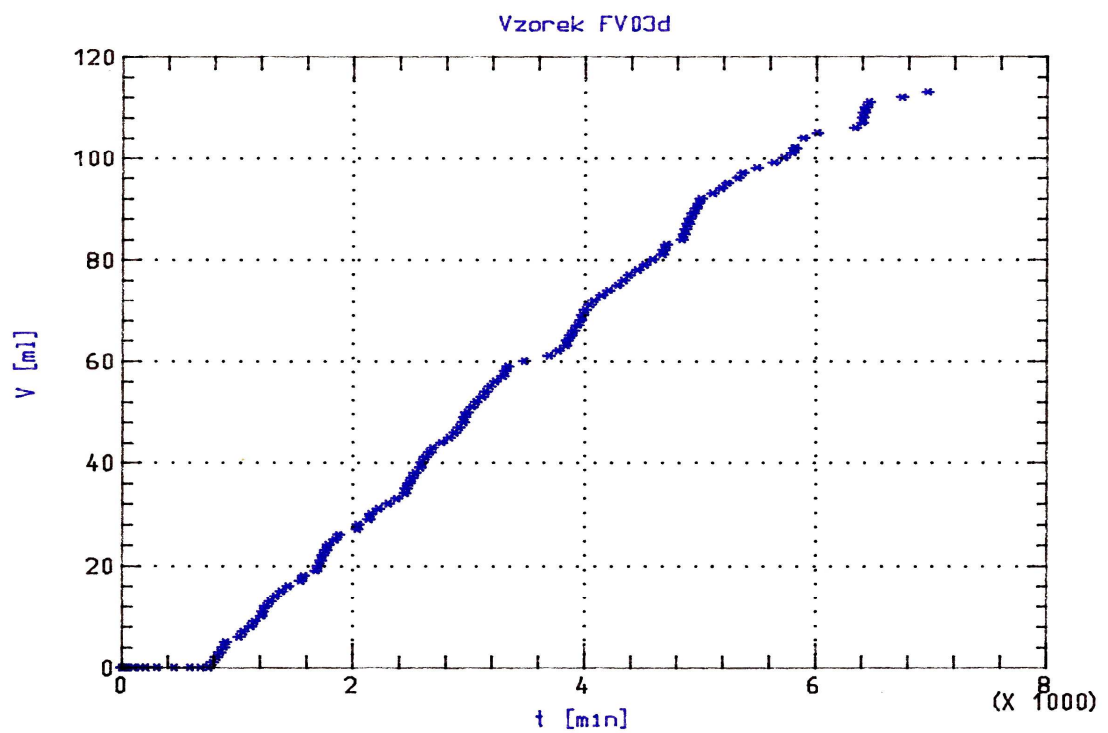
Aktivita kalu byla $2,49 \text{ ml bioplynu g}^{-1} \text{ kalu ml}^{-1}$.

Směrnice lineární závislosti $\left(t - \frac{B}{K} V \max \right)$ proti $\ln\left(\frac{1}{1-x}\right)$ je 0,97 hod., odtud adsorpční koeficient je $0,41 \text{ g kalu ml}^{-1}$.

Po zastavení vývoje bioplynu jsem připravila novou směs odvodněného kalu a tuku s 51 % obsahem tuku a navážku 0,1932 g jsem nadávkovala znovu do laboratorního reaktoru. Pokus jsem označila jako FV03C. Získala jsem 216 ml vlhkého bioplynu a výsledek je znázorněn na obr. 20. Následoval pokus označený FV03D, kdy jsem obsah tuku ve směsi odvodněný kal + tuk zvýšila na 70 % obsahu tuku. Výsledky jsou ukázány na obr. 21. Zde se poprvé objevila indukční perioda a průběh rozkladu byl stupňovitý. Jeden z možných důvodů byl zřejmě ten, že u tak vysokého obsahu tuku (70 %) v odvodněném kalu je těžké provést dokonalou homogenizaci a proto se již negativně projevil vliv transportního jevu.



Obr. 20. Rozklad tuku vzorku kalu FV03c



Obr. 21. Rozklad tuku vzorku kalu FV03d

ZÁVĚR

Z vypracované literární studie vyplynulo, že názory na vhodnost anaerobní likvidace tukových odpadů jsou značně protichůdné. Nevýhodou anaerobní biodegradace je zejména nízká rychlost růstu mikroorganismů, pomalý rozklad substrátu, citlivost na toxické látky a citlivost na zahlcení aktivní biomasy substrátem. Přes tyto nevýhody se však v současné době zvyšuje zájem o anaerobní proces, jako způsob likvidace nepříjemných odpadů, zejména z důvodu desetkrát menší produkce kalu než je tomu u aerobního pochodu. Bioplyn je nezanedbatelný zdroj energie. Zároveň se tím řeší redukce tvorby zápachu a znečištění životního prostředí.

Podle literární studie je velmi výhodné při návrhu provozních vyhnívacích reaktorů aplikovat reakční bioinženýrství. Z tohoto důvodu jsem tento teoretický nástroj použila při řešení dalšího úkolu tj. testování aktivity kalů na metanogenní aktivitu. Podle navrženého kinetického modelu anaerobního rozkladu octanu sodného byl vyčíslen, z experimentálních dat, vedle jeho aktivity také jeho sorpční koeficient. Pro vývoj bioplynu jsem použila volumetrickou metodu.

Z důvodu, abych zjistila, že způsob anaerobní likvidace tukových odpadů je v praxi reálný provedla jsem sérii stanovení aktivity kalu při štěpení tuku a odhad výtěžnosti bioplynu. Výtěžnost bioplynu byla $0,93 \text{ m}^3/\text{kg}$ tukového odpadu. Dosáhla jsem srovnatelné výtěžnosti s literárními údaji. Průměrná aktivita vyhnílého kalu na rozklad octanu sodného byla $2,5 \text{ ml bioplynu/g kalu h.}$. Průměrná hodnota adsorpčního koeficientu byla $0,4 \text{ g kalu/cm}^3 \text{ plynu}$. Vyčíslená hodnota sorpčního koeficientu z experimentálních křivek v práci⁴² byla $0,08 \text{ g kalu/cm}^3 \text{ plynu}$. Nejdokonalejší rozklad proběhl u směsi 50 % tuku a odvodněného kalu. Stanovená průměrná aktivita vyhnílého kalu byla v tomto případě $1,60 \text{ cm}^3 \text{ plynu/h.g kalu}$. Rychlost rozkladu tuku byla $6 \cdot 10^{-4} \text{ g tuku/g kalu h.}$

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] JULÁKOVÁ, J.: *Likvidace tuhých komunálních odpadů*, Ústředí vědeckých, technických a ekonomických informací, Praha 1988, 82s, ISBN neuvedeno
- [2] *Odpad je energie* [on-line]. [cit. 2009-12-01]. Dostupný z www: <<http://www.odpadjeenergie.cz/legislativa/zakon-o-odpadech-c-185-2001-sb-.aspx>>.
- [3] Zákon č. 185/2001 Sb. o odpadech, *Sbírka zákonů 1997*, Česká Republika, 2524 s.
- [4] *Katalog odpadů* [on-line]. [cit. 2009-12-02]. Dostupný z www: <http://www.eurochem.cz/files/eko/katalog_odpadu/katalog_odpadu20.htm>.
- [5] *Charakteristika odpadů* [on-line]. [cit. 2009-12-02]. Dostupný z www: <<http://referaty.superstudent.cz/materialy/charakteristika-odpadu>>.
- [6] KURAŠ, M. a kolektiv: *Odpady jejich využití a zneškodňování*, VŠCHT, Praha 1994, ISBN: 80-85087-32-4.
- [7] JURNIK, A.: *Ekologické skládky domovního a průmyslového odpadu, výstavba, provoz a bezpečnost*, 1994, ISBN: 80-85600-32-3.
- [8] KURAŠ, M.: *Odpadové hospodářství*. 1. vyd. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor spol. s.r.o., 2008, 143 s. ISBN 978-80-86832-34-0.
- [9] KUDELOVÁ, K., JODLOVSKÁ, J., ŠARAPATKA, B.: *Odpady*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 1999, 186 s., ISBN 80-244-0046-4.
- [10] *Odpadní potravinářský olej – hrozba nebo užitek?* [on-line]. [cit. 2009-12-05]. Dostupný z www: <<http://www.tretiruka.cz/news/odpadni-potravinarsky-olej-hrozba-nebo-uzitek/>>.
- [11] KARLBERGER, J.: *Technologie tuků a kosmetiky I*, 1.vyd. SNTL Praha 1979, 212s, typové číslo L18-C1-IV-83/85117.
- [12] *Význam tuků ve výživě* [on-line]. [cit. 2009-12-10]. Dostupný z www: <<http://www.heciri.duha.cz/dietologie/tuky.doc>>.

- [13] *Tuky ve výživě* [on-line]. [cit. 2009-12-10]. Dostupný z www: <<http://www.lecvyziva.estranky.cz/clanky/tuky/tuky-ve-vyzive>>.
- [14] POKORNÝ, J.: *Technologie tuků*, SNTL, Praha 1986.
- [15] HRABĚ, J. a kol.: *Technologie výroby potravin rostlinného původu*, UTB Zlín 2006, ISBN 80-7318-372-2.
- [16] POKORNÝ, J., PARKÁNYIOVÁ, L.: *Smažení potravin z pohledu chemika*, Chemické listy, 95 (2001), 616-620.
- [17] DANA, D.; I. S.: *Frying of Nutritious Foods: Obstacles and Feasibility*, Food Sci. Technik. Res., 7 (2001), 265-279.
- [18] HAJŠLOVÁ, J. a kol.: Použití odpadních rostlinných tuků po fritování bramborových lupínků (chipsů) do krmných směsí, Vědecký výbor pro potraviny, VVP: STAN/2003/1/deklas/oleje, 2003.
- [19] CHOE, E.; MIN, D. B.: *Chemistry of Deep-Fat Frying Oils*, Journal of Food Science, Vol. 72, Nr. 5, 2007
- [20] MIN, D. B.; SMOUSE, H.; CHANG, S. S.: *Flavor Chemistry of Lipid Foods*, The American Oil Chemists Society, USA, 1989, ISBN 0935315241.
- [21] STRAKA, F.: *Bioplyn*, 1. vyd., GAS s.r.o., Říčany 2003. 706 s., ISBN 80-7328-090-6.
- [22] ARCHER, D. B., KIRSHOP B. H.: „The Microbiology and control of anaerobic digestion“ 43-92 in Whetley A (Ed.) *Anaerobic Digestion: A Waste Treatment Technology.*, Crit. Rept. Appl. Chem. vol. 31, Elsevier Appl. Sci., London (1990)
- [23] HALAMA, D.: *Způsob zpracování hydrolyzátu polnohospodářských odpadů*, A0201963, 1980.
- [24] ALOY, A., FOLACHIER, M., PICHEN, C.: *La Valorisation des déchets de Tannerie et Mégisserie*, A.N.R.E.D., Paříž 1983.
- [25] PAUCKIMER, W.: *Lede rund Hautemarkt* 12, p. 75, 1960.

- [26] HERFELD, H., PAUCKNER, W.: *Lede rund Häutemarkt* 13, p. 14, 1961.
- [27] TOMBETTI, F., FEVRAIOLOG, G.: *Revue technique des industries du Cuir*, 72, p. 153, 1980.
- [28] TOMBETTI, F.: *Leather* 180, N° 4441, p. 49, 1978.
- [29] ŽÁKOVÁ, L.: *Anaerobní stabilizace koželužských kalů*, diplomová práce FT VUT Gottwaldov 1985.
- [30] Mc CARTY, P., L.: *Public Works*, 95, 1964 N° 9, 10, 12, p. 95, 107, 123.
- [31] SIXT, H., COSTADURA, M., MORTOLA, G.: *Culil Pelli Mat. Consianti*, 58, N° 5, p. 643 – 653, 1982.
- [32] SIMPSON, J., R.: *Water Waste Treatm* 3., 7., N° 7, p. 302, 1959.
- [33] GOOSE, BCHRAA, JEWEL, J., W.: *Journal WPCF*, 56, N° 3, p. 226, 1984.
- [34] SIMON, G. – M., NOROUZIAN, M.: *Journal WPCF*, 56, N° 11, p. 1173, 1984.
- [35] CHIN, K., K., WONG, K., K.: *Water res* 17, N° 9, p. 943, 1983.
- [36] KAŠPAR, H., F., WUHRMANN, K.: *Appl. Enrinou. Microbiol.*, 36, p.1, 1978.
- [37] MOUNTFORT, D., O., ASHERT, R., A.: *Appl. Enrinou. Microbiol.*, 35, p. 648, 1978.
- [38] VALCKE, D., WERSTRAETE, W.: *Journal WPCF* 55, N° 9, 1983.
- [39] DELAFONTAINE, M., J. a spol.: *Biotechnol. Letters* 1, p. 71, 1979.
- [40] V., D., BERG, L. a spol.: *Biotechnik. Bioeng.* 10, p. 1459, 1974.
- [41] LAWRENCE, P., L.: *J. Water Pollut Kontrol Fed*, 41, R1, 1969.

- [42] KUPEC, J., a spol.: *Čiření oplachových vod s obsahem přírodního latexu*, Výzkumná zpráva FT VUT, Gottwaldov 1985.
- [43] KOLOMAZNÍK, K., KODRIKOVÁ, 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.
- [44] KODRIKOVÁ, K.: Zhodnocení složek amarantu a studium fermentace polysacharidové složky na dílčí štěpné části, UTB ve Zlíně, Diplomová práce 2004.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

| | | |
|-------------------------|---|-----------------------|
| aj. | a jiné | |
| atd. | a tak dále | |
| cca | asi, přibližně | |
| tzv. | tak zvaně(é) | |
| A | adsorpční koeficient | (l) |
| B | adsorpční koeficient | (l) |
| c | koncentrace octanu sodného v okolí kalu | (mol/l) |
| C_A | koncentrace adsorbovaného octanu sodného anaerobním kalem | (mol/l) |
| c_A | koncentrace výchozí látky A | (mol/l) |
| c_B | koncentrace výchozí látky B | (mol/l) |
| c_C | koncentrace výchozí látky C | (mol/l) |
| c_D | koncentrace výchozí látky D | (mol/l) |
| c_E | koncentrace konečného produktu | (mol/l) |
| c_{A0} | počáteční koncentrace látky A | (mol/l) |
| k, k_1, k_2, k_3, k_4 | rychlostní konstanty | (hod^{-1}) |
| t | čas | (hod^{-1}) |
| τ | čas | (s^{-1}) |
| % obj. | procenta objemová | |
| \dot{C} | vektor diferenciální rovnice | |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | | |
|---------|--|----|
| Obr. 1 | Přeměna glycerolu na akrolein..... | 17 |
| Obr. 2 | Technologické schéma lisovny..... | 19 |
| Obr. 3 | Časová závislost koncentrací výchozí látky, meziproduktů a výchozího produktu u čtyřstupňového modelu..... | 36 |
| Obr. 4 | Časová závislost koncentrací výchozí látky, meziproduktů a výchozího produktu u čtyřstupňového modelu..... | 36 |
| Obr. 5 | Časová závislost koncentrací výchozí látky, meziproduktů a výchozího produktu u čtyřstupňového modelu..... | 37 |
| Obr. 6 | Časová závislost koncentrací pro různé rychlostní konstanty od 0,1 do 0,5 po kroku 0,1..... | 37 |
| Obr. 7 | Časová závislost koncentrací pro různé rychlostní konstanty od 0,5 do 5,5 po kroku 1..... | 38 |
| Obr. 8 | Celkový přehled vzniku bioplynu v závislosti na čase a přidávaném octanu sodném..... | 44 |
| Obr. 9 | Testování aktivity čerstvého kalu vzorku..... | 45 |
| Obr. 10 | Testování aktivity čerstvého kalu vzorku po přidání 10ml 1% octanu sodného...45 | |
| Obr. 11 | Testování aktivity čerstvého kalu vzorku po přidání 1ml vz. S-I..... | 46 |
| Obr. 12 | Testování aktivity čerstvého kalu vzorku po přidání 1ml vz. S-II..... | 46 |
| Obr. 13 | Testování aktivity čerstvého kalu vzorku po přidání S-I F.K. 0,5002g..... | 47 |
| Obr. 14 | Testování aktivity čerstvého kalu vzorku po přidání 10ml 1% octanu sodného...47 | |
| Obr. 15 | Testování aktivity čerstvého kalu vzorku po přidání S-II F.K. 0,4992g..... | 48 |
| Obr. 16 | Testování aktivity čerstvého kalu vzorku po přidání 10ml 1% octanu sodného...48 | |
| Obr. 17 | Testování aktivity čerstvého kalu vzorku po přidání S-II F.K. 0,4994g..... | 49 |
| Obr. 18 | Aktivita vzorku kalu AV03..... | 50 |

| | | |
|---------|-------------------------------------|----|
| Obr. 19 | Aktivita vzorku kalu AV03..... | 51 |
| Obr. 20 | Rozklad tuku vzorku kalu FV03c..... | 52 |
| Obr. 21 | Rozklad tuku vzorku kalu FV03d..... | 52 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|--|----|
| Tab. I. Složení komunálního odpadu dle katalogu odpadů..... | 12 |
| Tab. II. Přehled hlavních mastných kyselin obsažených v jedlých tucích..... | 17 |
| Tab. III. Rozdíly ve složení bioplynů reaktorových a skládkových..... | 22 |
| Tab. IV. Vliv koncentrace některých látek na anaerobní proces..... | 26 |
| Tab. V. Přehled vzniku bioplynu v závislosti na čase a přidávaném octanu sodném..... | 43 |
| Tab. VI. Vliv Analýza tukového odpadu..... | 50 |