

Modelování fermentace amarantové hmoty

Tomáš Kozubík

Diplomová práce
2005

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

ABSTRAKT

V první části diplomové práce byla provedena literární studie o fermentaci, možnosti řízení této chemické reakce a o faktorech které ji mohou ovlivnit. A také o rostlině amarantu, jeho využití a zpracování jednotlivých složek.

Praktická část byla rozdělena na matematický popis čtyřstupňového anaerobního rozkladu, vymodelování řídicího kroku pro rychlost určující reakce a na experimentální část s vlastním měřením.

V experimentální části bylo na měřicí aparatuře prokázáno, že použité substráty, včetně testované amarantové hmoty, vykazovaly konstantní okamžitou rychlost v celém časovém intervalu.

SUMMARY

In the first part of this thesis an essay about fermentation, possibilities of control of the chemical reaction and about factors which may influence fermentation was effected. Also possibilities of processing and use of the separate parts of the amaranth plant are started in the discussed.

The practical part is composed of mathematical-physical four-level anaerobic decay process, reaction speed control step modelling and experimental part.

In the Experimental part, a constant momentary reaction aspeed during all the reactions, including an amaranth mass, was proved by the same value.

Děkuji tímto vedoucímu diplomové práce Prof. Ing. Karlovi Kolomazníkovi, DrSc. za odborné vedení, cenné připomínky a rady při zpracování mé diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat konzultantce Ing. Kláře Kodrikové za její čas a pomoc zvláště s experimentální částí diplomové práce.

Souhlasím s tím, že s výsledky mé diplomové práce může být naloženo podle uvážení vedoucího diplomové práce a vedoucího katedry. V případě publikace budu uveden jako spoluautor.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně dne 14.6.2005

.....
podpis diplomanta

OBSAH

OBSAH	4
ÚVOD.....	5
I. TEORETICKÁ ČÁST	7
1 LITERÁRNÍ STUDIE	8
1.1 POJEM FERMENTACE, JEJÍ VÝVOJ A VYUŽITÍ	8
1.2 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ RYCHLOST REAKCE	9
1.3 MOŽNOSTI ŘÍZENÍ FERMENTAČNÍHO PROCESU	11
1.4 AMARANT	21
1.4.1 Historie	21
1.4.2 Důvody k opětnému pěstování	22
1.4.3 Možnosti využití	22
1.5 ZHODNOCENÍ DOSAVADNÍHO STAVU	24
II. PRAKTICKÁ ČÁST	25
2 MATEMATICKÉ VYJÁDŘENÍ A EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
2.1 NÁVRH JEDNODUCHÉHO MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍHO MODELU ČTYŘSTUPŇOVÉ FERMENTACE	26
2.2 MODELOVÁNÍ KLÍČOVÉHO (ŘÍDÍCÍHO) KROKU	31
2.3 PŘÍSTROJE, ZAŘÍZENÍ A APARATURA	34
2.3.1 Přístroje a zařízení	34
2.3.2 Metoda pro měření protečeného objemu bioplynu	34
2.3.3 Popis měřicí aparatury pro anaerobní rozklad	35
2.4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	37
2.4.1 Použité látky, chemikálie a roztoky	37
2.4.2 Vlastní experimentální měření	40
ZÁVĚR A ZHODNOCENÍ	43
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	45
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	47
SEZNAM OBRÁZKŮ	49
SEZNAM TABULEK	50

ÚVOD

Používání některých součástí a pochodů odvozených od živé přírody patří k nejstarším dovednostem lidstva. Již několik tisíc let před n. l. používal člověk kvasné procesy k výrobě různých nápojů i potravin. Jelikož při nich vznikalo velké množství plynu, který v bublinkách unikal zdálo se, jakoby kvasná směs vřela. Takovou směs staří Římané nazývali *fervimentum*. Pro kvasnou směs byl později zvolen zkrácený název *fermentum*, což asi původně znamenalo pivo. Výraz ferment byl používán ve středověku v různých významech a teprve ve století devatenáctém se ustálil ve smyslu katalyzátoru kvašení.

Celé devatenácté století trval spor o to, zda jde o děj chemický či biologický. Až v roce 1897, kdy se podařilo německému agrochemikovi E. Buchnerovi získat vylisováním rozdrcených kvasnic bezbuněčnou šťávu, která zkvašovala cukerné roztoky na alkohol. Tím byl spor rozřešen v tom smyslu, že kvašení je chemický děj vyvolaný složitými organickými látkami, tzv. enzymy. Tak byla založena enzymologie.

Poznání životních podmínek mnoha organismů umožnilo zvýšit výrobu již známých produktů a rozšířit ji o nové.

Biotechnologie se uplatňuje i na poli výroby nových léčebných preparátů, speciálních chemikálií i v oblasti čištění a likvidace odpadů, při zpracování a apretuře tkanin v textilním průmyslu, v kosmetice a ve výrobě pracích prostředků, při zpracování usní v kožedělném průmyslu a dalších. Například odpadní vody se čistí procesem aktivace kalu. Má tedy široké spektrum působnosti a proto s poznáním biologických pochodů může člověk dospět k tomu, že vyváží složky, které mu umožňují vyrábět vše potřebné a které už mu příroda sama nedokáže nabídnout, nebo využít odpadů.

Biochemické děje jsou složité chemické pochody, kterými se přeměňují látky, z nichž jsou buňky složeny. Systémů s charakteristickými vlastnostmi organismů existuje na naší planetě několik miliónů druhů a navíc všechny látky, z nichž se buňka skládá, se

neustále mění a vystupuje zde mnoho ovlivňujících faktorů. Tím je pochopení a zvládnutí reakcí velmi ztíženo.

V mé diplomové práci jsem se zaměřil na pseudoobilninu amarant a na jeho využití, z hlediska procesního inženýrství, na výrobu čistého bioplynu fermentací amarantové biomasy a na zjištění rychlosti určujícího kroku čtyřstupňového anaerobního rozkladu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 LITERÁRNÍ STUDIE

Provedená literární studie je zaměřena na fermentaci a fermentační procesy, na faktory kterými je možno tyto reakce urychlovat, možnosti a využití amarantu, ale především na možnosti řízení fermentačního procesu.

1.1 Pojem fermentace, její vývoj a využití

Fermentace je vlastně kvašení nebo jinak biochemická přeměna roztoků, jejímž produktem jsou např. etanol, organické kyseliny, pivo, víno, mléčné výrobky apod. nebo biomasa, např. pekařské či krmné kvasnice. Jedná se o chemický děj vyvolaný složitými organickými látkami tzv. enzymy. Fermentační proces se skládá z řady dílčích reakcí. Startuje fosforylací glukózy a po mnoha stupních konečně dospěje k pyruvátu.

Používání kvasných procesů provází člověka již několik tisíc let a to při výrobě různých nápojů i potravin. Při kvašení vznikalo velké množství plynu, který v bublinkách unikal, zdálo se že kvasná směs vře. Tuto směs staří Římané nazývali fervimentum. Pro kvasnou směs byl později zvolen zkrácený název fermentum. Výraz ferment byl používán ve středověku v různých významech a teprve v devatenáctém století se ustálil ve smyslu katalyzátoru kvašení.

Celé devatenácté století trval spor o to, zda jde o děj chemický nebo biologický. Až v roce 1897, kdy se podařilo německému agrochemikovi E. Buchnerovi získat vylisováním rozdrcených kvasnic bezbuněčnou šťávu, která zkvašovala cukerné roztoky na alkohol.

Tím byl spor rozřešen v tom smyslu, že kvašení je chemický děj vyvolaný složitými organickými látkami., tzv. enzymy.

Procesy jejichž podstatou jsou biotechnologie, lidstvo využívalo již dávno před tím než slovo fermentace vzniklo. Dříve sloužily tyto procesy hlavně pro získání druhotných potravin, jako byla výroba sýrů z mléka nebo třeba příprava alkoholu z kvašeného ovoce či v neposlední řadě výroba piva.

Postupem času a vývojem nových technologií se vytvořily další nové obory, které tyto biotechnologické procesy využívají. Patří do nich kvasná chemie, mikrobiologie (mikrobní produkce organických kyselin, antibiotika), enzymové technologie (výroba pracích prášků), produkce proteinů, produkce bioplynu z biomasy (zelené technologie) nebo třeba genové inženýrství (mikroorganismy pro produkci energie a likvidaci odpadů, rostliny rezistentní k nemocem, pesticidům, hybridní rostliny, nové klony rostlin, plemena zvířat, léčení geneticky determinovaných nemocí náhradou, defektní DNA).

1.2 Faktory ovlivňující rychlost reakce

Rychlost chemických změn závisí na koncentraci reaktantů, na jejich povaze a stavu reakčního prostředí, tj. na teplotě, tlaku a na přítomnosti katalyzátorů. Urychlení reakce, způsobené těmito látkami se nazývá katalýza. Ze stejných látek mohou vzniknout různé produkty podle povahy katalyzátorů. Kromě urychlení reakce existuje též zpomalení (inhibice).

Vliv teploty

Na rozdíl od čistě chemických reakcí, kde se reakční rychlost zvyšuje s teplotou neomezeně až do tepelné disociace reagujících molekul, u enzymově katalyzovaných reakcí dosahuje určitého maxima, po němž se prudce snižuje. Jde o teplotní optimum enzymu. Tato charakteristika závisí na době, po kterou byla rychlost enzymové reakce měněna. Za vyšších teplot je enzymová aktivita velmi podstatně bržděna. Při zkoumání teplotní závislosti rychlosti určité enzymové reakce si je třeba uvědomit velkou složitost systému.

Katalyzátory

Katalyzátory jsou látky, které ve velmi malém množství specificky urychlují průběh chemických reakcí bez toho, aby se zdánlivě zúčastňovaly reakce. Vstupují s reaktanty do reakce, ale v jejím průběhu se opět regenerují. Snižují v podstatě aktivační energii. Mechanismus jejich působení je takový, že s výchozí látkou tvoří labilní meziprodukt, který se potom samovolně rozpadá na produkt reakce a katalyzátor se regeneruje (může vstoupit znovu do další reakce). Na vytvoření meziproduktu substrát-katalyzátor je třeba dodat podstatně méně energie než na průběh nekatalyzované reakce.

Optimální pH

Na rychlost enzymové reakce má značný vliv pH, protože jde o proteiny (sloučeniny s bipolárním charakterem). Proto také protony (vodíkové kationty H^+ , nebo hydroxylové anionty OH^-) mění rychlost enzymové reakce. Je-li reakce urychlována mluvíme o aktivaci. Při určitém pH je činnost enzymu největší. Mluvíme pak o optimálním pH. Je to charakteristická konstanta enzymu, není ovšem absolutní, protože do jisté míry závisí na koncentraci daného substrátu i na složení "pufru" užitého jako prostředí. Většina enzymů má optimální pH v rozmezí 5 až 7, výjimečně nižší, u některých je neutrální, u jiných opět vyšší. Změnou pH lze enzymovou reakci regulovat, jak to take pravděpodobně činí buňka.

Inhibitory

Jsou látky, které brzdí průběh enzymové reakce. Chemicky jsou to ionty, anorganické nebo organické sloučeniny nejrůznější povahy, jejichž společným znakem je afinita k některé komponentně enzymově katalyzované reakci. Nejčastěji se inhibitor váže přímo v aktivním místě apoenzymu, ale může mnohdy působit i tím, že poruší strukturu jiné oblasti apoenzymu, která má význam pro funkce schopnost enzymové molekuly. Může jednoduše nastat případ, kdy se inhibitor váže na koenzym, aktivátor nebo dokonce sám substrát. Většina inhibicí jsou reversibilní (lze pak inhibitor z komplexu uvolnit). Jsou i případy, kdy inhibitor vytvoří kovalentní vazbu s funkční skupinou enzymu a takový complex je pak nedisociovatelný za běžných experimentálních podmínek. Může však nastat případ, kdy inhibitor pouze simuluje ireversibilní vazbu.

Toto je jen několik faktorů, které mohou ovlivňovat aktivitu enzymů. Enzymovou syntézu lze ovlivňovat i různými druhy záření, popř. některými sloučeninami působící na genetické ústrojí (mutageny, cytostatika). Málokterá enzymová reakce v živém organismu však probíhá nejvyšší možnou rychlostí, i když má enzyme k dispozici dostatek substrátu, je příznačné, že takové snížení rychlosti určité reakce je za přirozených podmínek téměř vždy účelné a pro buňku v daném fysiologickém stavu výhodné. Takové ovlivňování enzymových reakcí v živém systému by se dalo označit za regulaci. [12]

1.3 Možnosti řízení fermentačního procesu

Topná tělesa, která jsou umístěna v pomocné nádrži, kde se vyhřívá médium (olej), jsou spínána v převodníkové skříni. Cirkulaci média zajišťuje čerpadlo mezi touto nádrží a dvojitým pláštěm fermentačního reaktoru. S ohledem na možnost urychlení náběhu teploty na žádanou hodnotu je pomocná nádrž vybavena i chladicím zařízením. Chladicím médiem je voda odebíraná z vodovodu. Její přítok ovládá ventil řízený binární hodnotou z počítače.

Také pH se reguluje impulsním regulátorem. Spínání dávkovacího čerpadla, které soustavou hadiček dávkuje zásaditou látku ze zásobní nádrže do reaktoru, zajišťuje pomocné relé. V původní verzi byl okruh doplněn i dávkováním kyselé látky (zvýšení pH), ale zkušenosti vedly ke zjištění, že během reakce se pH stále snižuje, a tak se toto řešení ukázalo jako zbytečné.

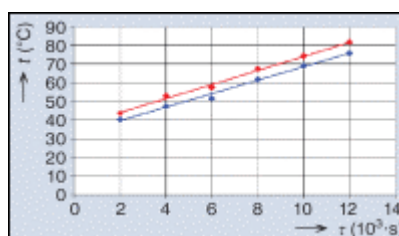
Pro dokonalý průběh reakce je celé zařízení vybaveno míchadlem, která se zapíná z počítače prostřednictvím relé. S využitím počítače lze unifikovaným analogovým signálem 0 až 10 V ovládat i otáčky v rozmezí 0 až 60 min⁻¹. Tuto funkci zajišťuje měnič frekvence.

Řízení fermentace

Regulace teploty

-Identifikace

Pro posouzení linearity jsme nejprve měřili statickou charakteristiku. Reakční směs o celkovém objemu 7 l v reaktoru jsme postupně zahřívali při konstantním akčním zásahu (příkonu topení). Pro tento účel jsme sestavili program v jazyce C s použitím knihovny reálného času RTMON. Naměřené hodnoty ustálené teploty v nádrži a ve fermentoru byly ukládány do externího souboru. Získali jsme grafickou závislost, jež je uvedena na obr. 2.



Obr. 2. Statické charakteristiky

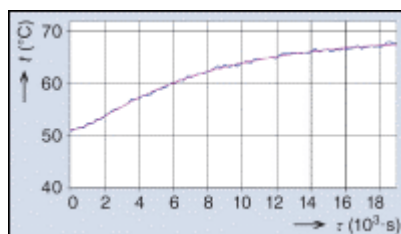
nádrže (červená barva)

a reaktoru (modrá barva)

Přechodovou charakteristiku ohřevu jsme měřili tak, že jsme soustavu ohřívali při 6ího zásahu a po ustálení teploty jsme akční veličinu skokově změnili na 10 %. Ze závislosti naměřených hodnot na čase vyplynulo, že jde o soustavu druhého řádu. Aproximací metodou nejmenších čtverců [2] jsme získali soustavu, jejíž přenos je

$$G_{s1}(s) = \frac{4,4}{(7201,7s + 1)(736,7s + 1)}$$

Porovnání naměřené a aproximované přechodové charakteristiky ohřevu je na *obr. 3*.

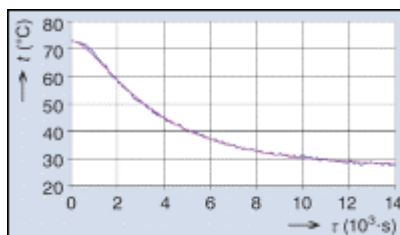


Obr. 3. Naměřená (modrá barva)
a vypočítaná (fialová barva)
přechodová charakteristika
ohřevu fermentačního reaktoru

Identifikaci chlazení jsme prováděli při průtoku chladicí vody 0,15 l/s (maximální průtok je 0,17 l/s). Reaktor byl vyhřátý na 12 % akčního zásahu a po ustálení teploty jsme ohřev vypnuli a současně pustili přívod vody. Z grafické závislosti naměřené teploty na čase opět vyplynulo, že jde o soustavu druhého řádu. Aproximací jsme získali hledané parametry soustavy chlazení

$$G_{s2}(s) = \frac{-0,46}{(3462,64s + 1)(582,60s + 1)}$$

Porovnání naměřené a aproximované přechodové charakteristiky ohřevu je ukázáno na *obr. 4*. Je však nutné podotknout, že parametry této soustavy nemusí odpovídat skutečnosti, protože vodu získáváme z vodovodní sítě, přičemž se může mírně měnit její teplota (při měření byla 9 °C) a tlak, což nelze nijak ovlivnit.

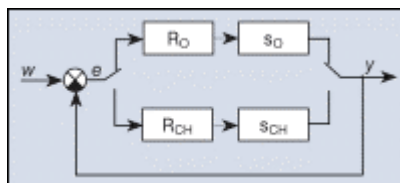


Obr. 4. Naměřená (modrá barva)
a vypočítaná (fialová barva)
přechodová charakteristika
chlazení fermentačního reaktoru

-Regulace

Při návrhu regulátoru pro řízení reaktoru jsme vycházeli z kritéria dosažení požadované teploty reaktoru (60 až 80 °C) za co nejkratší dobu při minimálním překmitu. Uvažovali jsme skok řídicí veličiny z 0 na 50 % (žádaná teplota je 70 °C a počáteční teplota reaktoru je přibližně 20 °C). K simulaci průběhu regulačního pochodu jsme použili programové prostředí Matlab.

Pro urychlení náběhu regulované veličiny na žádanou hodnotu jsme při regulaci využili záporný akční zásah. Zpočátku se generoval plný akční zásah (dvoupolohová regulace) a v určitém okamžiku došlo k přepnutí na některý z navržených regulátorů. Pro návrh regulátoru jsme použili následující postupy: dvoupolohová (třípolohová) regulace s penalizací, metoda inverze dynamiky a algebraické metody návrhu regulátorů (konečný počet kroků, přiřazení pólů, robustní regulátory). Principiální schéma činnosti regulace se záporným akčním zásahem je na *obr. 5*.



Obr. 5. Regulační obvod s
možností záporného akčního
zásahu

V činnosti je vždy jedna část obvodu – topný nebo chladicí okruh. Na začátku je zapojen topný okruh. Vypočítá-li regulátor RO záporný akční zásah, dojde k přepnutí na chladicí okruh, kam se zároveň předají předchozí parametry. Vypočítá-li regulátor RCH kladný akční zásah, dochází ke zpětnému přepnutí a předání parametrů topnému okruhu.

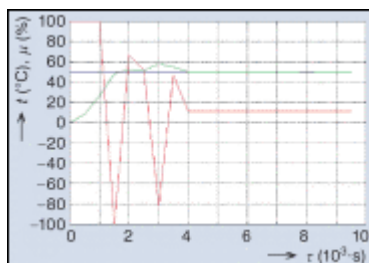
Nejlepší výsledky simulace vykázalo použití regulátorů navržených metodou přiřazení pólů. Pro periodu vzorkování $T_v = 500$ s jsme zvolili algoritmus PID-A2 [2] a nastavili jsme oba póly soustavy $a = 0,35$ a tlumení $w = 0$, pro chlazení oba póly $a = 0,75$ a tlumení $w = 0$. Regulátor pro ohřev má potom parametry

$$G_{R1}(z^{-1}) = \frac{14,4523 - 16,0091z^{-1} + 4,4902z^{-2}}{1 - 0,4129z^{-1} - 0,5871z^{-2}}$$

a pro chlazení

$$G_{R2}(z^{-1}) = \frac{-20,3179 + 27,1078z^{-1} - 8,5351z^{-2}}{1 - 0,6323z^{-1} - 0,3593z^{-2}}$$

Simulovaný průběh regulace je na *obr. 6*. Regulovaná veličina dosáhne žádané hodnoty přibližně za 1 700 s, nejvyšší překmit je přibližně 15% za 4 000 s.



Obr. 6. Simulace řízení teploty

fermentoru regulátory

navrženými metodou

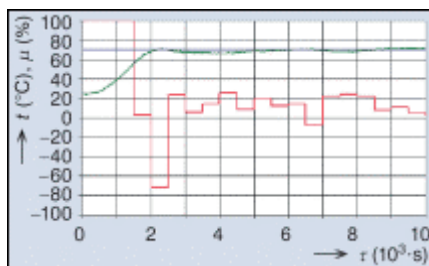
přiřazení pólů $T = 500$ s

(y – zelená barva,

w – modrá barva,

u – červená barva)

Průběh reálného měření je na *obr. 7*. Regulátory začnou soustavu řídit v okamžiku dosažení 75odchylka nastává přibližně za 2 100 s a po této době kolísá změna akčního zásahu v rozmezí 30 %.

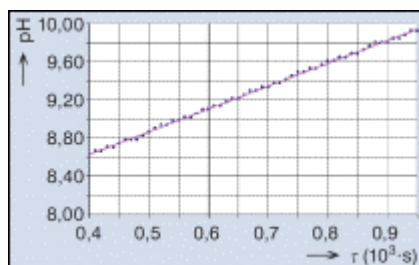


Obr. 7. Reálné řízení teploty fermentoru regulátory navrženými metodou přiřazení pólů $T = 500$ s (y – zelená barva, w – modrá barva u – červená barva)

Regulace pH

-Identifikace

Identifikaci soustavy jsme stejně jako u teploty provedli změřením přechodové charakteristiky. Základem byla opět fermentační směs v nádrži, do které byl dávkován 2% KOH. Po změně akčního zásahu z 0 na 100 % jsme měřili v pravidelných časových intervalech pH.



Obr. 8. Naměřená a aproximovaná přechodová charakteristika pH

Protože se soustava chovala jako ideální integrační člen prvního řádu bez setrvačnosti, aproximovali jsme ji přímkou (obr. 8). Přenos soustavy je

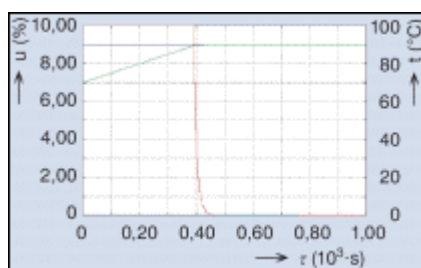
$$G_{s3}(s) = \frac{0,0031}{s}$$

Zesílení soustavy je poměr hodnoty pH a velikosti akčního zásahu v procentech.

-Regulace

Pro regulaci astatické soustavy je vhodný P regulátor, který pouze zesiluje regulační odchylku. Zesílení regulátoru jsme navrhli jako převrácenou hodnotu zesílení soustavy. Odtud plyne $r_0 = 320$. Zesílení má rozměr jedna a je to poměr velikosti akčního zásahu v procentech a hodnoty pH.

Na základě zkušeností získaných při identifikaci jsme volili $T_v = 5$ s. Simulovaný průběh regulačního pochodu při předpokladu, že počáteční pH je 7 (neutrální směs) a žádaná hodnota pH je 9, znázorňuje *obr. 9*. Je zde patrný vliv regulátoru, který reaguje na okamžitou změnu hodnoty měřené veličiny, a žádaného stavu se dosáhne přibližně za 400s.



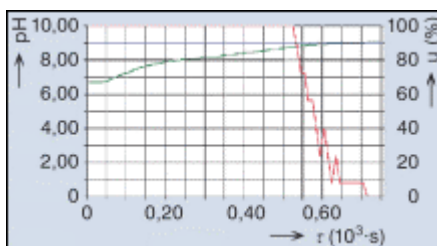
Obr. 9. Simulace řízení pH

fermentoru P regulátorem

(y – zelená barva, w – modrá barva

u – červená barva)

Reálný průběh regulačního pochodu pH je na *obr. 10*. Dosažení žádané hodnoty je přibližně o 200 s delší než u simulačního průběhu, což je dáno počátečním stavem roztoku, který byl mírně kyselý ($\text{pH} < 7$).



Obr. 10. Reálné řízení pH fermentoru

P regulátorem (y – zelená barva,

w – modrá barva, u – červená barva)

Hledali jsme cestu pro řízení technologického zařízení, které je realizováno v laboratorních podmínkách našeho institutu.

U procesu fermentace jsme měřili a řídili teplotu a pH. Při řízení teploty existují dva okruhy – topný a chladicí. Vzhledem k tomu jsme zde aplikovali regulační obvod se dvěma regulátory, které se přepínají na základě vypočítané akční veličiny (topení pro kladný a chlazení pro záporný akční zásah). Proto je možné použít větší počáteční akční zásah a veškeré regulace byly navrženy tak, že zpočátku je trvalý akční zásah 100% a teprve při přiblížení regulované veličiny žádané hodnotě začne fungovat regulace. Z metod pro návrh deterministických regulátorů použitých u fermentace se pro reálné řízení teploty jako nejlepší jevíly regulátory navržené metodou přiřazení pólů. Proto jsme je následně aplikovali do reálného prostředí. pH jsme regulovali prostým P regulátorem, protože se soustava chovala astaticky. [6]

Možností počítačového řízení fermentačního procesu se zabývá i kniha Bioinženýrství od Františka Kaštánka.

Výroby musí být řízeny, aby se snížily náklady a zvýšil se zisk. Optimalizace fermentačního procesu, případně jeho řízení se vyplácí: v procesech používáme drahou surovinu, vyžadují se velké investiční náklady a obvykle se produkty vyrábějí v malých koncentracích. Jakékoliv zlepšení těchto parametrů zlepší i ekonomickou bilanci fermentační technologie.

V mnoha případech není použití počítačů zaměřeno přímo na on-line řízení procesu, ale již samotný záznam průběhu fermentace počítačem umožní zpracovat data na kvalitativně vyšší úrovni než bez počítačového záznamu. Použití vhodných optimalizačních metod může výrazně ovlivnit ekonomiku fermentace.

Počítač je používán pro řízení žádané hodnoty (set point) standartních analogových regulátorů. Senzory snímají řadu veličin (kontrolovaných a stavových proměnných), data jsou po zpracování uložena do paměti. Podle programu vycházejícího z představ o platnosti některých kinetických modelů je počítána např. koncentrace biomasy, která dále

slouží k výpočtu ukazatelů průběhu fermentace. Je vyhodnocován rozdíl mezi hodnotou koncentrace biomasy předpovězenou výpočtem a vypočtenou na základě vyšetření dat.

Počítač změní v případě nutnosti žádané hodnoty regulátorů. Některé klíčové parametry modelu se v průběhu pokusu upravují (takové modely se nazývají adaptivní).

Aby bylo možno takové univerzální modely využívat k řízení (univerzální v tom smyslu, že pro konkrétní případy se pouze zadává vhodný kinetický model do programu řízení), musíme znát dynamiku procesu. Takových poznatků je však velký nedostatek. Proto v dohledné době nebude úplné řízení fermentačních procesů obecně možné.

Dosavadní poznatky s počítačovým řízením fermentace naznačují, že v současné době je nejvhodnějším způsobem parciální řízení procesu v hierarchickém uspořádání. Jde o způsob pyramidálního řízení elementy na různých úrovních odpovědnosti: hierarchicky vyšší stupně řízení postupně ovládají nižší stupně. Zdá se, že plně postačující pro řízení fermentačních procesů bude dvou až tříúrovňové řízení. V tříúrovňovém uspořádání hierarchického procesu je tento sled:

1. Autonomní analogový regulační systém. Jde o systém na nejnižší úrovni řízení, který zaručuje regulaci vybraných veličin, jejichž dodržení je zásadně důležité, aby proces vůbec probíhal. Pro většinu fermentačních procesů jsou takovými veličinami teplota T a pH média. Dalšími parametry, které mohou být regulovány, jsou otáčky míchadla, hladina pěny v reaktoru apod.
2. Nižší úroveň řízení realizovaná mikroprocesory. Systém zabezpečuje sběr a nejjednodušší zpracování dat (filtraci, převod na chemicko-inženýrské jednotky, signalizaci poplachů, základní hmotnostní a energetické bilance) a ve zpětné vazbě umožní podle vloženého programu řízení akčních veličin, které budou voleny podle povahy procesu.

3. Vyšší úroveň řízení realizovaná minipočítačem. Počítač vykonává tyto operace:

- sběr a zpracování dat, jejich uložení do paměti,
- identifikaci a stanovení parametrů matematického modelu z měření on-line,
- výpočet určujících řídicích veličin a nastavení optimálních podmínek procesu,
- řízení práce nižších hierarchických stupňů.

Při dvoustupňovém hierarchickém řízení může mikroprocesor fungovat jako regulátor místo analogových regulátorů, případně lze řízení provádět na úrovni analogové regulatory-minipočítač. Jedním z úkolů minipočítače je nepřímé stanovení obsahu biomasy, které lze provést na základě bilance kyslíku, oxidu uhličitého nebo hlavních biogenních prvků a určení výtěžnostních koeficientů on-line.[2]

1.4 Amarant

1.4.1 Historie

Amarant byl pěstován po více než 8 000 let, datován je nejméně do mayské civilizace Jižní a střední Ameriky. Byl hlavní plodinou Aztéků, Inků a Mayů, jimiž byl užíván jako základní potravina, prvek lidového léčitelství a také hrál ústřední roli při jejich náboženských obřadech. Jeho hodnotu přirovnávali k hodnotě zlata. Nejvzácnější pro ně bylo zrno, které se dalo skladovat celoročně. Nazývali ho “svatým zrnem”.

V roce 1516, po dobytí říše Inků španělskými kolonizátory, bylo pěstování amarantu zakázáno právě z důvodu jeho pohanského uctívání. Dále rostl amarant v této oblasti pouze v omezeném množství, nicméně jeho genetická báze zůstala zachována, protože amarant přežíval dále jako plevel.

Teprve před několika lety byl amarant znovu objeven jako obolí pro běžnou potřebu a od té doby je podporován širokou veřejností.



Obr. 11. Vzhled rostliny amarantu

1.4.2 Důvody k opětnému pěstování

V posledních dekádách našeho století stále stoupá počet obyvatel naší planety a současně hladem a podvýživou trpí 800 miliónů lidí. Od začátku 90. let se stále snižují celosvětové zásoby obilovin. V roce 1995 poklesly na 17 %, tj. pod kritický limit 19 %. Vyspělé státy světa a mezinárodní organizace se stále více zabývají otázkou, jak zabezpečit dostatek potravin pro hladovějící zejména v rozvojových zemích. Pro obyvatele vyspělých států je naopak typický nadbytek potravin, ovšem nevhodných svým složením a nutričními hodnotami. To je také jednou z příčin vzestupu civilizačních onemocnění.

Proto se stále více hledají nové zdroje a způsoby výroby zemědělských komodit, které by ovlivnily současný nepříznivý výživový trend. Hledají se cesty, jak zvýšit dodávku kvalitních obilovin, bohatých na nenasycené tuky, vlákninu, minerály a vitamíny. Právě z těchto důvodů byl znovu objeven amarant.

1.4.3 Možnosti využití

Jeho nejrozšířenější využití je v potravinářském průmyslu, jako přímo strava nebo jako její doplněk, a v kosmetice.

Využití amarantové bílkoviny

Aplikace amarantové bílkoviny je možná jako komponenta enterálních výživ, použití jako dietetikum přidávané do tekutých výživ k zlepšení bílkovinné rovnováhy těžce nemocných, pacientů v rekonvalescenci, jedinců trpících potravinovými alergiemi, dětí i dospělých s glutenovou enteropatií. Výhodné je použití pro vegetariány a sportovce zejména tam, kde je nutné vzhledem k nekompletní výživě, k velké fyzické zátěži a výjimečným podmínkám zajistit dobrou výživu bílkovinami.

Využití amarantového škrobu

Je především vhodný pro osoby s poruchami trávení. Vzhledem k dobré rozpustnosti, stravitelnosti a malému rozměru škrobových zrn, je možné použití v potravinářském průmyslu, dermatologii a kosmetice.

Využití amarantové vlákniny

Jako dietikum při léčbě zácpy, prevence rakoviny tlustého střeva a konečníku, prevence vzniku a zánětů střevních divertikulů.

Využití amarantového oleje

Olej, pro své mimořádné složení, může být použit jako léčivá látka (dietetikum), jako komponenta umělých výživ. Zlepšuje reakci na stres, zvyšuje resistenci proti infekci u oslabených jedinců, osob pracujících v mimořádné psychické a fyzické zátěži, u sportovců, starých pacientů v rekonvalescenci.

Použití zrna z amarantu:

- Pro děti vzhledem k vysokému obsahu aminokyselin lysinu a histidinu, které jsou nutné k normálnímu vývoji nervové soustavy.
- Pro kojence podávaný v dětských kašičkách a v odstavných dietách vzhledem k tomu, že neobsahuje lepek.
- Jako doplněk výživy sportovců pro tvorbu svalové hmoty pro vysoký obsah vitamínů a kvalitní bílkoviny.
- Pro populace v chronickém stresu, kde příznivě působí bílkovina, minerály a složení tuků.
- V prevenci a léčbě zácpy a jejích komplikací, např. divertikuly tlustého střeva, pro obsah vlákniny a škrobu a vysokou vazností pro vodu.[5]



Obr. 12. Vzhled amarantového zrna

Další využití amarantu je po spotřebování zrn této pseudoobiloviny. A to v oblasti zpracování amarantových zbytků (biomasy). Fermentace amarantové hmoty je prováděna anaerobním rozkladem. Díky tomuto procesu je možné z biomasy produkovat bioplyn.

1.5 Zhodnocení dosavadního stavu

Doposud byla provedena spousta studií zabývajících se zpracováním amarantu jako prostředku pro potravinářskou sféru a možnosti jeho využití v kosmetickém průmyslu a lékařství. Způsoby využití amarantové hmoty jsou prozatím málo komplexně zpracovány. Zcela chybí práce, které by řešily výrobu jednotlivých cenných složek amarantu z hlediska procesního inženýrství.

Proto se ve své diplomové práci budu zabývat možností zpracování biomasy. V laboratorním prostředí budu sledovat průběh anaerobního rozkladu a následnou produkci bioplynu. Snahou bude zjistit jakým způsobem bude možno řídit, kontrolovat a monitorovat průběh fermentace.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

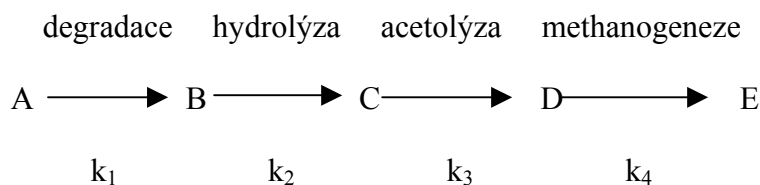
2 MATEMATICKÉ VYJÁDŘENÍ A EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Návrh jednoduchého matematicko-fyzikálního modelu čtyřstupňové fermentace

Model je navrhnut na následující stupně anaerobního rozkladu a to

- degradace
- hydrolýza
- acetolýza
- methanogeneze

Můžu použít schéma s vyznačením rychlostních konstant k_1 , k_2 , k_3 , k_4 ,
které závisí na aktivitě kalu.



V prvním přiblížení budeme u všech reakcí uvažovat mechanismus prvního řádu.

Za uvedeného předpokladu dostaneme následující systém diferenciálních rovnic.

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_1 c_A \quad (1)$$

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_1 c_A - k_2 c_B \quad (2)$$

$$\frac{dc_C}{d\tau} = k_2 c_B - k_3 c_C \quad (3)$$

$$\frac{dc_D}{d\tau} = k_3 c_C - k_4 c_D \quad (4)$$

$$\frac{dc_E}{d\tau} = k_4 c_E \quad (5)$$

Diferenciální rovnice (1)-(5) zapíšeme jako maticovou rovnici:

$$\begin{bmatrix} \dot{c}_A \\ \dot{c}_B \\ \dot{c}_C \\ \dot{c}_D \\ \dot{c}_E \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ k_1 & -k_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & -k_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_3 & -k_4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & k_4 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_A \\ c_B \\ c_C \\ c_D \\ c_E \end{bmatrix} \quad (6)$$

$$\dot{\mathbf{C}} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{C} \quad (7)$$

Rovnice (7) je vektorová diferenciální rovnice s následujícími počátečními podmínkami:

$$\begin{bmatrix} c_A(0) \\ c_B(0) \\ c_C(0) \\ c_D(0) \\ c_E(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{A0} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \mathbf{C}(0) = \mathbf{C}_0 \quad (8)$$

Vektorová diferenciální rovnice (7) s okrajovou podmínkou (8) představuje lineární model. Z tohoto důvodu ji lze řešit Laplaceovou transformací.

Laplaceův obraz vektoru $C_{(\tau)}$ si označíme jako

$$C_L = \int_0^{\infty} C_{(\tau)} \cdot e^{-s\tau} \quad (9)$$

Aplikujeme-li Laplaceovu transformaci na rovnici (7), dostaneme:

$$sC_L - C_0 = A \cdot C_L \quad (10)$$

Odtud pro C_L platí:

$$C_L = (sI - A)^{-1} \cdot C_0 \quad (11)$$

Kde I je jednotková matice a tedy pro $(sI - A)$ platí:

$$(sI - A) = \begin{bmatrix} s + k_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -k_1 & s + k_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -k_2 & s + k_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -k_3 & s + k_4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -k_4 & s \end{bmatrix} \quad (12)$$

Matice (12) je horní trojúhelníková matice. V tomto případě je možno použít zjednodušený algoritmus pro výpočet prvků její inverzní matice tak, že konečný výsledek pro Laplaceův obraz řešení vektorové diferenciální rovnice (7) lze zapsat:

$$C_L = (sI - A)^{-1} C_0 = \begin{bmatrix} \frac{c_{A0}}{s + k_1} \\ \frac{k_1 c_{A0}}{(s + k_1)(s + k_2)} \\ \frac{k_2 k_1 c_{A0}}{(s + k_3)(s + k_2)(s + k_1)} \\ \frac{k_3 k_2 k_1 c_{A0}}{(s + k_4)(s + k_3)(s + k_2)(s + k_1)} \\ \frac{k_4 k_3 k_2 k_1 c_{A0}}{(s + k_4)(s + k_3)(s + k_2)(s + k_1)} \end{bmatrix} \quad (13)$$

K určení jednotlivých prvků originálu matice C použijeme zpětné Laplaceovy transformace s využitím Heavisideovy věty:

$$L^{-1} \left\{ \frac{f(s)}{F(s)} \right\} = \lim_{s \rightarrow s_n} \sum_{i=1}^n \frac{e^{s_n \tau} (s - s_n)}{F(s)} \quad (14)$$

Kde s_n jsou kořeny rovnice $F(s)=0$

S využitím (14) pak obdržíme časové profily pro jednotlivé koncentrace výchozí složky, produktu a meziproduktů:

$$c_A = c_{A0} e^{-k_1 \tau} \quad (15)$$

$$c_B = \frac{c_{A0} k_1}{k_1 - k_2} (e^{k_2 \tau} - e^{-k_1 \tau}) \quad (16)$$

$$c_C = k_2 k_1 c_{A0} \left[\frac{e^{-k_1 \tau}}{(k_3 - k_1)(k_2 - k_1)} + \frac{e^{-k_2 \tau}}{(k_3 - k_2)(k_1 - k_2)} + \frac{e^{-k_3 \tau}}{(k_2 - k_3)(k_1 - k_3)} \right] \quad (17)$$

$$c_D = k_3 k_2 k_1 c_{A0} \left[\frac{e^{-k_4 \tau}}{(k_2 - k_4)(k_1 - k_4)(k_3 - k_4)} + \frac{e^{-k_2 \tau}}{(k_4 - k_2)(k_3 - k_2)(k_1 - k_2)} \right] +$$

$$+ \left[\frac{e^{-k_3 \tau}}{(k_4 - k_3)(k_2 - k_3)(k_1 - k_3)} + \frac{e^{-k_1 \tau}}{(k_4 - k_1)(k_3 - k_1)(k_2 - k_1)} \right] \quad (18)$$

$$c_E = 1 + k_4 k_3 k_2 k_1 c_{A0} \left[\frac{e^{-k_4 \tau}}{-k_4(k_3 - k_4)(k_2 - k_4)(k_1 - k_4)} + \frac{e^{-k_3 \tau}}{-k_3(k_4 - k_3)(k_2 - k_3)(k_1 - k_3)} \right] +$$

$$+ \left[\frac{e^{-k_2 \tau}}{-k_2(k_4 - k_2)(k_3 - k_2)(k_1 - k_2)} + \frac{e^{-k_1 \tau}}{-k_1(k_4 - k_1)(k_3 - k_1)(k_2 - k_1)} \right] \quad (19)$$

Rovnice představují časový průběh koncentrace výchozího materiálu (amarantové hmoty), meziproductů a konečného produktu (bioplynu). [4]

2.2 Modelování klíčového (řídícího) kroku

K výpočtu rychlosti určujícího kroku čtyřstupňového anaerobního rozkladu jsem použil program MS Excel (obr.13.) a na zobrazených grafech (Graf 1,2) je vidět průběh rozkladu výchozího produktu na meziprodukty a výsledný produkt (v mém případě na bioplyn).

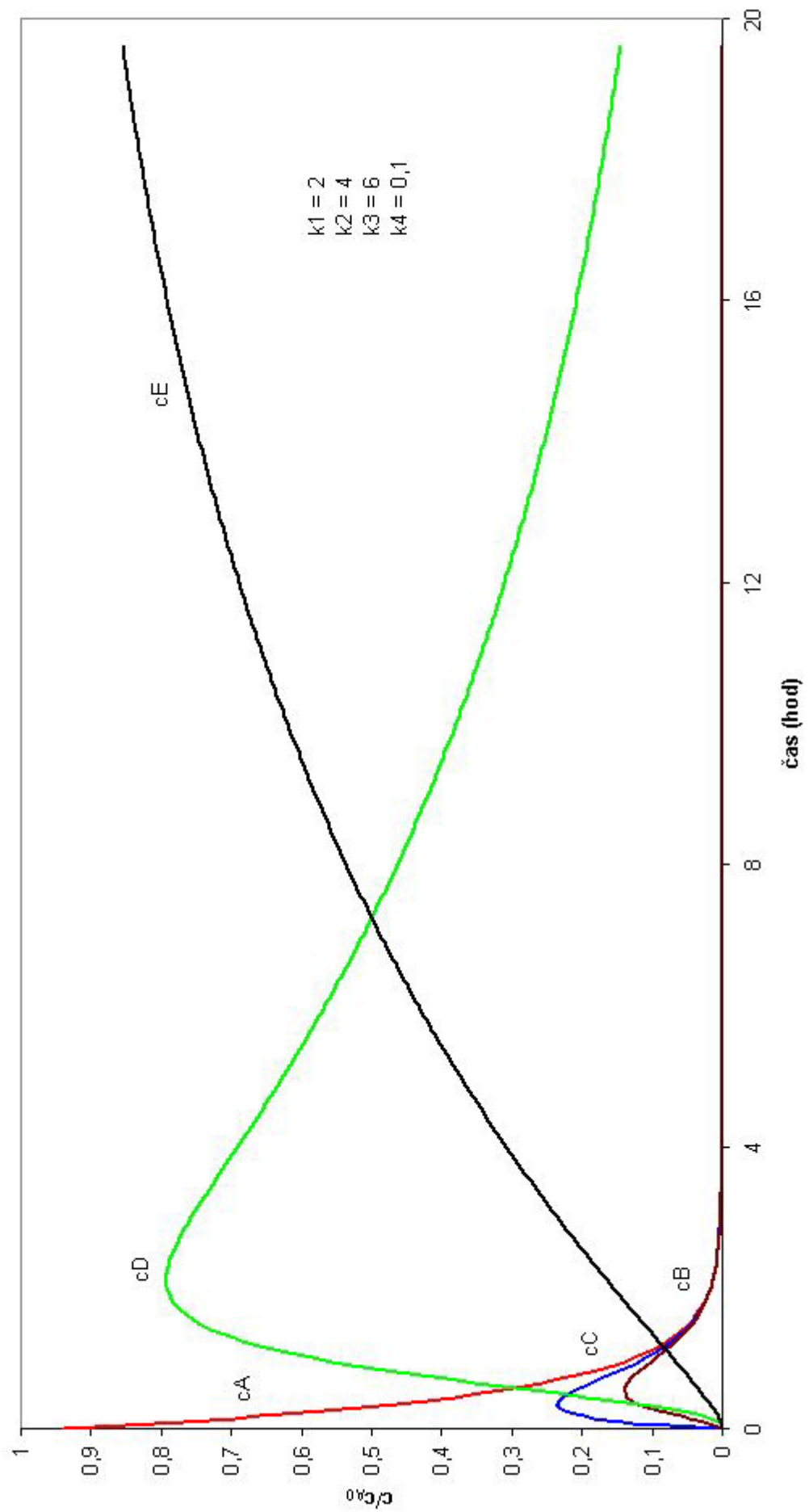
Microsoft Excel - koncentrace

Formula bar:
$$F6 = 1 + k_4 \cdot k_3 \cdot k_2 \cdot k_1 \cdot c_{A0} \cdot ((EX(-k_4 \cdot A_6) / (-k_4 \cdot (k_3 \cdot k_4) \cdot (k_2 \cdot k_4) \cdot (k_1 \cdot k_4))) + (EX(-k_3 \cdot A_6) / (-k_3 \cdot (k_4 \cdot k_3) \cdot (k_2 \cdot k_3) \cdot (k_1 \cdot k_3))) + (EX(-k_2 \cdot A_6) / (-k_2 \cdot (k_4 \cdot k_2) \cdot (k_3 \cdot k_2) \cdot (k_1 \cdot k_2))) + (EX(-k_1 \cdot A_6) / (-k_1 \cdot (k_4 \cdot k_1) \cdot (k_3 \cdot k_1) \cdot (k_2 \cdot k_1))))$$

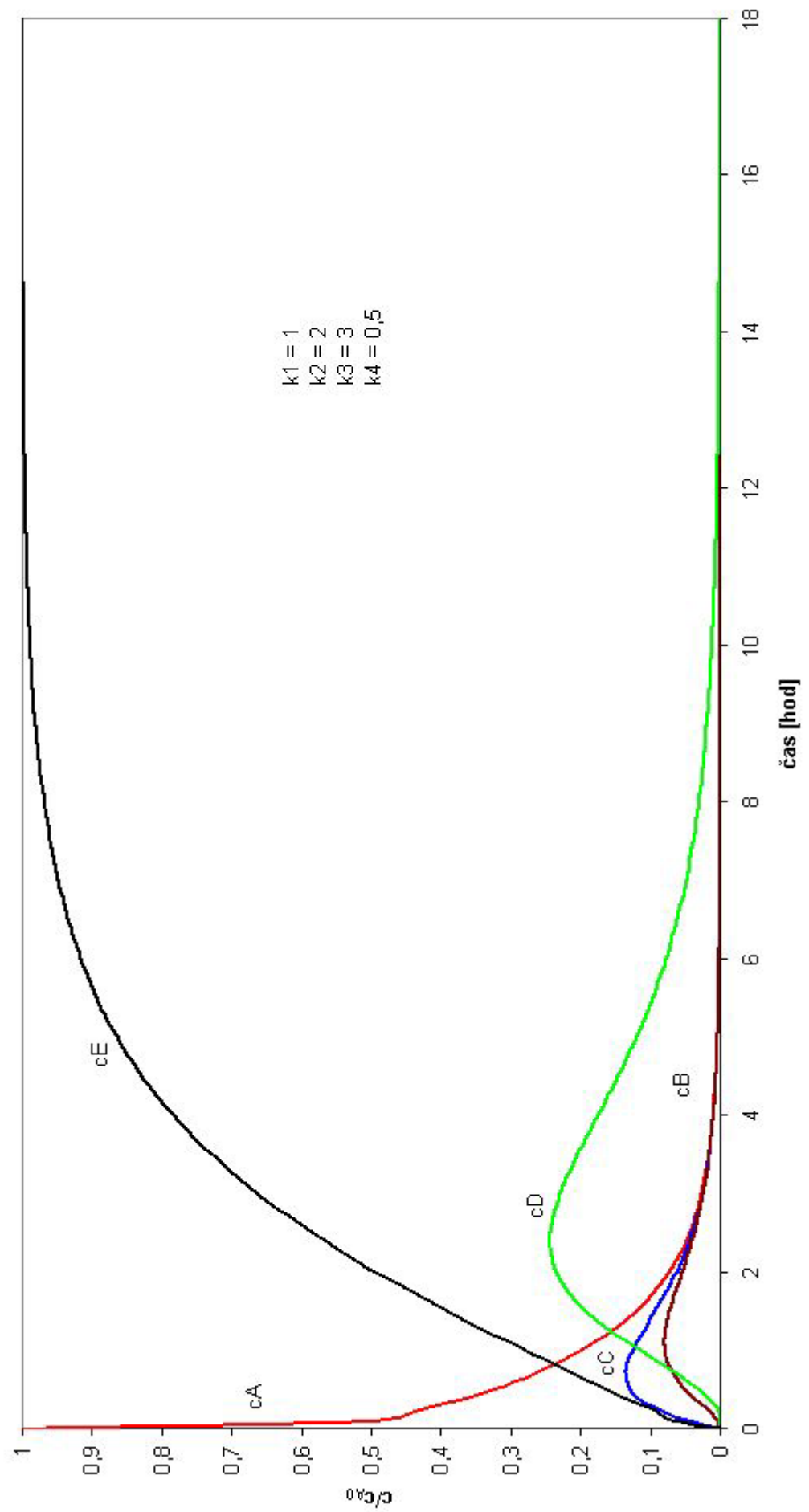
	A	B	k1	k2	k3	k4
1	cA0					
2	0,94		2	4	6	0,1
3						
4	tau	cA	cB	cC	cD	cE
5	0	0,94	0	0	6,26166E-16	0,000755735
6	0,1	0,769606908	0,139506065	0,025288159	0,005584044	0,003156864
7	0,2	0,630100843	0,207731617	0,06848495	0,033493928	0,008038212
8	0,3	0,515882938	0,232760379	0,105018774	0,085571799	0,014315752
9	0,4	0,422369226	0,232586499	0,128078649	0,155007561	0,021411895
10	0,5	0,345806675	0,218591508	0,138176186	0,233529248	0,029013573
11	0,6	0,283122559	0,197847683	0,138257106	0,314137277	0,036945309
12	0,7	0,231801146	0,174639687	0,131574071	0,391815943	0,045103229
13	0,8	0,189782727	0,151466255	0,120885746	0,463414012	0,05342108
14	0,9	0,155380955	0,129696656	0,108257943	0,527252993	0,061852917
15	1	0,127215166	0,109998466	0,095111792	0,582706283	0,070364347
16	1,1	0,104154969	0,092614269	0,082352316	0,629840642	0,078928117
17	1,2	0,085274876	0,077538914	0,070504742	0,669142495	0,087521849
18	1,3	0,069817164	0,064631593	0,059831173	0,701323164	0,096126837
19	1,4	0,057161459	0,053685467	0,05042085	0,727187842	0,104727343
20	1,5	0,046799844	0,044469817	0,042255795	0,747552209	0,113310126
21	1,6	0,038316472	0,036754608	0,035256409	0,763192823	0,121864096
22	1,7	0,031370874	0,030323925	0,029311917	0,774820462	0,130380017
23	1,8	0,025684299	0,024982508	0,024299893	0,783068459	0,138850251
24	1,9	0,021028526	0,020568101	0,020098201	0,788490393	0,147268533
25	2	0,017216701	0,016901366	0,016591806	0,791563301	0,155629768
26	2,1	0,014095842	0,013884467	0,013676261	0,792693851	0,163929851
27	2,2	0,0115407	0,01139901	0,011259061	0,792225848	0,172165509
28	2,3	0,009448726	0,009353749	0,009259726	0,790448065	0,18033417
29	2,4	0,007735962	0,007672297	0,007609156	0,787601799	0,188433845
30	2,5	0,00633367	0,006290994	0,006248606	0,783887848	0,196463027
31	2,6	0,005185571	0,005156964	0,005128515	0,779472742	0,204420612
32	2,7	0,004245586	0,004226411	0,004207322	0,77449422	0,212305826
33	2,8	0,003475992	0,003463138	0,003450332	0,769065943	0,220118164

Obr. 13. Výřez pole výpočtu klíčového kroku

Graf 1 Časová závislost koncentrací výchozí látky, meziproductů a výchozího produktu u čtyřstupňového modelu



Graf 2 Časová závislost koncentrací výchozí látky, meziproductů a výchozího produktu u čtyřstupňového modelu



2.3 Přístroje, zařízení a aparatura

2.3.1 Přístroje a zařízení

- elektronické váhy, Sartorius Basic, SRN
- elektromagnetická míchačka MM2A, Laboratorní přístroje Praha, ČR
- pH metr, CPH 51, Crytur, Turnov, ČR
- termostat Thermo Haake P5, typ 003-5009, SRN
- fotoelektrický průtokové měřidlo, typ P-01
- běžné laboratorní sklo
- zásobní bomba dusíku

2.3.2 Metoda pro měření protečeného objemu bioplynu

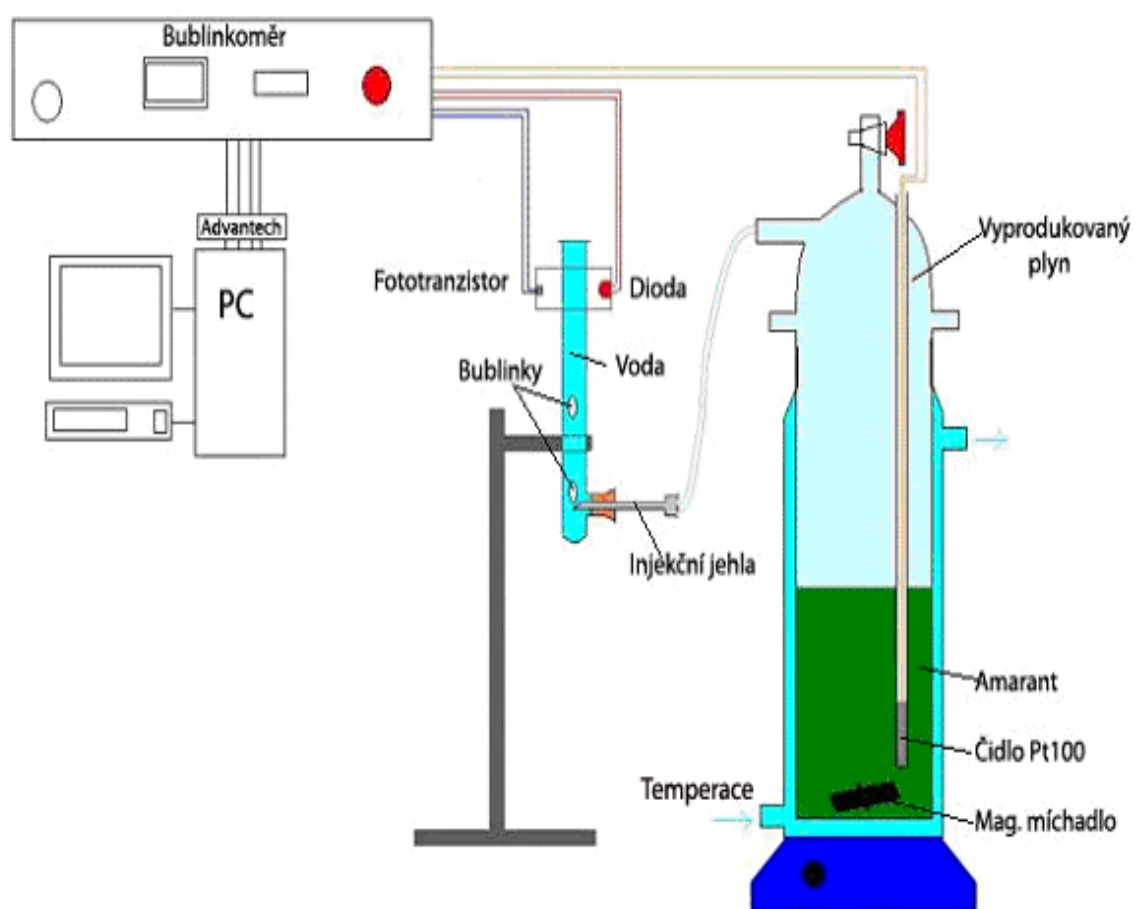
V loňském roce byly na našem institutu použity k měření dvě metody. Volumetrická a metoda s fotoelektrickým snímačem, ke které byl připojen liniový zapisovač. Letos byla k měření použita pouze metoda s fotoelektrickým snímačem napojeným přímo na počítač. Tím pádem je jednodušší monitorování a vyhodnocování fermentačního procesu.

Metoda využívající fotoelektrický snímač – moderní metoda, která se používá v případě, že je zapotřebí měřit množství uvolněného bioplynu při malých průtočných rychlostech (jednotky nebo desítky ml/min). Plyn, jehož proteklé množství se měří, je veden do trysky (injekční jehla), která je umístěna pod hladinou kapaliny. Při nízkých průtočných rychlostech plynu dochází u ústí trysky k tvorbě bublin. Vzniklé bubliny jsou detekovány fotoelektricky, což zaručuje zaznamenání proteklého objemu na displeji, a to již od minimálních hodnot průtoku. Průtokoměr je připojen k počítači. Oblast použití této

metody je však omezena shora, protože při větších průtocích přestávají být jednotlivé bubliny pravidelně oddělovány kapalinou (voda), čímž nedochází k detekci bublin.

2.3.3 Popis měřicí aparatury pro anaerobní rozklad

První částí aparatury ve které probíhá vlastní anaerobní rozklad je reaktor. Tento reaktor obsahuje směs amarantu míchanou magnetickým míchadlem a je opatřen teplotním čidlem Pt100, které snímá teplotu uvnitř. Plyn, který je vyprodukován při rozkladu uvnitř reaktoru, prochází přes otvor v hrdle a hadičkou je veden na injekční jehlu jejíž konec je zasunut ve skleněné kapiláře naplněné vodou. Na konci jehly se uvolňují bublinky, které stoupají vodou nahoru a jsou přes fotočidlo čítány. Fotočidlo a čidlo teploty jsou napojeny na bublinkoměr, který je napojen přes měřicí kartu Adventech k PC, na kterém probíhá vizualizace, vyhodnocování a archivace naměřených hodnot.



Obr. 14. Schéma měřící aparatury

2.4 Experimentální část

2.4.1 Použité látky, chemikálie a roztoky

Látky a chemikálie

CH_3COONa	- octan sodný
H_2O	- destilovaná voda
	- amarantová hmota (biomasa)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	- síran amonný (p.a.)
CaCl_2	- chlorid vápenatý (p.a.)
$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	- chlorid železitý hexahydrát (p.a.)
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	- síran hořečnatý heptahydrát (p.a.)
H_3BO_3	- kyselina boritá (p.a.)
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	- síran železnatý heptahydrát (p.a.)
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	- síran zinečnatý heptahydrát (p.a.)
$\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	- síran manganatý tetrahydrát (p.a.)
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	- síran měďnatý pentahydrát (p.a.)
$\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	- síran kobaltnatý heptahydrát (p.a.)
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	- molybdenan amonný tetrahydrát (p.a.)

Zásobní roztoky:

Zásobní roztok octanu sodného:

6,1 g octanu sodného ($M = 136,08 \text{ g.l}^{-1}$) se doplní destilovanou vodou v odměrné baňce na objem 100ml. Koncentrace zásobního roztoku bude $8,3 \text{ mg.ml}^{-1}$ (6%).

Biologický materiál – inoculum

Ke stanovení rozkladu modelových substrátů v laboratorní aparatuře popsané v kapitole (2.3.3) byl použit vyhnílý kal z anaerobní stabilizace přebytečného aktivovaného kalu z čistírny odpadních vod ve Zlíně – Malenovicích. Odebrán byl 4.1.2005.

Zbytek kalu byl v zásobní lahvi pevně uzavřen a skladován v lednici při teplotě 4°C po dobu maximálně sedmi týdnů bez přikrmování.

Biomédium

Minerální médium bylo připraveno dle interního předpisu Ústavu technologie životního prostředí a chemie, vycházejícího z norem ASTM D 5210-91 a ISO 11734 pro testování biodegradability za anaerobních podmínek, z následujících zásobních roztoků a doplněno destilovanou vodou na objem 1 litru:

Zásobní roztok síranu amonného	10,0	g.l^{-1}	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (p.a.)
(obsah dusíku v roztoku síranu amonného $2,1 \text{ mg.ml}^{-1}$)			
Zásobní roztok chloridu vápenatého	27,5	g.l^{-1}	CaCl_2 (p.a.)
Zásobní roztok chloridu železitého	0,25	g.l^{-1}	$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (p.a.)
Zásobní roztok síranu hořečnatého	22,5	g.l^{-1}	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (p.a.)
Zásobní roztok stopových prvků	0,75	g.l^{-1}	H_3BO_3 (p.a.)
	3,0	g.l^{-1}	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$
	0,1	g.l^{-1}	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$
	0,5	g.l^{-1}	$\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$
	0,05	g.l^{-1}	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$
	0,1813	g.l^{-1}	$\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$

0,05 g.l⁻¹ (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4 H₂O

Fosfátový pufr 8,5 g.l⁻¹ KH₂PO₄ (p.a.)

(obsah fosforu 9,7 mg.ml⁻¹) 21,75 g.l⁻¹ K₂HPO₄ (p.a.)

44,7 g.l⁻¹ Na₂HPO₄.12 H₂O (p.a.)

Do 1000 ml odměrné baňky nadávkuje k 500 ml destilované vody dané zásobní roztoky viz. tabulka I. a doplníme po rysku.

Tab. 1. Objemy zásobních roztoků
při přípravě biomédia

Zásobní roztok	Objem (ml)
fosfátový pufr	40,0
stopové prvky	1,0
(NH ₄) ₂ SO ₄	50,0
CaCl ₂	1,0
MgSO ₄ .7 H ₂ O	1,0
FeCl ₃ .6 H ₂ O	1,0

Biologický substrát

Jako modelový substrát pro testování aparatury byl zvolen octan sodný. Testovými vzorky byla amarantová hmota.[4]

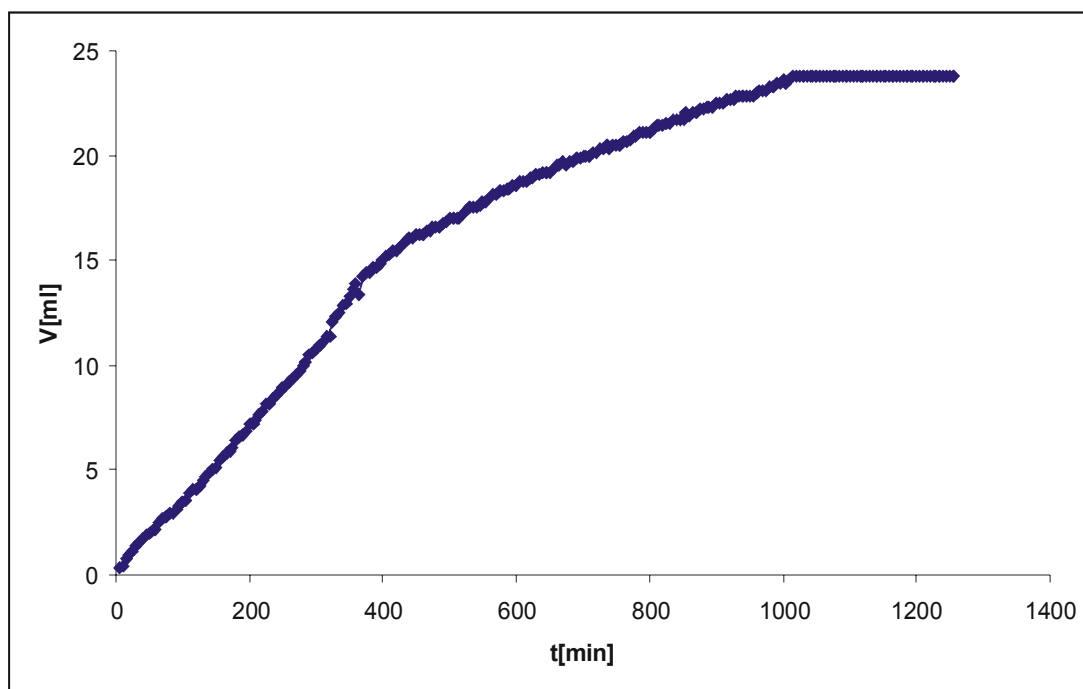
2.4.2 Vlastní experimentální měření

Sledoval jsem anaerobní rozklad standardního substrátu (octanu sodného), ověřoval průběh tohoto pochodu bez substrátu (slepý pokus) a také schopnost bakterií vyhnílého kalu rozložit amarantovou hmotu.

POKUS 1

Podmínky:

- inertní plyn dusík
- dávkován standardní substrát (octan sodný), anaerobní kal, biomédium, voda
- probubláváno inertem (10 min)
- pH kalové suspenze nebylo upraveno, jen změřeno (počáteční 7,41 – konečné 7,55)
- měřeno metodou s fotoelektrickým snímačem
- reaktor temperován na teplotu 23°C
- mícháno kovovým magnetem potažený plastem na 40 ot/min

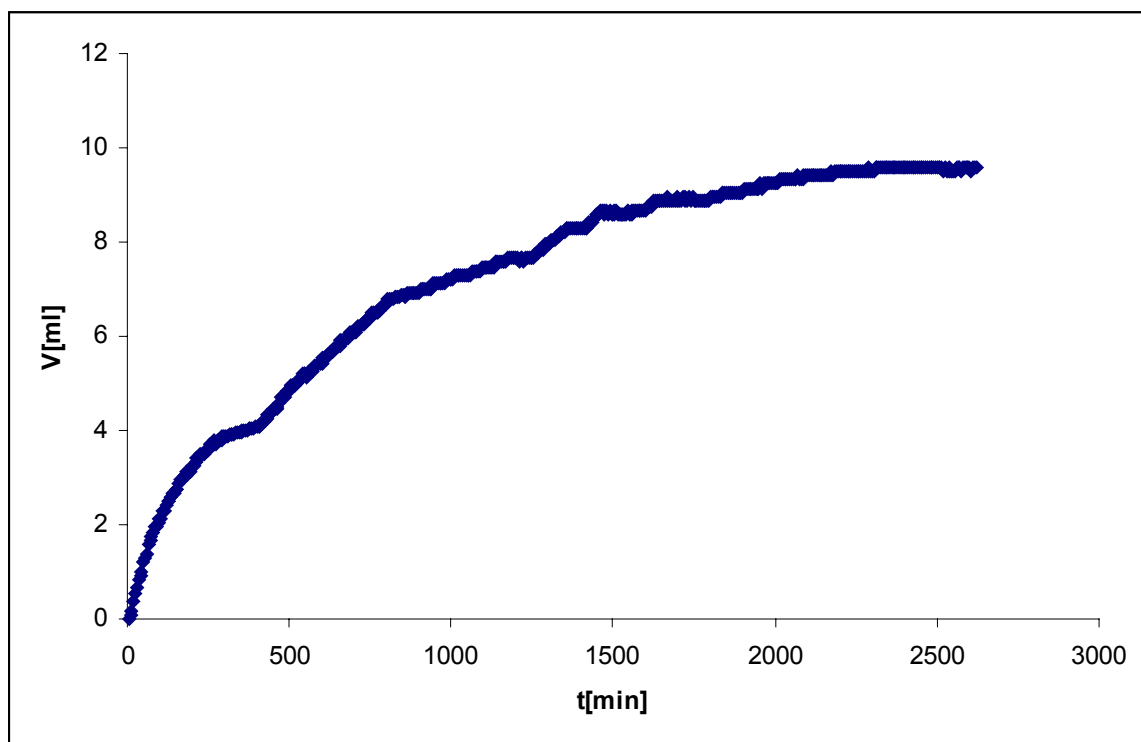


Graf 3 Anaerobní rozklad octanu sodného

POKUS 2

Podmínky:

- inertní plyn dusík
- dávkován standardní substrát (octan sodný), anaerobní kal, biomédium, voda a amarantová hmota
- probubláváno inertem (10 min)
- pH kalové suspenze nebylo upraveno, jen změřeno (počáteční 7,41 – konečné 7,55)
- měřeno metodou s fotoelektrickým snímačem
- reaktor temperován na teplotu 23°C
- mícháno kovovým magnetem potažený plastem na 40 ot/min

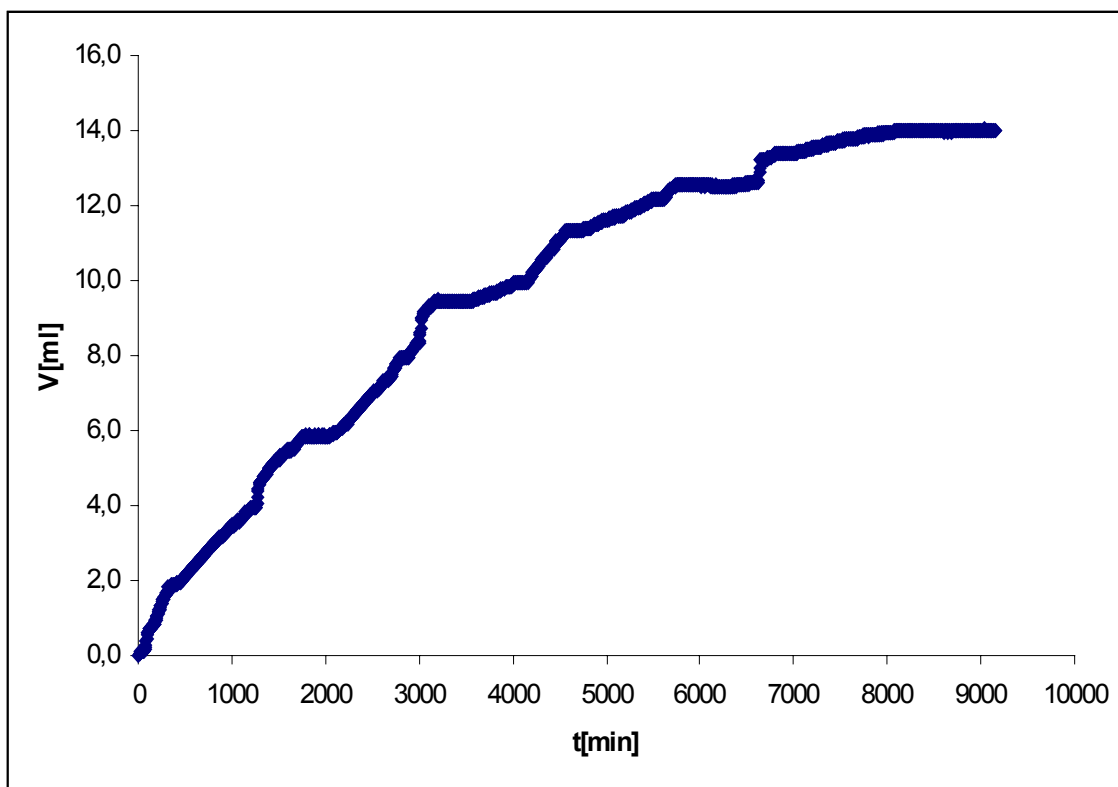


Graf 4 Anaerobní rozklad amarantové hmoty

POKUS 3

Podmínky:

- inertní plyn dusík
- dávkován standardní substrát (octan sodný), anaerobní kal, biomédium, voda a amarantová hmota
- probubláváno inertem (10 min)
- pH kalové suspenze nebylo upraveno, jen změřeno (počáteční 7,41 – konečné 7,55)
- měřeno metodou s fotoelektrickým snímačem
- reaktor temperován na teplotu 23°C
- mícháno kovovým magnetem potažený plastem na 40 ot/min



Graf 5 Anaerobní rozklad amarantové hmoty

ZÁVĚR A ZHODNOCENÍ

Byla provedena rozsáhlá literární studie, ze které vyplynulo, že při zpracování amarantu vzniká řada cenných produktů, majících uplatnění v potravinářství jako doplněk výživy, v kosmetice, jako podpůrné léčivo či krmivo.

Za zvláštní výsledek literární studie považuji zjištění, že komplexnímu zpracování amarantové hmoty nebyla dosud věnována dostatečná pozornost. Zejména se jedná o anaerobní rozklad zbytkové amarantové hmoty na produkci velmi čistého bioplynu.

Byl navržen model testování anaerobního kalu s parametry, které obsahují nejen kinetiku (aktivitu) anaerobního kalu, ale i jeho sorpční vlastnosti, které jsem charakterizoval silou vazby substrátu – octanu sodného a maximální sorpční kapacity.

Složitý proces produkce bioplynu z výchozí amarantové hmoty byl popsán čtyřmi následnými reakcemi a pro simulační výpočet kinetických křivek byl použit první řád všech reakcí vzhledem ke koncentraci výchozí látky, meziproductů i produktu.

Byla navržena a vyzkoušena aparatura pro sledování uvolněného bioplynu na čase. Pro detekci byla použito elektronické čidlo založené na fotoelektrickém jevu. Aparatura sloužila ke sledování anaerobního rozkladu z výchozích vstupních produktů na meziproducty a na výsledný produkt bioplyn.

Porovnáním směrnice závislosti bezrozměrné koncentrace výchozích produktů, meziproductů a vznikajícího bioplynu v oblasti 50 % konverzí bylo zjištěno, že rychlost methanogeneze (rozklad octanu sodného) a souhrnná fermentace amarantového směsného proteinu reprezentovaného amarantovou moukou je prakticky stejná. Tato skutečnost dokazuje, že rychlost určujícím krokem je poslední děj v řadě následujících reakcí tj. methanogeneze.

Tento můj závěr je v souladu s literaturou, kde je rovněž konstatováno, že u většiny fermentačních systémů je rychlost určujícím krokem tvorba bioplynu.

Z této skutečnosti vyplývá důležitý praktický závěr nejen pro návrh průmyslového fermentoru, ale i jeho optimální řízení s využitím deterministického kinetického modelu.

V praxi se bude řídit dávkování substrátu, anaerobního kalu, teplota, kyselost (pH) a frekvence míchání. Jako optimalizační kritérium bude sloužit maximální produkce bioplynu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KOLOMAZNÍK, K.: Modelování zpracovatelských procesů, skriptum VUT Brno, 1990

- [2] KAŠTÁNEK, F.: Bioinženýrství, Akademia Praha, 2001

- [3] BAILEY, J., E.: Biochemical Engineering Fundamentals, McGraw-Holl, Int., Ed., 1986

- [4] KODRIKOVÁ, K.: Zhodnocení složek amarantu a stadium fermentace polysacharidové složky na dílčí štěpné části, Diplomová práce, FT UTB, Zlín, 2004

- [5] AMR AMARANTH a.s. [online], 2005-[cit. 15.března 2005], dostupné na WWW:<http://www.amaranth.cz>

- [6] AUTOMA: časopis pro automatizační techniku, vydává FCC PUBLIC, 2004, č.4, dostupný na WWW: <http://www.automa.cz>

- [7] JANOTA, D.: Modelování fermentačního procesu, Diplomová práce, FT VUT, 1999

- [8] HRUŠKA, F.: Technické prostředky automatizace III (Senzory, jejich principy a funkce), skriptum FT UTB Zlín, 2002

- [9] HARRIS, E.,L.,V.: Protein Purification methods, Ed. Haris, Oxford, 1995

- [10] PHIL, M.: Optimal control of fermentation processes, Ph.D. Transfer Report, City University London, 1999

- [11] ŠILHÁNEK, J.: Chemická informatika, Vydavatelství VŠCHT Praha, 2002

- [12] TLUSTÁK, P.: Počítačové řízení fermentačního procesu, Diplomová práce, FT VUT, Zlín, 1994

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

A	- adsorpční konstanta	(l)
B	- adsorpční konstanta	(g VSS/cm ³)
c	- sloupcový vektor koncentrací	(mol/l)
c_0	- vektor počátečních koncentrací	(mol/l)
c_A	- koncentrace výchozí látky A	(mol/l)
c_B	- koncentrace meziproduktu B	(mol/l)
c_C	- koncentrace meziproduktu C	(mol/l)
c_D	- koncentrace meziproduktu D	(mol/l)
c_E	- koncentrace konečného produktu	(mol/l)
c_{A0}	- počáteční koncentrace látky A	(mol/l)
c_{B0}	- počáteční koncentrace látky B	(mol/l)
c_{C0}	- počáteční koncentrace látky C	(mol/l)
c_{D0}	- počáteční koncentrace látky D	(mol/l)
c_{E0}	- počáteční koncentrace látky E	(mol/l)
c_M	- koncentrace methanu	(mol/l.cm ³ /l VSS)
c_{ps}	- počáteční koncentrace substrátu	(mol/l.cm ³ /l VSS)
c_S	- koncentrace substrátu	(mol/l.cm ³ /l VSS)
c_S^*	- povrchová koncentrace substrátu	(mol/l)
	vztažená na celkový obsah sušiny	
C_L	- Laplaceův obraz c	(l)
C_{L0}	- Laplaceův obraz c_0	(l)
I	- jednotková matice	(l)
k, k_1, k_2, k_3, k_4	- rychlostní konstanty	(hod ⁻¹)
K	- rychlostní konstanta (= k_A)	(hod ⁻¹)

P	- Laplaceův operátor	(l)
t	- čas	(hod ⁻¹)
τ	- čas	(s ⁻¹)

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Blokové schéma subsystému řízení bioreaktoru	11
Obr. 2. Statické charakteristiky	12
Obr. 3. Naměřená (modrá barva)	13
Obr. 4. Naměřená (modrá barva)	14
Obr. 5. Regulační obvod s	14
Obr. 6. Simulace řízení teploty	15
Obr. 7. Reálné řízení teploty	16
Obr. 8. Naměřená a aproximovaná	16
Obr. 9. Simulace řízení pH	17
Obr. 10. Reálné řízení pH fermentoru	17
Obr. 11. Vzhled rostliny amarantu	21
Obr. 12. Vzhled amarantového zrna	24
Obr. 13. Výřez pole výpočtu klíčového kroku	31
Obr. 14. Schéma měřicí aparatury	36

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Objemy zásobních roztoků při přípravě biomédia.....	(1)
--	-----

