



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV PROCESNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING

PĚNĚNÍ FERMENTAČNÍCH ZBYTKŮ PŘI VAKUOVÉM ODPAŘOVÁNÍ

FOAMING OF FERMENTATION RESIDUES DURING A VACUUM EVAPORATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Knob

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Ing. Marek Vondra, Ph.D.

BRNO 2018



Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav procesního inženýrství
Student:	Bc. Jan Knob
Studijní program:	Strojní inženýrství
Studijní obor:	Procesní inženýrství
Vedoucí práce:	Mgr. Ing. Marek Vondra, Ph.D.
Akademický rok:	2017/18

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.1111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Pěnění fermentačních zbytků při vakuovém odpařování

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Fermentační zbytky jsou vedlejším produktem anaerobní fermentace biomasy v bioplynových stanicích. Obsahují velké množství živin, proto jsou zpravidla využívány jako zemědělská hnojiva. Jejich nevýhodou je však vysoký obsah vody a s ním spojená nízká koncentrace živin, která pro provozovatele bioplynových stanic znamená vysoké náklady na skladování a přepravu. Ke snížení nákladů by mohlo přispět odvodnění těchto fermentačních zbytků prostřednictvím vakuového odpařování, s kterým je ovšem spojeno intenzivní pěnění kapaliny. Diplomová práce, která experimentálně ověří vliv provozních podmínek a vybraných protipěnicích přípravků na pěnicí fermentačních zbytků, bude přínosem nejen pro odbornou veřejnost, ale bude také využita při vývoji odvodňovací technologie.

Cíle diplomové práce:

1. Vypracování teoretického úvodu k problematice pěnění fermentačních zbytků z bioplynových stanic.
2. Popis konkrétní odpadní vody, vybraných protipěnicích látek a experimentálního zařízení.
3. Plánování a technická příprava experimentu.
4. Provedení a vyhodnocení experimentu. Zhodnocení vlivu provozních podmínek a jednotlivých látek na pěnicí vlastnosti fermentačních zbytků.

Seznam doporučené literatury:

KOUGIAS, P. G., P. TSAPEKOS, K. BOE a I. ANGELIDAKI, 2013. Antifoaming effect of chemical compounds in manure biogas reactors. Water Research [online]. 15. 10., roč. 47, č. 16, s. 6280–6288.

ISSN 0043-1354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2013.07.045

GANIDI, Nafsika, Sean TYRREL a Elise CARTMELL, 2009. Anaerobic digestion foaming causes – A review. *Bioresource Technology* [online]. 12., roč. 100, č. 23, s. 5546–5554. ISSN 0960-8524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2009.06.024

DROSG, Bernhard, Werner FUCHS, Teodorita AL SEADI, Michael MADSEN a Bernd LINKE, 2015. Nutrient Recovery by Biogas Digestate Processing [online]. IEA Bioenergy. ISBN 978-1-910154-16-8. Dostupné z: www.iea-biogas.net/files/date-redaktion/download/Technical%20Brochures/NUTRIENT_RECOVERY_RZ_web1.pdf

MEDEK, J. *Hydraulické pochody*. Vyd. 3. Brno: VUT - Vysoké učení technické, 2000, 339 s. : il. ISBN 80-214-0563-5.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Petr Stehlík, CSc., dr. h. c. doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.

ředitel ústavu

děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá zpracováním fermentačních zbytků z bioplynových stanic. Cílem práce je experimentálně ověřit vliv vybraných provozních parametrů a protipěnicích látek na pění fermentačních zbytků (FZ) spojené s technologií vakuového odpařování. Na základě rešerše dostupných protipěnicích přípravků (PP) a problematiky pění FZ byl otestován vliv tří vybraných PP (řepkového oleje, silikonového odpěňovače Erbslöh Schaumex a kyseliny olejové) a vliv faktoru snížení pH odpařovaného kalu na výslednou tvorbu pěny.

Pro účely práce byla sestavena zkušební aparatura simulující proces vakuového odpařování, ve které byl postupným snižováním tlaku zahřátý vzorek přiveden do varu. V průhledném válci zkušební aparatury byl pozorován proces pění. Nosná část experimentální činnosti je tvořena plánovaným experimentem metodou DoE, který prokázal výbornou účinnost řepkového oleje. Ostatní PP a vliv snížení pH se naopak projeví jako faktory nevýznamné, přičemž kyselina olejová pění dokonce podporovala. Doplňující experimentální měření vedla k bližšímu prozkoumání účinků řepkového oleje a sestavení matematického modelu, který popisuje vliv koncentrace řepkového oleje na množství vytvořené pěny.

Hlavním přínosem této práce je prokázání vysoké účinnosti řepkového oleje při redukcii pění FZ a stanovení minimální koncentrace látky, která pění daného vzorku zredukuje s účinností dostatečnou pro provoz vakuové odparky. V práci byl také experimentálně ověřen vliv některých polymerních organických flokulantů (POF). Ty, jak se ukázalo, svojí funkcí pění podporují.

KLÍČOVÁ SLOVA

Pění, fermentační zbytky, digestát, fugát, odpařování, protipěnicí přípravky, doe, plánovaný experiment

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE PRÁCE

KNOB, J. *Pění fermentačních zbytků při vakuovém odpařování*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 79 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Ing. Marek Vondra, Ph.D.

ABSTRACT

The diploma thesis deals with the processing of digestate, which is the remaining material after biogas production. It aims to experimentally prove how chosen operational parameters of antifoaming agents influence digestate foaming associated with the vacuum evaporating technology. Based on the research of available antifoamers and the issue of digestate foaming itself, it was observed how three selected antifoamers (i.e. rapeseed oil, silicone antifoamer Erbslöh Schaum-ex and oleic acid), together with the decrease in the pH factor of the evaporating digestate, influence the final foam production.

For the purposes of the research, an apparatus simulating the vacuum evaporating process was set up in which the heated sample was brought to boil by gradual pressure decrease. The process of foaming was observed in a transparent cylinder of a testing column. The essential part of the experimental activity is represented by a planned experiment which by means of a DoE (Design of experiments) method proved rapeseed oil to be very efficient. In contrast, other antifoamers, as well as the influence of the pH factor decrease, manifested themselves as insignificant factors, while the oleic acid even supported the foaming. The supplementary measurements led to a more detailed research of the effects of rapeseed oil and to the construction of a mathematical model describing how the concentration of rapeseed oil undermines the amount of generated foam.

The main contribution of the thesis is firstly the evidence that rapeseed oil plays an important part in the reduction process of digestate foaming and secondly the determination of minimum substance concentration leading to the foaming reduction of a particular sample which is considered efficient enough to enable functioning of a vacuum evaporator. The thesis has also experimentally demonstrated the influence of some polymer organic flocculants which have been proved to support the foaming.

KEYWORDS

Foaming, digestate, evaporating, antifoamers, doe, design of experiments

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci „Pěnění fermentačních zbytků při vakuovém odpařování“ vypracoval samostatně pod vedením Ing. Marka Vondry, Ph.D. a uvedl jsem v seznamu literatury všechny použité literární a odborné zdroje.

V Brně dne 25. května 2018

.....
Bc. Jan Knob

Tato práce vznikla za podpory a na přístrojovém vybavení NETME Centre, regionálního výzkumného a vývojového centra vybudovaného z finančních prostředků Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace v rámci projektu NETME Centre (Nové technologie pro strojírenství), Reg. č.: CZ.1.05/2.1.00/01.0002 a podporovaného v navazující fázi udržitelnosti prostřednictvím projektu NETME CENTRE PLUS (LO1202) za finančního přispění Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci účelové podpory programu „Národní program udržitelnosti I“.

This thesis was elaborated with support and by using research equipment of NETME Centre, regional research and development centre, built with the financial support from the Operational Programme Research and Development for Innovations within the project NETME Centre (New Technologies for Mechanical Engineering), Reg. No. CZ.1.05/2.1.00/01.0002 and in the follow-up sustainability stage, financially supported through NETME CENTRE PLUS (LO1202) by the Ministry of Education, Youth and Sports under the „National Sustainability Programme I“.

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych rád poděkoval Mgr. Ing. Marku Vondrovi Ph.D. za odborné vedení, ochotnou pomoc, cenné připomínky a vstřícný přístup při vypracovávání této práce. Děkuji také Ing. Michalu Toušovi Ph.D. za odborné rady ohledně statistické analýzy.

Děkuji rodičům a Haničce za obrovskou podporu během celého studia.

OBSAH

1	ÚVOD	10
2	TEORETICKÝ ÚVOD DO PĚNĚNÍ FERMENTAČNÍCH ZBYTKŮ	12
2.1	BIOPLYNOVÉ STANICE A JEJICH PROVOZ	12
2.2	DIGESTÁT A JEHO VYUŽITÍ.....	14
2.2.1	Hnojivý potenciál digestátu.....	14
2.2.2	Úprava digestátu.....	17
2.2.3	Technologie vakuového odpařování	18
2.3	FAKTORY A MECHANISMY OVLIVŇUJÍCÍ PĚNĚNÍ	20
2.3.1	Obecná teorie pěnění	20
2.3.1	Povrchově aktivní látky ovlivňující pěnění.....	23
2.3.2	Obecná teorie redukce pěnění	25
2.4	PĚNĚNÍ SPOJENÉ SE ZPRACOVÁNÍM KALŮ	26
2.4.1	Čištění odpadních vod	26
2.4.2	Anaerobní fermentace	27
2.4.3	Pěnění fermentačních zbytků	29
3	PLÁNOVÁNÍ A TECHNICKÁ PŘÍPRAVA EXPERIMENTU.....	33
3.1	POPIS A STAVBA EXPERIMENTÁLNÍHO ZAŘÍZENÍ	33
3.2	POPIS VYBRANÝCH PROTIPĚNÍCÍCH PŘÍPRAVKŮ.....	34
3.3	POPIS POUŽITÉ ODPADNÍ VODY	37
3.3.1	Stanovení obsahu sušiny	38
3.4	ÚPRAVA PH VZORKU	39
3.5	TEORIE METODY DESIGN OF EXPERIMENT (DOE).....	40
3.5.1	Základy metodiky DoE	41
3.5.2	Typy plánovaného experimentu	42
3.5.3	Úplný 2 ^k faktorový experiment	42
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	44
4.1	PLÁNOVANÝ EXPERIMENT METODOU DOE.....	44
4.1.1	Formulace a popis problému	44
4.1.2	Identifikace sledované proměnné – odezvy	44
4.1.3	Identifikace faktorů a jejich úrovní	45
4.1.4	Volba typu plánovaného experimentu.....	50

4.1.5	Realizace experimentu	52
4.1.6	Analýza dat.....	58
4.1.7	Výsledky a diskuse.....	63
4.2	DOPLŇUJÍCÍ ANALÝZA A MĚŘENÍ S POUŽITÍM ŘEPKOVÉHO OLEJE	65
4.2.1	Doporučená koncentrace rostlinného oleje	67
4.2.2	Výsledky a diskuse.....	68
4.3	SAMOSTATNÁ MĚŘENÍ S DOSTUPNÝMI FLOKULANTY	68
4.3.1	Výsledky a diskuse.....	69
5	ZÁVĚR.....	70
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	72
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	77
8	SEZNAM PŘÍLOH	79

1 ÚVOD

Navyšování podílu obnovitelných zdrojů energie (OZE) je globálně preferovaný a systematicky řízený proces, směřující k udržitelnému a šetrnému energetickému hospodářství. Jednou z efektivních cest, které vedou ke zvyšování těchto zdrojů, je i výstavba bioplynových stanic (BPS) a produkce bioplynu. V České republice představovala v roce 2016 energie z BPS téměř čtvrtinu celkové elektrické energie vyrobené z OZE, což z produkce bioplynu činí nejvýznamnější zdroj obnovitelné energie [1].

Energie je v případě BPS získávána spalováním bioplynu v kogeneračních jednotkách za vzniku elektrické energie a tepla. Samotný bioplyn je produkován anaerobní fermentací vhodné biomasy, kterou může být v řadě případů jinak těžko zpracovatelný biologický odpad. Takto fermentovaná biomasa se označuje jako fermentační zbytek (FZ) neboli digestát, přičemž zpracování relativně velkého množství tohoto odpadního produktu činí řadě BPS komplikace [2]. V digestátu zůstávají uchovány minerální látky z původní biomasy, bývá tedy využíván jako hnojivo. Koncentrace těchto živin je však, vzhledem k nízkému obsahu sušiny (2–13 % [3]), relativně malá. Z důvodů minimalizace nákladů na přepravu a uskladnění digestátu tak bývá využíváno řady separačních metod, které si kladou za cíl zvyšovat koncentraci živin ve FZ. Základním separačním procesem v BPS bývá mechanická separace na tekutou složku (fugát) a tuhý separát [4]. Další zahušťování a koncentrace živin je vyžadována zejména u BPS bez přidružené zemědělské výroby [5], které tak musí vyprodukovaný digestát dopravovat mnohdy na velké vzdálenosti.

Z těchto důvodů je vyvíjena technologie vakuového odpařování, jejíž hlavním benefitem je ekonomické a účinné zpracování odpadního digestátu. Technologie využívá přebytečného tepla ze spalování bioplynu, což vede k navýšení celkové účinnosti zařízení. Odpařování FZ je však provázeno intenzivním pěněním, které prozatím znemožňuje efektivní provoz technologie [6]. Problematika pěnění FZ, kterou se zabývá tato práce, je tak vysoce aktuální téma, přičemž výzkum spojený s účinnou redukcí pěnění může výrazně přispět k průmyslovému využití odpařovací technologie.

Hlavním cílem této experimentálně zaměřené práce je prozkoumat účinky nejrůznějších faktorů ovlivňujících pěnění fugátu a doporučit nejúčinnější metody redukující tvorbu pěny. Diplomová práce je členěna do tří stěžejních oddílů. První část je věnována teoretickému úvodu do pěnění a rešerši dosavadních poznatků, které by mohly souviset s pěněním fugátu při vakuovém odpařování. V druhé části práce je popsána technická příprava experimentu, která zahrnuje sestavení zkušební aparatury, popis zkoušených protipěnicích přípravků (PP), proces úpravy pH fugátu a obecnou metodiku plánování experimentu (DoE). Třetí část práce je již věnována experimentálnímu výzkumu. Nosnou částí výzkumné činnosti byl plánovaný experiment dle metodiky DoE který zahrnoval sestavení plánu experimentu, provedení experimentu a následnou analýzu výsledků. Pomocí plánovaného experimentu byly systematicky pozorovány účinky tří vybraných PP (silikonový odpěňovač, řepkový olej, kyselina olejová) a vliv hodnoty pH. Na základě průběžných výsledků byl plánovaný experiment doplněn o měření upřesňující účinky rostlinného oleje. Sada měření se také zabývala vlivem velikosti pevných částic fugátu s použitím polymerních organických flokulantů (POF).

Vědecké metody použité v diplomové práci jsou zejména empirické metody řízeného experimentu, plánovaného experimentu (DoE), odměrné analýzy, měření a pozorování. Dále

bylo užito teoretické analýzy, popisu a dedukce. Odborným zaměřením se práce nachází na pomezí strojního a chemického inženýrství, přičemž řešenou problematiku, zahrnující především tepelné, difuzní a hydraulické pochody, lze obecně zařadit pod multidisciplinární obor procesního inženýrství.

2 TEORETICKÝ ÚVOD DO PĚNĚNÍ FERMENTAČNÍCH ZBYTKŮ

Tato kapitola představuje rešerši, jejímž cílem bylo vytvořit ucelený soubor poznatků, které mapují širokou problematiku pěnění fermentačních zbytků. Nejprve jsou shrnuty nejdůležitější poznatky na poli provozu BPS a produkce FZ. Dále se tato kapitola věnuje digestátu, jeho využití a hnojivému potenciálu. Jsou popsány způsoby zpracování FZ a technologie vakuového odpařování, která skýtá potenciál pro účinné zahušťování fugátu. Problematika pěnění je nejdříve popsána z pohledu obecné teorie pěnění. Obecné poznatky jsou rozšířeny o kontext reálných procesů, které se s pěněním kalů potýkají. Stěžejní částí je průzkum, popis a diskuze faktorů, které mohou pěnění FZ při vakuovém odpařování ovlivňovat.

2.1 Bioplynové stanice a jejich provoz

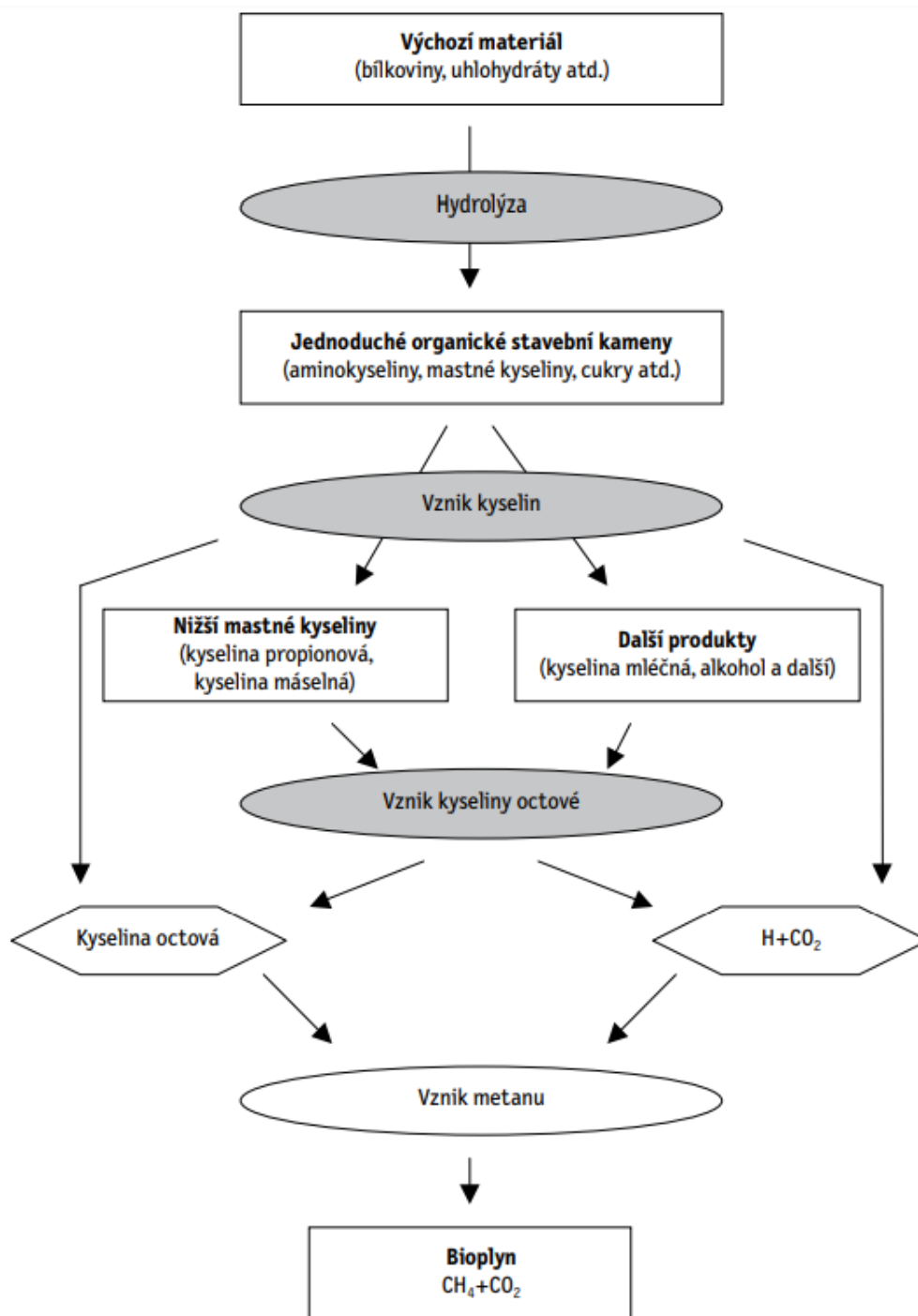
Bioplynové stanice (BPS) (obr. 1), jejichž počet se v posledních letech značně navýšil, představují významnou technologii OZE. V roce 2014 bylo jen v Evropě více než 17 tisíc BPS s celkovým instalovaným výkonem téměř 8,5 GW_{el} [7].

Základním principem při výrobě bioplynu je transformace vstupního substrátu na výsledný bioplyn a zbytkový digestát. Této přeměny je dosaženo pomocí procesu anaerobní fermentace neboli digesce. Jedná se v zásadě o biologický rozklad organických látek v anaerobním prostředí. Jako vstupní substrát bývají používány biologické odpady z velkochovů hospodářských zvířat, cíleně pěstovaná fytomasa, čistírenské kaly nebo jiný biologicky rozložitelný odpad. Výsledný bioplyn sestává převážně ze směsi metanu a oxidu uhličitého [4]. Celý proces výroby bioplynu probíhá v charakteristických fermentačních nádržích neboli fermentorech.



Obr. 1 BPS Hodkovice s charakteristickými fermentačními nádržemi [8].

Rozklad látek uvnitř fermentoru je zajištěn pomocí několika různých druhů bakterií, přičemž celkový proces lze rozdělit na několik dílčích fází. Jsou jimi hydrolýza, acidogeneze (vznik kyselin), acetogeneze (vznik kyseliny octové) a metanogeneze (vznik metanu) [9]. Jednotlivé fáze biologického rozkladu a produkty, které při nich vznikají, jsou schematicky znázorněny na obr. 2.



Obr. 2 Schéma rozkladu látek při anaerobní fermentaci [9].

Bakterie, které se podílejí na rozkladu, lze rozdělit na základě optimální teploty růstu. Největší část známých metanových bakterií má své růstové optimum v mezofilním teplotním rozmezí (32–42 °C). Zařízení pracující v tomto teplotním rozmezí jsou v praxi nejrozšířenější. Mají-li být v původním substrátu inaktivovány patogeny, nabízejí se pro fermentaci i bakterie termofilní, které mají své růstové optimum v rozmezí 50–57 °C. Zde je vlivem vyšší teploty dosahováno i vyššího výtěžku bioplynu. Proces je však energeticky náročnější. Jelikož je při anaerobní fermentaci produkováno jen nepatrné množství tepla, fermentory musí být izolovány a externě vytápěny [9].

Bioplyn bývá spalován v kogeneračních jednotkách při současné výrobě elektřiny a tepla. Vyprodukované teplo je však často využíváno pouze pro provoz stanice, tedy vytápění fermentačních nádrží. Přebytečné teplo potom musí být vypouštěno a mařeno [4]. Nalezení účelného využití přebytečného tepla povede k navýšení celkové účinnosti zařízení.

2.2 Digestát a jeho využití

Jako digestát je označován fermentovaný substrát, který je zbytkovým produktem výroby bioplynu. Složení a kvalita digestátu je vysoce závislá na složení použitého substrátu. V Evropě je vyprodukováno každý rok přibližně 80 milionů tun digestátu [4].

2.2.1 Hnojivý potenciál digestátu

Vzhledem k obsahu snadno dostupných živin je digestát nejčastěji využíván jako rostlinné hnojivo, jež může do určité míry nahradit drahá hnojiva minerální a přispět k zachování omezených fosilních zdrojů fosforu [2]. Důležitým parametrem pro nakládání s digestátem je obsah sušiny, který se běžně pohybuje okolo 2–13 % [3]. Vyšší obsah vody snižuje jinak vysoký hnojivý potenciál a pro provozovatele BPS představuje zvýšené náklady spojené se skladováním, dopravou a likvidací [2]. Technicko-ekonomická stránka využití digestátu a skutečnost, že při fermentaci fytohmoty i kejdy hospodářských zvířat vzniká objemově prakticky stejné množství digestátu jako byl objem původní suroviny, bývá při výstavbě a provozu BPS často opomíjena [4]. S nadměrným množstvím digestátu se potýkají především BPS zpracovávající substrát živočišného původu, které k sobě nemají přidruženou rostlinnou výrobu. Digestát je tak mnohdy nutné dopravovat na velké vzdálenosti [5].

Jako hnojivo je digestát možné použít přímo v kapalně formě. Další možností je jeho mechanická separace na kapalnou fázi, tzv. fugát, a pevnou fázi neboli separát. K tomu bývají nejčastěji používány odstředivky, dekantéry, případně pásové a šnekové lisy (obr. 3) [10]. Fugát lze aplikovat jako tekuté hnojivo, separát bývá používán v suché formě obdobně jako kompost, močůvka nebo rašelina v zemědělství, zahradnictví či při úpravě krajiny [4]. Separát lze také uplatnit při výrobě nedřevních agropelet a briket, jež mohou být účinně spalovány v řadě kotlů na biomasu [11]. Vzorek pelet vyrobených zahuštěním a vysušením FZ ukazuje obr. 4.

Ve vyprodukovaném digestátu zůstávají z původního vstupního substrátu zachovány minerální živiny, jimiž jsou převážně dusík, fosfor a draslík. V separátu je organický dusík rostlinám nepřístupný, v půdě hydrolyzuje jen velmi pomalu a jako minerální se v zimě zpravidla z půdy vyplaví. V kapalném fugátu je dusík z části minerální a rostlinám přístupný, nicméně, vzhledem k nízkému obsahu sušiny, tohoto dusíku obsahuje jen 0,15–0,30 %. Pro dostatečné hnojení půdy je tak nutné aplikovat velké množství fugátu. To může, z hlediska nákladů na pohonné hmoty, působit oproti průmyslovým hnojivům ekonomické znevýhodnění [12].



Obr. 3 Separace digestátu – šnekový lis [13].



Obr. 4 Pelety vyrobené z FZ [11].

Určitý enviromentální přínos představuje anaerobní fermentace statkových hnojiv jako je hnůj, kejda, sláma, ale i jiné zbytky rostlinného původu vznikající v zemědělské prvovýrobě. Při procesu fermentace dojde v určitém směru ke zlepšení kvality těchto hnojiv. Je zejména významně redukován zápach, klíčivost semen plevelů a jsou inaktivovány některé patogeny [4]. Na druhou stranu se při fermentaci snižuje podíl labilní, lehce rozložitelné organické frakce a výsledný digestát má tak téměř třetinový podíl rozložitelných organických látek oproti původnímu statkovému hnojivu [14]. Digestát obsahuje vysoký podíl amonných iontů, které snadno těkají a nitrifikují, přičemž mohou při aplikaci volatilizovat z povrchové vrstvy půdy do ovzduší nebo ohrozit kvalitu podzemních vod. Při jeho aplikaci je proto nutné snížit únik dusíku rychlým zapravením pod povrch půdy nebo využít hadicových aplikátorů (obr. 5). Případnou nežádoucí vlastností může být vysoký obsah těžkých kovů (Zn, Cu), které dokáží v digestátu přetrvat z původních krmiv a nejrůznějších aditiv [4].



Obr. 5 Hadicový aplikátor digestátu v Suchohrdlích u Miroslavi [15].

Charakteristické vlastnosti a složení vybraných látek digestátu jsou uvedeny v tab. 1. Tabulka rovněž specifikuje změnu daného parametru oproti původnímu nefermentovanému stavu a uvádí jednotlivé parametry složek oddělených mechanickou separací, tedy kapalného fugátu a pevného separátu.

Parametr	Jednotka	Digestát	Změna*	Fugát	Separát
Sušina	%	1,5–13,2	-1,5 až -5,5	4,5–6,6	19,3–24,7
Organická hmota	% suš.	63,8–75,0	-5 až -15	?	40–86
Celkový N	% suš.	3,1–14,0	?	7,7–9,2	2,2–3,0
Celkový N	kg.t ⁻¹ PV	1,20–9,10	≈ 0	4,0–5,1	4,6–6,5
Celkový NH ₄ ⁺	kg.t ⁻¹ PV	1,5–6,8	?	1,8–3,0	2,6–2,7
NH ₄ ⁺	% celk N	44–81	+10 až +33	40–80	26,0–49,4
Celkový C	% suš.	36,0–45,0	-2 až -3	48,0	39,6–40,0
C:N poměr	-	3,0–8,5	-3 až -5	3,7–4,8	11,2–19,3
Celkový P	% suš.	0,6–1,7	?	0,4–0,7	1,9
Celkový P	kg.t ⁻¹ PV	0,4–2,6	≈ 0	0,7–1,0	2,0–2,5
Ve vodě rozpustný P	% celk. P	25–45	-20 až -47	?	?
Celkový K	% suš.	1,9–4,3	^(b)	3,9	3,6
Celkový K	kg.t ⁻¹ PV	1,2–11,5	≈ 0	3,5–5,2	3,4–4,8
Celkový Mg	kg.t ⁻¹ PV	0,3–0,7	≈ 0	?	0,2–0,4
Celkový Ca	kg.t ⁻¹ PV	1,0–2,3	≈ 0	?	?
Celkový S	kg.t ⁻¹ PV	0,2–0,4	?	?	?
pH	-	7,3–9,0	+0,5 až +2	7,9	8,5

* V porovnání s původním nefermentovaným substrátem.

suš. = sušiny.

PV = původního vzorku.

? = data nenalezena.

Tab. 1 Složení digestátu a jednotlivých složek po mechanické separaci pocházející z kalů živočišného původu a energetických plodin [3].

Legislativa upravující použití digestátu

Navzdory tomu, že mnohé odborné články klasifikují digestát jako hnojivo minerální [4] [14], česká legislativa řadí digestát, fugát i separát mezi hnojiva organická [16]. Takto zařazená hnojiva se dle příslušné vyhlášky týkají výhradně FZ vyrobených z krmiv a statkových hnojiv. Vyhláška blíže specifikuje použití těchto FZ na základě minimálního množství celkového dusíku, obsahu sušiny a limitních hodnot rizikových prvků. Specifické vlastnosti hnojiva vyrobeného výhradně anaerobní fermentací krmiv a specifických hnojiv jsou uvedeny v tab. 2. Před aplikací hnojiva splňujícího tyto požadavky pak musí zároveň dojít k ohlášení příslušným úřadům [17]. Vyhláška dále umožňuje použití separátu jako substrátu či zeminy [16].

Nakládání s FZ pocházejícími z jiných substrátů než z krmiv či statkových hnojiv omezuje legislativa značně složitěji a případnému použití musí předcházet registrace daného hnojiva pod záštitou Ústředního kontrolního a zkušebního ústavu zemědělského [17].

	Podíl sušiny	Min. obsah dusíku	Limitní hodnoty rizikových prvků v mg/kg sušiny									Max. apl. dávka během 3 let
			Cd	Pb	Hg	As	Cr	Cu	Mo	Ni	Zn	
Fugát	< 3 %	0,1 %	2	100	1,0	20	100	250	20	50	1200	10 tun sušiny/ha
Digestát	3–13 %	0,3 %										
Separát	>13 %	0,5 %	2	100	1,0	20	100	150	20	50	600	20 tun sušiny/ha

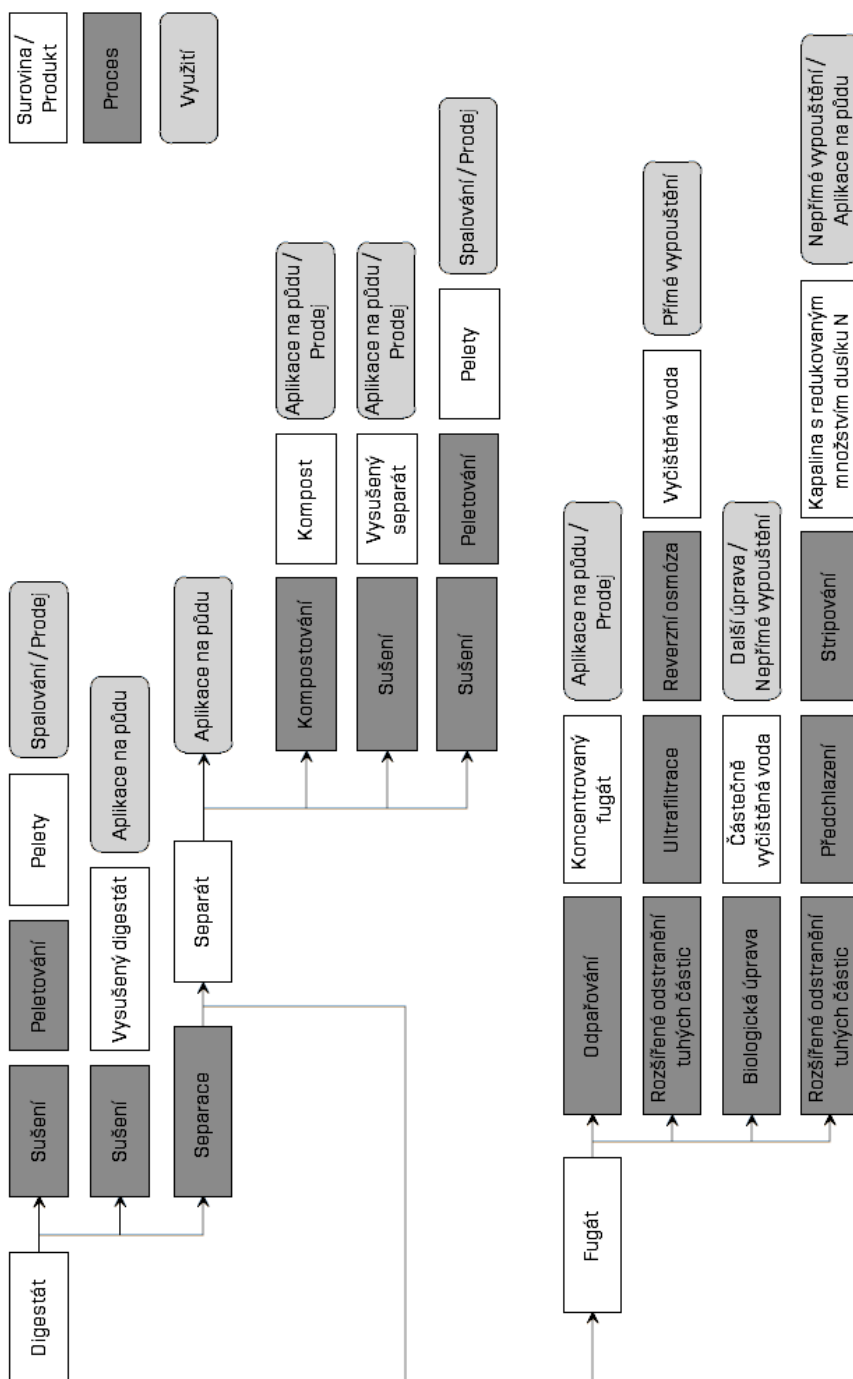
Tab. 2 Specifikace organického hnojiva vyrobeného anaerobní fermentací z krmiv a statkových hnojiv [16] [18].

2.2.2 Úprava digestátu

Snížení nákladů spojených s transportem a uskladněním velkého množství digestátu je hlavní motivací k jeho úpravám [2]. Cílem převážné části těchto metod je oddělení přebytečné vody, což vede ke zvýšení koncentrace hnojivých živin ve výsledném produktu. Oddělená voda by navíc měla dosahovat určité kvality, aby mohla být využita k závlahám, jako voda procesní, případně vypouštěna zpět do kanalizace či recipientu [4].

Základní úpravu představuje již zmíněná separace pomocí lisů, odstředivek a dekantérů na tekutý fugát a pevný separát. Tato technologie je relativně levná a jednoduchá, což z ní dělá jistý standart pro zpracování digestátu. Další technologie, které dokáží docílit více či méně komplexní rafinace digestátu, se vyznačují rozdílnou vypsělostí, použitelností a povětšinou vysokými nároky na spotřebu energie a financí. Cílenými produkty těchto technologií je separovaná voda o určité čistotě a koncentrát minerálních živin. K tomuto účelu jsou využívány membránové technologie jako je nanofiltrace a ultrafiltrace následované reverzní osmózou. Pro zlepšení účinnosti separačních procesů bývají užívány i flokulační a koagulační činidla. Další možností zahušťování již separovaného fugátu je odpařování s využitím zbytkového tepla z BPS [2]. Mezi metody, jež umožňují redukci obsahu dusíku v digestátu, patří stripování, iontová výměna a srážení struvitu [2]. Přehled používaných technologií pro úpravu digestátu je uveden na

obr. 6.



Obr. 6 Přehled používaných metod zpracovávajících digestát [2].

2.2.3 Technologie vakuového odpařování

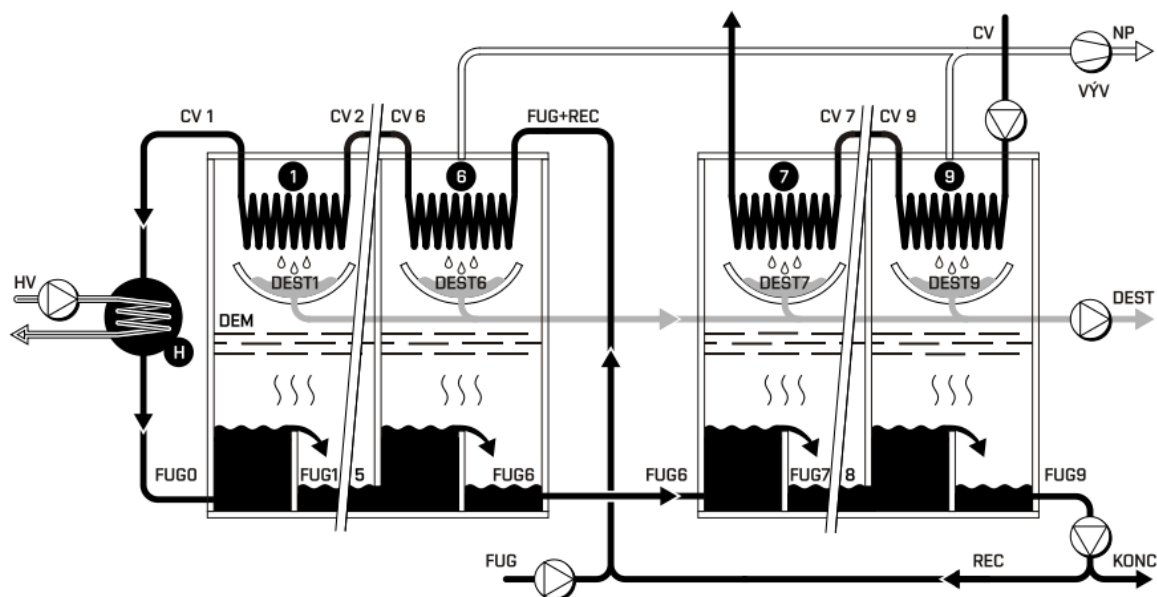
Proces odpařování je tepelný a difuzní pochod spočívající v odloučení nejtěkavější složky roztoku. Odparky bývají využívány k zahušťování nejrůznějších typů odpadních a procesních vod. Ze vstupního proudu (nástríku) je procesem vypařování oddělen destilát (nejčastěji voda) a koncentrát (tedy zahuštěný koncentrovaný nástrík). Destilát je z původního nástríku odloučen ve formě tzv. brýdových par, které následně kondenzují, buď s využitím chladicí vody, nebo slouží jako přehřev pro nástrík [6]. Při odpařování je do systému nutné dodávat

velké množství tepla, čehož může být využito právě v BPS, kde pro odpadní teplo využití mnohdy není [6].

Vakuové odparky fungují za sníženého tlaku, což umožňuje provoz za teplot menších než 100 °C. Tím je umožněno využití i nízkopotenciálního tepla, které vzniká při chlazení kogeneračních jednotek BPS [6].

Vývoj odparky určené k zahušťování fugátu probíhal v rámci dizertační práce [6]. Konkrétně se jednalo o tzv. multi stage flash (MSF) vakuovou odparku. Princip technologie víceetapňové mžikové odparky (MSF) je uveden na obr. 7. Funkce MSF odparky je popsána v následujících větách.

Vstupní proud fugátu (FUG) je před vstupem do odparky smíchan s částí koncentrátu (FUG+REC). Tímto nastavitelným množstvím recyكلu je možné upravovat výsledné zahuštění fugátu. Jako maximální teoretická hranice zahuštění je uvažován obsah sušiny 16 % [6]. Tato směs (FUG+REC) slouží jako chladicí médium v kondenzačních sekcích. Tím dojde k přehřevu fugátu, který je následně ještě ohříván z externího zdroje (H). Ten může představovat zbytkové teplo z BPS. Přehřátý fugát (FUG0) dále vstupuje do první komory odparky, kde se z něj díky sníženému tlaku mžikově odpaří část rozpouštědla. Vzniklá pára dále odchází přes soustavu odlučovačů kapek (tzv. demisterů (DEM)) do horní části odparky, kde kondenzuje a předává teplo ohřivanému fugátu. Zahuštěný fugát (FUG1) odchází do dalšího stupně odparky a celý proces se opakuje. Konečným produktem je proud koncentrátu o požadované hustotě (KONC) [6].



Obr. 7 Schéma technologie devíti stupňové MSF odparky [6]

Při zkušebních testech experimentální odparky, které probíhaly v rámci studie [6], představovalo pění jeden z hlavních problémů vyvíjené technologie. Intenzivní tvorba pěny v odpařovacích kolonách, která dosahovala úrovně demisterů, způsobovala zanášení kondenzační sekce a znemožnění efektivního odpařování fugátu. Nalezení vhodného řešení, které zredukuje úroveň pěny, je jednou z podmínek reálné funkčnosti MSF odparky.

Pěnění fugátu, které provázelo testy experimentální MSF odparky je zachyceno na obr. 8. Přijatelné úrovně pěny, která nedosahovala demisterů a nezanášela tak kondenzační sekci, bylo dosaženo až po aplikaci řepkového oleje [6].



Obr. 8 Pěnění fugátu během zahušťovacího experimentu v MSF odparce: (1.)–(3.) stupeň odparky [6].

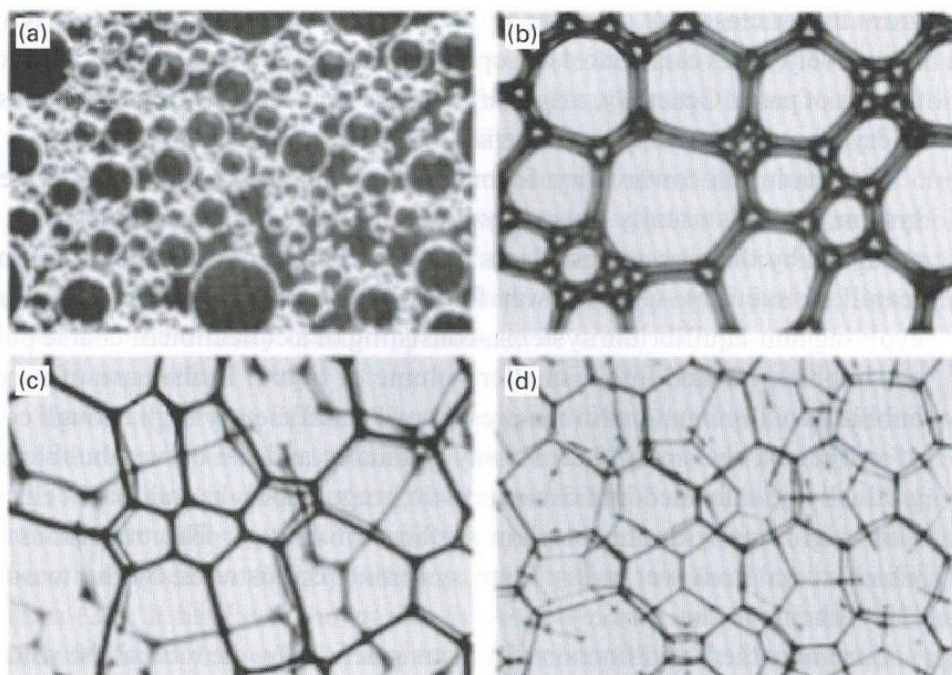
2.3 Faktory a mechanismy ovlivňující pěnění

Kapalné pěny jsou vícefázové systémy tvořené mixem kapaliny a plynu. Pěny mohou obsahovat také pevné částice a nejrůznější chemické látky, které přímo ovlivňují jejich strukturu a vlastnosti [19]. Mohou být vytvářeny přírodně nebo řízeně a mohou být žádoucí či nežádoucí. Tato práce se věnuje redukci nežádoucího pěnění a je tak nutné nejprve uvést principy a mechanismy samotné tvorby pěny. V následující kapitole jsou shrnuty nejdůležitější principy obecné teorie pěnění a teorie vzniku pěny.

2.3.1 Obecná teorie pěnění

Fyzikální vlastnosti pěny obecně závisí na poměru plynné fáze vůči kapalině. Pěny mohou být na základě tohoto poměru rozděleny podle stupňů vlhkosti. Při malých objemech plynů v kapalině zůstávají jednotlivé bubliny oddělené a důsledkem povrchového napětí zaujímají sférický tvar, tedy stav s nejmenším možným povrchem na rozhraní kapalina-plyn. Takováto soustava se označuje jako bublinová kapalina či bublinová pěna a představuje nejvyšší stupeň vlhkosti pěny [19]. Vlhká pěna je definována jako systém, v němž je objem plynu natolik nízký, že ho můžeme označit jako seskupení bublin, které jsou od sebe odděleny tenkým filmem tekutiny [20]. V případě velkých objemů plynu se začíná tekutina mezi jednotlivými bublinami postupně odvodňovat. Tento jev je způsoben vlivem gravitace a kapilárního tlaku zapříčiněným různým zakřivením mezifázového rozhraní. Jednotlivé bubliny již přestávají být

sférické a začínají se chovat spíše jako pevné látky s vysokým modulem pružnosti ve smyku. Systém suché pěny je tedy schopný při napětí ve smyku elasticky odolávat rozsáhlé deformaci, která se rozloží po celé síti jednotlivých bublin [19]. Přejít struktur, jež se utvářejí na pásmu mezi vlhkou a suchou pěnou, je ilustrován na obr. 9. Jednotlivé fáze o různém stupni vlhkosti lze charakterizovat: (a) velmi vlhká, neodvodněná pěna obsahující navzájem se neovlivňující bubliny; (b) vlhká, částečně odvodněná pěna s navzájem se ovlivňujícími bublinami, které způsobují vzájemnou deformaci; (c) další odvodnění a ztenčování mezibublinových lamel, které postupně vytvářejí tzv. Plateauovy hrany (bude vysvětleno později); (d) úplně odvodněná suchá pěna, která se skládá z plynné fáze uzavřené v mnohostěnných buňkách oddělených tenkým filmem tekutiny (<100 nm) [19].

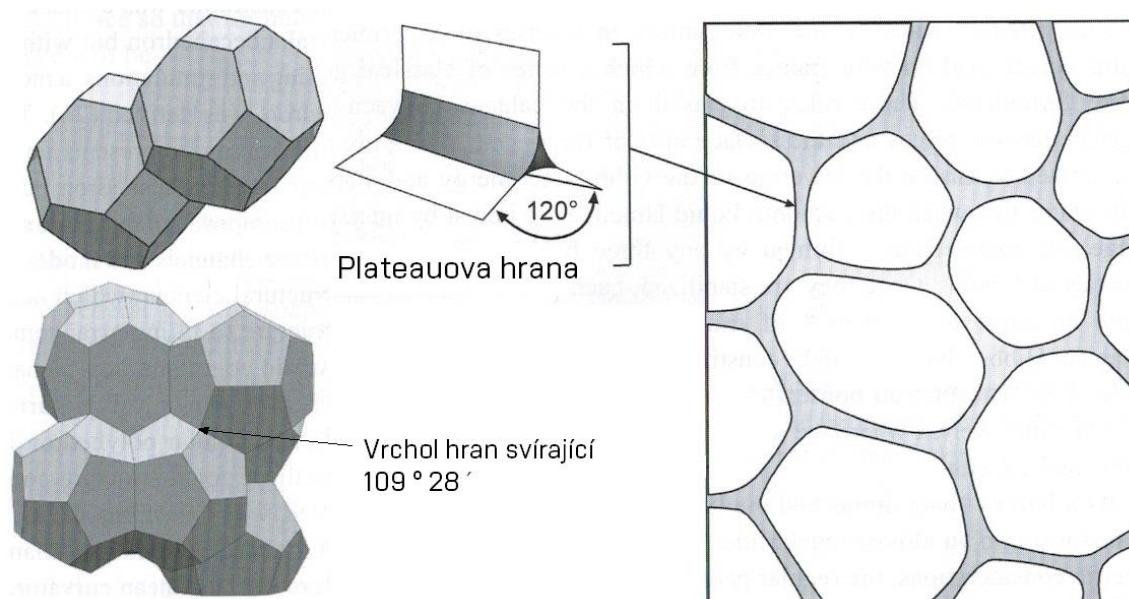


Obr. 9 Schematická 2 D reprezentace pěny o různém stupni vlhkosti: (a) velmi vlhká pěna; (b) vlhká pěna; (c) odvodnění a tvorba Plateauových hran; (d) úplně odvodněná suchá pěna [19].

Obecně tak lze vlhké pěny definovat jako přirozeně se vyvíjející nerovnovážený systém, který je tvořen soustavou hrubě polydisperzních bublin (bubliny mnoha různých velikostí), zabalených v menším objemu tekutiny. V případě čisté vody tyto bubliny obvykle praskají, avšak v přítomnosti dostatečně vysoké koncentrace surfaktantů (např. saponátu) začne docházet k pozvolnému odvodňování pěny. Zakřivený povrch bublin se pak postupně narovná a utváří se nepravidelné mnohostěnné buňky. Téměř rovné kontaktní plochy jsou oddělené tenkým filmem tekutiny. Obecně je stupeň vlhkosti pěny definován podílem objemu kapaliny a celkového objemu pěny, přičemž vlhké vodnaté pěny obvykle obsahují okolo 95 % plynu a 5 % tekutiny. Tekutá fáze se dále skládá z 99 % tekutiny a asi 1 % povrchově aktivních látek neboli surfaktantů [19].

Změna tvaru jednotlivých bublin, která nastává při jejich postupném odvodňování, byla v 18. století popsána sérií experimentů, které provedl belgický fyzik Joseph Plateau. Tyto pokusy vedly k formulaci Plateauových zákonů (*Plateau rules*), jež definují tvorbu mnohostěnných buněk a vznik Plateauových hran (*Plateau borders*). Plateauovy zákony jsou

založeny na rovnováze mezifázového povrchového napětí a velikosti mezifázového povrchu, jež je, důsledkem snižování Gibbsovy volné energie a stability, minimalizován. První pravidlo říká, že pokud se tři plynulé lamely tekutiny propojí, vznikne průsečík v jediném bodě, který je tvořen stěnami třech bublin. Jakmile jsou bubliny stabilizovány, svírají průsečíky jednotlivých stěn přesně 120° . Tyto téměř rovné hranice mezi bublinami jsou definovány jako Plateauovy hrany a tvoří strukturální skladbu odvodněné pěny. Čtyři tyto hrany se vždy setkávají v jednom vrcholu a stejně jako ve vrcholu čtyřstěnu společně svírají vždy $109^\circ 28'$ [19]. Síť Plateauových hran při nízkém podílu tekuté fáze je demonstrována na obr. 10.



Obr. 10 Uspořádání Plateauových hran v odvodněném systému pěny [19].

Struktura pěny v koloně

Jednoduchou demonstraci struktury pěny v závislosti na její výšce a celkovému průběhu pění poskytně pěna vyvolaná uvnitř průhledné kolony. Toho může být docíleno například vhnáním vzduchu do paty kolony naplněné mýdlovým roztokem [19]. Dalším možným způsobem, jak v průhledné koloně vyvolat pění, je snižováním tlaku uvnitř kolony naplněné ohřátým pěnivým médiem, což vede k vyvolání varu. Tento princip byl využit i v případě experimentální činnosti provedené v rámci této práce. Lze tedy předpokládat, že zjištěné strukturální složení a vlastnosti pěny se nebudou zásadně lišit od pěny vytvořené při použití reálné technologie vakuového odpařování.

Při pění v koloně může být pozorována řada rozdílných přechodných struktur, přičemž je patrné, že v horní části kolony je obsažen vysoký podíl plynné frakce, a tedy pěna suchá. Naopak nízký podíl plynu (pěna vlhká) se drží při patě kolony. Odtok přebytečné tekutiny do spodní části kolony je řízen hydrostatickými zákony, které způsobují deformaci jednotlivých bublin. Tlaková diference mezi vnitřním tlakem plynu (p_A) a tlakem (p_B), kterým působí tekutá fáze uspořádá do lamel, je závislá na poloměru zakřivení (r) Plateauovy hrany a povrchovém napětí (σ). Tento vztah je odvozen z Laplace-Youngovi rovnice popisující kapilární tlak [19]:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \quad (1)$$

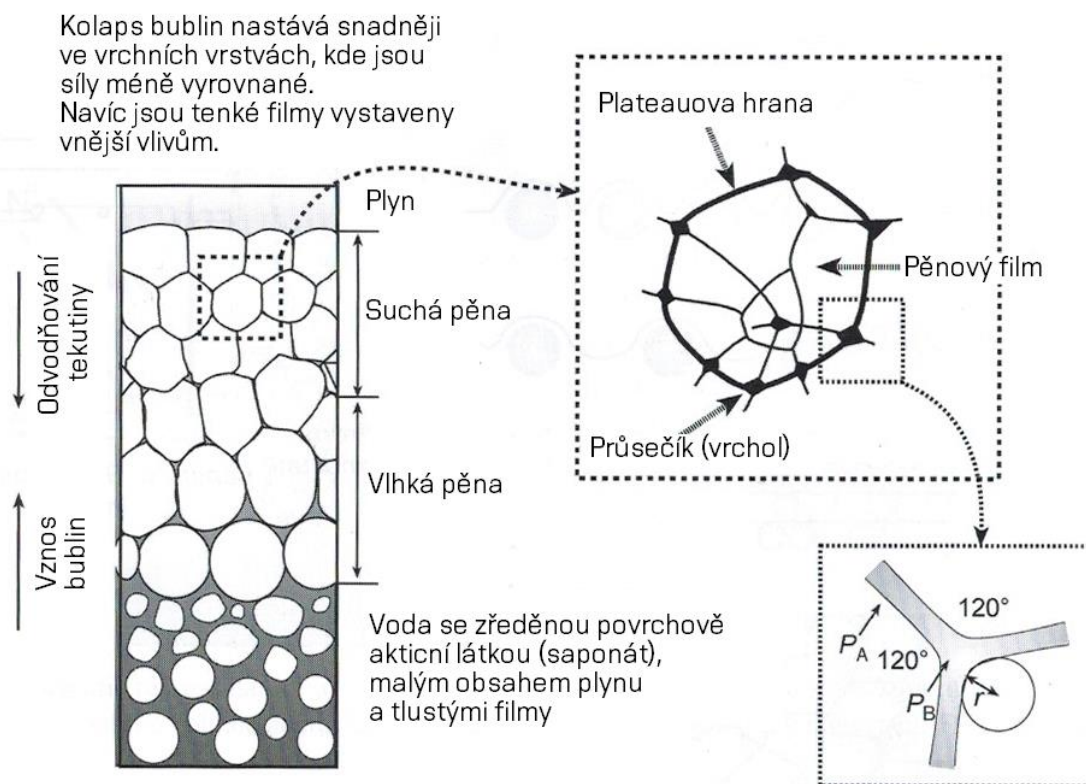
kde σ – povrchové napětí tekutiny [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$];
 r – poloměr zakřivení Plateauovi hrany [m].

Zjednodušený model odvodu tekutiny z jednotlivých lamel popisuje síť, kterou tvoří Plateauovy hrany, přes které tekutina vlivem gravitace stéká z horní části kolony do spodní. V každé části kolony je tak tlaková diference, vyjádřená v předchozí rovnici, vyvažována hydrostatickým tlakem zbylé pěny. Velikost bublin je závislá na výšce, ve které se relativně ke zbytku pěny nachází. Poloměr zakřivení Plateauovi hrany uvnitř kolony, což je parametr přímo ovlivňující velikost bublin a vlhkost pěny, vyjadřuje následující rovnice [19]:

$$r = \frac{2\sigma}{\rho g H_p} \quad (2)$$

kde ρ – hustota kapaliny [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$];
 g – gravitační zrychlení [$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$];
 H_p – výška pěny nad měřenou buňkou [m].

Kompletní struktura pěny v koloně a další vybrané vlastnosti pěny jsou schematicky znázorněny na obr. 11.



Obr. 11 Struktura a vlastnosti pěny v koloně [19].

2.3.1 Povrchově aktivní látky ovlivňující pění

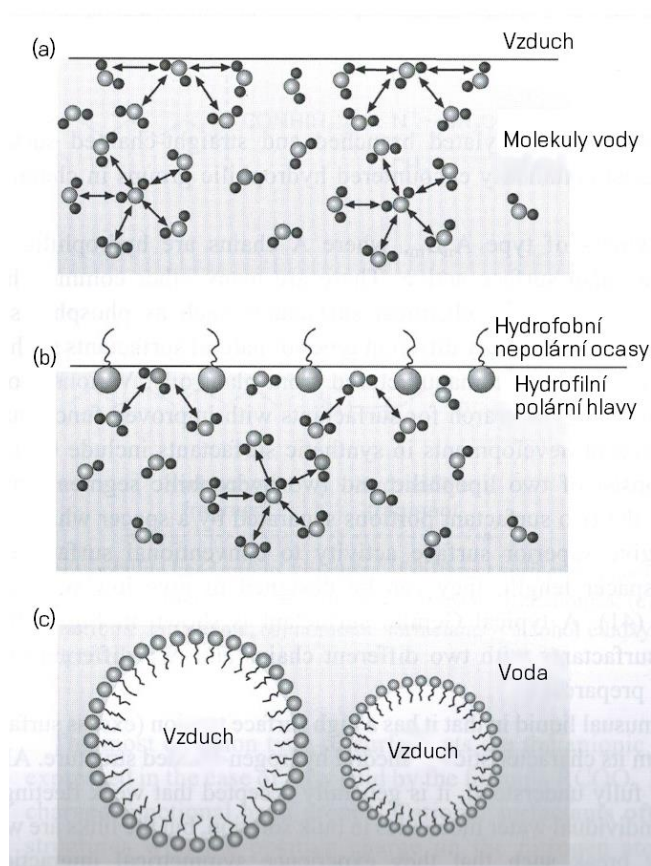
Pění je v zásadě definováno jako komplexní proces, během kterého musí být přítomen povrchově aktivní materiál neboli surfaktant (tenzid, detergent). Přítomnost povrchově aktivních látek v mezifázovém rozhraní kapalina-plyn snižuje povrchové napětí a mezifázovou energii, což umožňuje stabilizaci pěny [19].

Čisté tekutiny o malé viskozitě, jako např. voda, nemohou bez přidání povrchově aktivních látek tvořit vlhké pěny. Případná bublina plynu, která vznikne pod povrchem čisté tekutiny, se po dosažení hladiny a odvodnění kapalinového filmu ihned roztrhne. V případě extrémně čisté vody vydrží takováto bublina pouze několik milisekund. Tohoto principu bývá využíváno při určování čistoty vody. Tento test spočívá v pozorování délky vytrvání uměle vyvolané pěny (např. intenzivním protřepáním ve skleněné nádobě). Přetrvání pěny je známkou přítomnosti povrchově aktivních nečistot, jako např. částice prachu, které dokáží jinak rychlý kolaps bubliny stabilizovat. Určitého stupně stability pěny lze také dosáhnout u lehce znečištěných, vysoce viskózních tekutin, které dokáží udržet tenký mezibublinový film a strukturu pěny díky pomalému odvodňování lamel [19].

Surfaktanty a biosurfaktanty

Jako surfaktanty a biosurfaktanty bývají označovány nejrůznější povrchově aktivní látky, které dokáží snížit povrchové napětí mezi dvěma tekutinami, tekutinou a plynem, nebo tekutinou a pevnou látkou. Skládají se z hydrofobního nepolárního ocasu, který je většinou tvořen dlouhým řetězem uhlovodíku, a hydrofilní hlavy, jež může být složena z nejrůznějších typů polárních skupin. Hydrofobní konce jsou díky svým vodoodpudivým vlastnostem vytlačovány z roztoku, a ulpívají tak na plynné fázi. Hydrofilní hlavy naopak zůstávají navázány na molekulách roztoku [19]. Schéma vyjadřující princip stabilizace jednotlivých bublin pomocí surfaktantů je uvedeno na

obr. 12. Samotný princip funkce surfaktantů, vztažený ke zmiňovanému schématu, je uveden v následujícím odstavci.



Obr. 12 Stabilizace bublin ve vodě pomocí surfaktantů [19].

V části (a) jsou jednotlivé vodní molekuly vzájemně přitahovány kolísáním elektrických sil. Molekuly uvnitř objemu kapaliny jsou přitahovány rovnoměrně v každém směru, zatímco molekuly blíže k hladině jsou zatěžovány nerovnoměrně a výsledná síla tyto molekuly vtahuje dále do většinového objemu kapaliny. To způsobuje vysoké povrchové napětí (povrchovou energii). V části (b) jsou molekuly surfaktantu adsorbovány na rozhraní fází, přičemž nahradí některé molekuly vody, což vede ke snížení povrchového napětí a stabilizaci mezifázového rozhraní. V sekci (c) je již patrná stabilizace jednotlivých bublin elastickým filmem, která nastane při dostatečné koncentraci surfaktantu [19].

Zkoumáním povrchového napětí, s ohledem na koncentraci povrchově aktivních látek, lze stanovit tzv. kritickou koncentraci micel neboli shluků (v angličtině označována jako *critical micelle concentration (CMC)*). Tato hraniční koncentrace představuje takovou koncentraci surfaktantů, při níž se již molekuly shlukují do tzv. micel a začínají orientovat hydrofobní konce ke středu shluku a hydrofilní hlavy směrem k roztoku. Při koncentracích nižších než *CMC* se surfaktanty vyskytují v systému pouze jako monomery, přičemž je jejich účinek na stabilizaci pěny omezený [21].

Jako surfaktanty bývají označovány nejrůznější mastné kyseliny, detergenty zahrnující především čisticí prostředky, dále proteiny i některé pevné látky. Pojem biosurfaktanty představuje látky vyprodukované během metabolické aktivity některých mikroorganismů nacházejících se v kalech např. hydroxylové mastné kyseliny, glykolipidy, proteiny, lipoproteiny, fosfolipidy a polysacharido-lipidové komplexy [21].

2.3.2 Obecná teorie redukce pění

Pění způsobuje problémy napříč širokým spektrem technologických procesů. Příkladem může být zpracování papíru, léčiv, textilií, nátěrů, ropy, ale také proces čištění odpadních vod, anaerobní fermentace a dalších. Navzdory tomu, že jsou pěny termodynamicky nestabilní, mohou za některých podmínek přetrvat značně dlouhou dobu [19]. Z těchto důvodů je prevence tvorby pěny a její potlačení předmětem mnoha studií.

Obecně lze metody redukce pění rozdělit do čtyř velkých skupin – mechanické, fyzikální, biologické a chemické. Principem prvních dvou metod je využití mechanické, tepelné nebo elektrické energie k narušení stability vzniklé nebo vytvářející se pěny [22]. Účinek mechanického rozrušování pěny byl pozorován i na testovaném vzorku fugátu. Pěna vznikající při ohřívání vzorku byla účinně narušována mícháním. Průmyslové využití této metody by však znamenalo rozsáhlou konstrukční úpravu používané odparky [6].

Metody biologické spočívají v redukcí či odstranění metabolických aktivit mikroorganismů, které mohou mít za následek produkci biosurfaktantů [22].

Chemické metody jsou založeny na přimísení nejrůznějších chemických látek, které pění účinky omezují. Vzhledem k velkému množství chemických PP, jejich snadné aplikaci a již prokázaným účinkům, se použití chemické metody jeví jako nejvhodnější. V rámci odborné terminologie mohou být tyto chemikálie rozděleny na tzv. protipěníče (anglicky *antifoamers*) a odpěňovače (anglicky *defoamers*) [19]. Protipěníče jsou definovány jako předem rozptýlená chemikálie nebo materiál v roztoku, zabraňující vzniku pěny. Odpěňovače zase již vzniklou pěnu eliminují, tedy snižují její stabilitu. Je však nutné uvést, že se v dnešní době již toto označení příliš nedodrhuje. Chemické přísady mnohdy pokrývají více protipěnicích faktorů a názvosloví se také liší s ohledem na používané odvětví [19]. V této práci bude využíváno

pojmu protipěnicí přípravek (PP) ve smyslu jakékoliv látky spojené s redukcí pění bez ohledu na příslušný mechanismus.

Řada PP byla testována na pění fermentačních zbytků v rámci studií [6] a [22]. Jako nejúčinnější PP byly v těchto studiích uvedeny přírodní oleje (řepkový a slunečnicový), mastné kyseliny (olejová, kaprylová a deriváty přírodních mastných kyselin), siloxany a estery (tributylfosfát), popř. komerční přípravky na bázi těchto vyjmenovaných látek.

2.4 Pění spojené se zpracováním kalů

Pění FZ je složitá a komplexní problematika, jejíž principy a zákonitosti nebyly doposud uspokojivě prozkoumány. V rámci této kapitoly byla provedena rešerše mapující procesy, které se pění FZ v mnoha ohledech podobají a nabízejí hlubší poznání v oblasti mechanismů a příčin tvorby pěny, její následné stabilizace či samotné redukce. Na základě zjištěných poznatků bude diskutována souvislost s pěním FZ a fugátu.

2.4.1 Čištění odpadních vod

Mezi relativně dobře prozkoumané případy pění lze zařadit proces čištění odpadních vod, jehož příčinám se věnuje řada studií již několik desítek let [21].

Při procesu čištění odpadních vod se uplatňuje jako jeden z čistících stupňů biologické čištění, jehož základem je tzv. aktivovaný kal (obr. 13). V rámci tohoto procesu dochází k rozkladu organických látek za pomoci aerobních mikroorganismů a dostatečného přísunu kyslíku (provzdušňováním kalu), což vede k odstranění značného množství organického znečištění ve vodě [23].



Obr. 13 Biologický stupeň čištění odpadních vod – aktivovaný kal [24].

Pění aktivovaného kalu je spojováno s přítomností surfaktantů, biosurfaktantů a dvou skupin bakterií tvořících řetězce (filamenty) – *Gordonia* a *Microthrix parvicella* [21]. Obě tyto skupiny bakterií obsahují ve svých buněčných stěnách mykolové mastné kyseliny, které zapříčiňují výraznou vodoodpudivost [25]. Zároveň tyto bakterie ulpívají na bublinách plynu stoupajících k hladině. Zvyšují tak povrchovou aktivitu, což podporuje nežádoucí utváření stabilní pěny [26]. Z dizertační práce [27] vyplývá, že tyto hydrofobní bakterie mohou podporovat pouze stabilizaci již vytvořené pěny. V další studii [28] je experimentálně

dokázáno, že tvorba pěny není závislá na samotných bakteriích, nýbrž na biosurfaktantech produkovaných bakteriemi během jejich exponenciální fáze růstu. Studie také potvrzuje podíl některých kmenů na stabilizaci pěny. Ta je nejspíše způsobena redukcí odváděné kapaliny z lamel mezi jednotlivými bublinami [28].

Při čištění odpadních vod je zpracováván kal, který obsahuje velké množství detergentů. Ty zůstávají v odpadních vodách jako pozůstatky domácích a industriálních aplikací, především po použití nejrůznějších čistících prostředků. Nejvýznamnější a nejčastější skupinou detergentů jsou *lineární alkylbenzenové sulfonáty (LAS)*. Tyto detergenty jsou snadno rozložitelné za aerobních podmínek, takže při biologickém stupni čištění bývají odstraněny [21]. Je však nutné upozornit, že tyto detergenty mohou být obsaženy i v původním substrátu, který vstupuje do fermentoru. Při anaerobních podmínkách, jaké fermentace představuje, však dojde k rozložení pouhých 7 % detergentů LAS [29]. FZ pocházející ze substrátů, které tyto detergenty obsahují, tak mohou být k pění náchylnější.

Mikrobiální pěna, která se vytváří na povrchu aktivovaného kalu, je viskózní, hnědě zbarvená vrstva s obsahem plynu větším než 95 %. Produkuje se následkem intenzivního mísení a aerace za přítomnosti řady surfaktantů [30] [31]. Je považována za třífázový systém složený z bubliny plynu, tekutiny (v tomto případě odpadní vody obsahující povrchově aktivní látky) a pevných částic (hydrofobní bakterie) [32]. Vzhledem k velkému množství nejrůznějších povrchově aktivních látek, které mohou být obsaženy v odpadní vodě, se jedná o komplexní a do detailu těžko popsateľný systém.

2.4.2 Anaerobní fermentace

Další proces, který se potýká s pění a je přímo spojen s produkcí FZ, představuje anaerobní fermentace, která probíhá ve fermentačních nádržích BPS. Při provozu BPS je odstranění nežádoucího pění klíčovým požadavkem pro udržitelnost a ekonomiku procesu. V rámci mnoha studií tak byla prozkoumána řada faktorů, které mohou pění ovlivňovat. Pěna vznikající při anaerobní fermentaci je označována opět jako třífázový systém tekutiny, plynu a pevných částic za přítomnosti povrchově aktivních látek. Plynná fáze pěny je v tomto případě tvořena bioplynem [33].

Povrchově aktivní látky

Velké množství látek vyskytujících se při anaerobní fermentaci lze označit jako povrchově aktivní. Konečný dopad těchto látek na pění bude silně záviset na vlastnostech každé jednotlivé složky a jejich vzájemných interakcích.

Řada surfaktantů a biosurfaktantů, jako některé mastné kyseliny, detergenty, proteiny a produkty metabolické aktivity nejrůznějších mikroorganismů, jsou hojně obsaženy ve vstupním substrátu a přetrvávají i při následném fermentačním procesu. Tyto látky se dále při anaerobní fermentaci štěpí na menší a jednodušší složky, což může v některých případech vést k redukci pění potenciálu. Dostupné zdroje literatury uvádí pění efekt proteinů, zvýšené koncentrace kyseliny olejové a produkce biosurfaktantů [21].

Proteiny projevují svoji nejnižší rozpustnost a nejvyšší pění potenciál při izoelektrickém bodě. Ten představuje stav, kdy je volný náboj molekuly nulový [34]. Izoelektrický bod je dosažen při určité hodnotě **pH** okolního roztoku. V tomto ohledu lze tedy předpokládat, že pH sledované látky bude mít vliv i na aktivitu proteinů a pění. Interakce jednoho typu

proteinů s dalšími proteiny či jinými složkami může taktéž ovlivnit jejich vliv na pění. Pozorovány byly dokonce elektrostatické interakce mezi proteinem *BSA* (*bovine serum albumen*) a *protaminem*, které vedou k zachycení kapaliny mezi molekulovou dvojvrstvou, což vede k omezení rychlosti odvodňování mezibublinových lamel a zvýšení stability pěny [35]. Dosud však nebylo prokázáno, zda má z hlediska obsahu proteinů klíčový vliv pouze schopnost daného proteinu redukovat povrchové napětí, nebo existuje i jiná vlastnost způsobující jejich vliv na pění [21].

Mastné kyseliny jsou skupinou organických kyselin lišících se délkou řetězce. Jsou rozpustné ve vodě i v kalcích. Mezi nejčastější mastné kyseliny obsažené ve fermentačních nádržích patří kyselina mravenčí, octová, propionová, máselná, valerová, isovalerová a kapronová. Obsah těchto kyselin se při fermentaci pohybuje v rozmezích 50–300 mg l⁻¹. Z toho tvoří asi 85 % kyselina octová [36]. Akumulace kyseliny octové byla v literatuře identifikována jako možná příčina pění, avšak žádné experimentální důkazy, které by jasně potvrdily toto tvrzení, nebyly doposud prezentovány [21]. Teorie spojená se závislostí kyseliny olejové na pění je odvozena od skutečnosti, že jedinými bakteriemi, které rozkládají kyselinu olejovou jsou bakterie metanogenní. Ty se vyznačují poměrně pomalým časem reprodukce (asi 3 dny při 35 °C [36]), což vede ke kolísání množství těchto bakterií a následnému zvýšení koncentrace kyseliny olejové. Přebytečná kyselina, která není rozkládána těmito bakteriemi, pak snižuje celkové pH v nádržích a utlumuje proces fermentace [21].

Informace v literatuře týkající se biosurfaktantů, jako jsou glykolipidy, lipoproteiny, fosfolipidy, polysacharido-lipidové komplexy a jejich vlivu na pění jsou omezené. Široká diverzita mikrobiální populace ve fermentorech může naznačovat, že produkce nejružnějších biosurfaktantů bude značná. Nicméně biosurfaktanty jsou ve fermentačních nádržích přítomné i za podmínek nevykazujících známky pění a není jasné, zda musí zvýšená aktivita mikroorganismů nutně vést k vyšší produkci biosurfaktantů způsobujících pění. Vliv biosurfaktantů na pění bude v neposlední řadě záviset na daném typu a koncentraci každého z nich [21].

Mikroorganismy tvořící filameny

Různé studie přisuzují pění při anaerobní fermentaci, stejně jako v případě aktivovaného kalu, bakteriím *Gordonia* a *Microthrix parvicella*. Tyto mikroorganismy, shlukující se do různě dlouhých řetězců, mohou být obsaženy v kapalně frakci nebo ulpívají na pevných částicích kalu. Přestože jsou to primárně aerobní organismy, je dokázáno, že mohou přežívat i za anaerobních podmínek. Jejich hydrofobní povaha potom vede k ulpívání na rozhraní fázi tekutina-plyn a filameny tak zůstávají přichycené na bublinách bioplynu. Akumulace mikroorganismů na mezifázovém rozhraní společně s produkcí biosurfaktantů může vést ke snižování povrchového napětí a podpoře pění [21]. V rámci studie mapující obsah bakterií *Gordonia* a *Microthrix parvicella* bylo zjištěno, že při fermentaci v mezofilních a termofilních fermentorech je po 10–20 dnech rozloženo téměř 98 % bakterií, což vede ke zvýšení koncentrace koloidních hydrofobních složek. Ty mohou nadále přispívat ke zvyšování pěnívého potenciálu [37].

Teplota

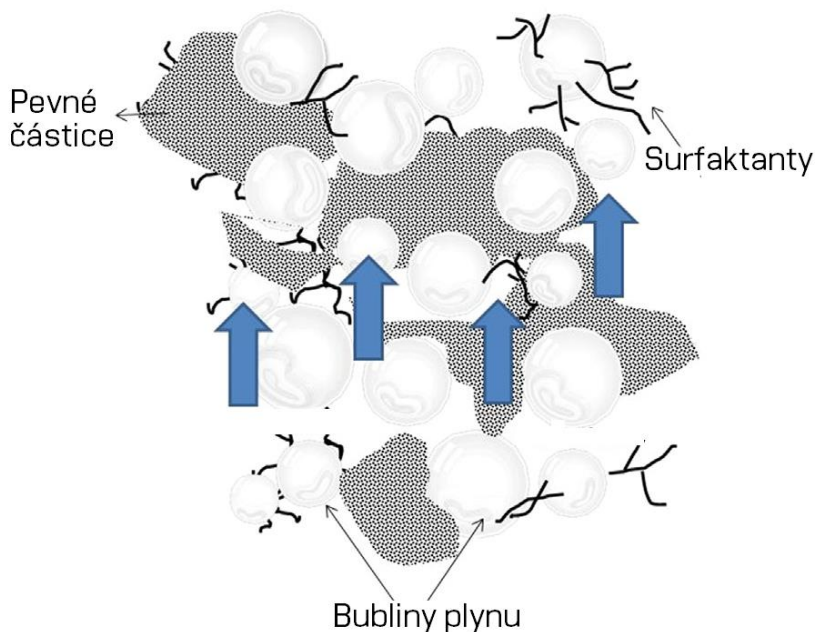
V některých provozech bylo vysledováno, že je fermentace při mezofilních podmínkách více náchylná k pění než při termofilních podmínkách. To může být přisouzeno závislosti povrchového napětí a viskozity kalu na teplotě [21]. Je známo, že u běžných tekutin povrchové napětí lineárně klesá se vzrůstající teplotou [38], což by v případě termofilního reaktoru znamenalo pokles povrchového napětí vlivem zvýšené teploty oproti reaktoru mezofilnímu. To by čistě z hlediska povrchového napětí znamenalo potenciální nárůst náchylnosti k pění. Změna viskozity však příčinou být může. Viskozita s rostoucí teplotou klesá [39], může tedy přispívat k většímu odvodňování pěny a snížení její stability v případě termofilního reaktoru.

2.4.3 Pění fermentačních zbytků

Pěna spojená se zpracováním FZ (digestátu, fugátu, separátu) se jeví jako velice složitý a obtížně popsatelný systém. Lze ji jednoznačně označit jako třífázový systém složený z tekutiny, plynu a pevných látek, za přítomnosti látek povrchově aktivních. Primárním spouštěčem pění je vždy nukleace bubliny plynu uvnitř objemu tekutiny, přičemž celý proces významně ovlivňují povrchové vlastnosti jednotlivých komponent pěny [33]. Nukleace plynové bubliny může probíhat v případě digestátu a jeho produktů samovolně důsledkem dozrívajících procesů fermentace a aktivity anaerobních bakterií, jejichž produktem je vznik bioplynu. V případě odpařování je proces nukleace umocněn, což vede ke značnému zvýšení obsahu plynu v tekuté fázi a intenzivnějšímu pění.

Vliv pevných částic na strukturu a mechanismus pění

V třífázovém systému pěny obecně platí, že pevné částice, které při zvýšené koncentraci v systému flokulují (shlukují se), stabilizují vniklou pěnu ulpíváním na mezifázovém rozhraní [33]. Systém tak nemusí být nutně stabilizován surfaktanty. Pěnovost se u třífázové pěny obecně zvyšuje se zvyšujícím se obsahem sušiny do asi 38 % hm. Nad touto koncentrací se již částice shlukují do velkých celků, které dokáží hůře ulpívat na rozhraní bublin a snadněji vlivem gravitace rozrušují pěnu [40]. S určitostí nemůže být konstatováno, zda je tato hranice obsahu sušiny aplikovatelná na všechny typy pevných částí a FZ, jejichž obsah sušiny bývá do 15 % hm. Obecně však bylo dokázáno, že náchylnost k pění třífázových systémů je přímo úměrná obsahu pevných částic a nepřímo úměrná jejich velikosti [41]. Obr. 14 prezentuje schematickou strukturu obecné třífázové pěny, ve které jsou pevné částice přibližně stejně velké, jako jednotlivé bubliny. Z obr. 15 je však patrné, že tento stav, kdy jsou vzniklé bubliny stabilizovány pevnými částicemi, bude odpovídat pění vytvořené pouze ve spodních vrstvách. Se zvyšujícím se sloupcem pěny nastává výrazné zvětšování bublin a zvýšené odvodňování mezibublinových lamel, což vede k vytvoření Plateauových hran a deformaci bublin. Není tedy jasné, zda bude pění fugátu takto záviset na velikosti a množství pevných částic. Vliv velikosti pevných částic na výsledné pění bude, s využitím flokulantů, experimentálně otestován.



Obr. 14 Schéma obecné třífázové pěny stabilizované pevnými částicemi [33].



Obr. 15 Struktura pěny fugátu v experimentální koloně.

Vznik a nukleace bublin

Při třífázovém pění, mohou nastávat dva různé způsoby vzniku jednotlivých bublin a následného pění [33]:

1. Konvenční pění.

Vzniká u třífázové pěny, kterou stabilizují povrchově aktivní látky. Rozpustný oxid uhličitý spolu s méně rozpustným metanem, jež v digestátu vznikají vlivem doznívající produkce bioplynu, difundují do bublin, nebo se zachytávají na pevné částice. Tento typ pění vyžaduje vysokou koncentraci surfaktantů a v počátku vytváří menší bubliny, které jsou oválné a navzájem separované [33].

2. Prudká expanze.

Takto vzniklé bubliny jsou vytvářeny důsledkem snížení tlaku na hodnotu tlaku nasycených par a následného varu. To vede k odpařování kapalně fáze v celém objemu a samovolné tvorbě bublin, přičemž pevné částice mohou během tohoto procesu působit jako místo nukleace. U konvenčního způsobu tvorby pěny je neodmyslitelným krokem pění stabilizace bublin povrchově aktivními látkami, což vede k vytvoření více stabilní pěny. Během prudké expanze nemusí stabilizace surfaktanty proběhnout a k pění vede samotná zádrž odpařeného plynu v jednotlivých bublinách stoupajících k hladině. To má za následek vznik méně stabilní pěny. Při tomto pění dojde k rapidnímu zvětšení objemu, což může být podpořeno i uvolněním plynů jinak rozpuštěných v kapalně fázi [33].

Vznik bublin nastávající po uvolnění plynu z kapalně fáze je jev, který nemůže být nijakým způsobem kontrolován a je možné, že bude s doznívající fermentační činností digestátu redukován. Samotné vyloučení plynně oxidu uhličitěho či metanu, a na něj

navázaná tvorba bublin, však bude do určité míry záviset na tlaku, pH a dalších vlastnostech ovlivňujících toto uvolňování [33].

Vliv pH na rozpustnost CO₂

Plynnou fází uvnitř pěny při anaerobní fermentaci tvoří z velké části metan a lépe rozpustný oxid uhličitý. Vzhledem k nízké rozpustnosti metanu se většinou ihned vyloučí (v plynné formě) a uvolní z FZ pryč, zatímco CO₂ může být i rozpuštěný v kapalně fázi. Oxid uhličitý tak bude pravděpodobně ovlivňovat nukleaci jednotlivých bublin při prudkém nárůstu objemu a pění [33].

Bublina plynu se z kapalně fáze uvolní, jestliže koncentrace tohoto rozpuštěného plynu dosáhne bodu nasycení. Při tomto stavu již nemůže existovat v rozpuštěném stavu uvnitř roztoku a iniciuje nukleaci bubliny. V systému tak zůstává množství rozpuštěného oxidu uhličitého v rovnováze s množstvím CO₂ uvolněného ve formě plynu. Tento vztah popisuje Henryho zákon [42]:

$$p_{CO_2} = K \cdot x_{CO_2} \quad (3)$$

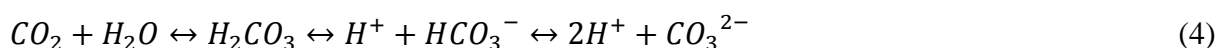
kde p_{CO_2} – parciální tlak CO₂ v plynně fázi [Pa];

K – Henryho konstanta [Pa];

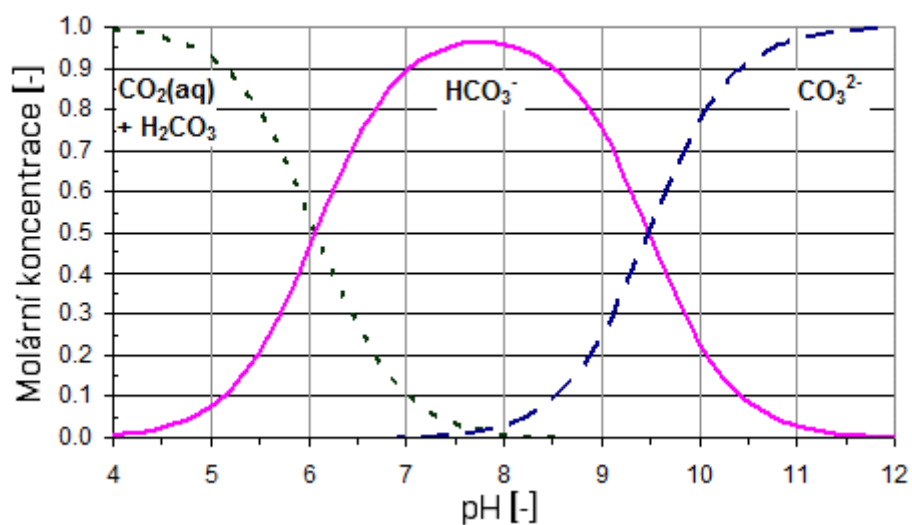
x_{CO_2} – molová koncentrace x_{CO_2} v roztoku [-].

Rozpustnost CO₂ také závisí na teplotě. Čím nižší je teplota roztoku, tím je rozpustnost oxidu uhličitého vyšší [33]. To znamená, že při zvyšování teploty (např. při odpařování) se bude snížením rozpustnosti CO₂ uvolňovat CO₂ ve formě plynu, což povede k nukleaci bublin a možnému zvýšení pění.

Hodnota pH silně souvisí s formou, v jaké se budou různé druhy sloučenin a iontů uhlíku v roztoku nacházet. Rozpuštěný CO₂ reaguje s vodou za vzniku H₂CO₃ (kyseliny uhličité). H₂CO₃ se může dále štěpit odloučením kationtu vodíku H⁺ na HCO₃⁻ (hydrogenuhličitan) nebo CO₃²⁻ (uhličitan), jak je patrné z následující rovnice [3]:



Důsledkem odštěpení kationtu vodíku je snížení hodnoty pH celého roztoku. Hodnota pH je tedy přímo závislá na koncentraci jednotlivých částic v roztoku, jak ukazuje obr. 16. Z obrázku je patrné, že při pH v rozmezí 7–9, což je běžná hodnota pH digestátu, se drtivá většina rozpuštěného CO₂ nachází v daném roztoku ve formě hydrogenuhličitanu. Při případném snížení pH lze tedy předpokládat, že hydrogenuhličitanové ionty budou reagovat s kationty vodíku za vytvoření kyseliny uhličité a oxidu uhličitého, což povede k větší koncentraci CO₂ v roztoku. Ten se podle Henryho zákona při zachování stejné rozpustnosti musí uvolnit jako plyn, čímž vytvoří bubliny oxidu uhličitého, které způsobí další pění.



Obr. 16 Graf znázorňující rozložení uhličitých látek v závislosti na pH roztoku (stanoveno pro bazénovou vodu při teplotě 25 °C a salinitě 5000 ppm) [43].

Celková hodnota pH v digestátu je řízena působením řady dalších sloučenin a jejich iontů, jako jsou amoniak (NH_3) a kyselina octová (CH_3COOH).

3 PLÁNOVÁNÍ A TECHNICKÁ PŘÍPRAVA EXPERIMENTU

Nosnou částí této práce je experimentální činnost, jejíž kvalita a přínosnost výrazně závisí na přípravě a plánování experimentů. Podstatná fáze přípravy spočívala v podrobném teoretickém rozboru a umožnila dostatečně poznat a získat kvalitní teoretický základ zkoumané problematiky. Poznatky získané při této fázi přípravy byly již popsány v předešlé kapitole. Tato kapitola se věnuje konkrétní technické přípravě experimentu a teorii plánovaného experimentu (DoE).

3.1 Popis a stavba experimentálního zařízení

Pro účely experimentální činnosti byla sestavena zkušební aparatura (obr. 17). Zařízení svojí funkcí simuluje vakuovou odparku.

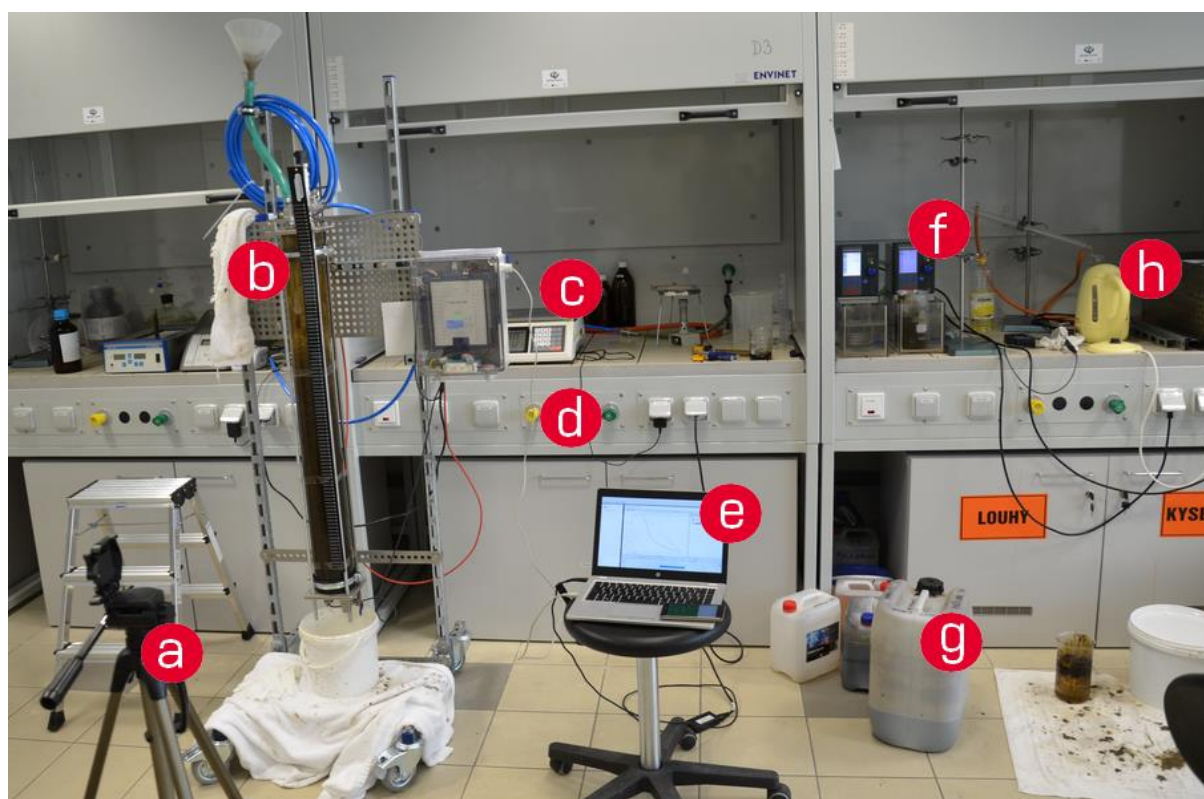
Nosnou část konstrukce tvoří konzola sestavená z modulárních profilů. Plastový průhledný válec ($L=1000$ mm, $d_{in}=100$ mm) je ke konzole připevněn pomocí dvou objímek. Válec je z každé strany utěsněn na míru zhotovenou ocelovou přírubou s drážkou a gumovým těsněním. Na přírubách jsou navařeny závitové trubky, které umožňují montáž měřicí techniky, ventilů a dalších armatur.

Obr. 17 Sestavená zkušební aparatura: (a) příruba s teplotním čidlem Sensit PT1000, snímačem tlaku BD Sensors, kulovým ventilem a nálevkou, kulovým ventilem a odtahovým potrubím; (b) měřicí karta DELPHIN Expert Key 100L; (c) délková stupnice; (d) průhledný válec; (e) vodní vývěva; (f) příruba s teplotním čidlem Sensit PT1000 a výpustným kulovým ventilem.

33

Na horní přírubě je umístěno teplotní čidlo (PT1000, Sensit, TR 080A-50), snímač tlaku (BD Sensors, DMP 331, rozsah -1 až 0 barg), kulový ventil s hadicí a nálevkou a kulový ventil s odtahovým potrubím. Toto potrubí se dále dělí na dvě větve a ústí ve vodních vývěvách. Na dolní přírubě je uloženo teplotní čidlo (PT1000, Sensit, TR 080A-50) a vypouštěcí kulový ventil. Veškeré elektronické měřicí prvky jsou zapojeny do měřicí karty DELPHIN Expert Key 100L. Na plastovém válci je umístěna délková stupnice o celkové délce 1 m. Jednotlivé dílky jsou od sebe vzdáleny 1 cm při celkovém počtu 100 dílků. Toto měřidlo umožňovalo odečítat výšku pěny s odchylkou 0,5 cm.

Rozložení jednotlivých zařízení a pomůcek při měření ve zkušební laboratoři ukazuje obr. 18.



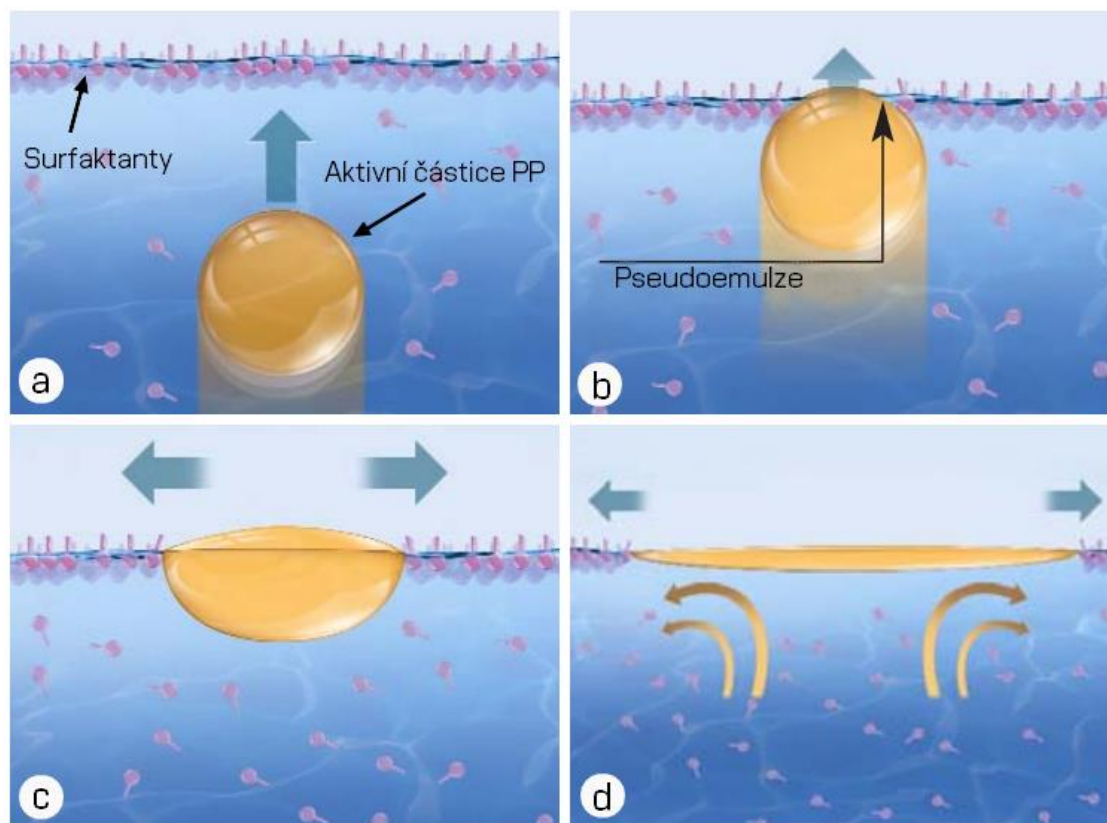
Obr. 18 Rozložení zkušební laboratoře: (a) stativ s kamerou; (b) experimentální aparatura; (c) laboratorní váhy TSCALE s přesností 0,2 g; (d) spuštění vodní vývěvy; (e) počítač napojený na měřicí kartu DELPHIN Expert Key 100L; (f) vodní ohřívací lázně s termostatem HUBER; (g) kanystr s fugátem; (h) rychlovarná konvice.

3.2 Popis vybraných protipěnicích přípravků

Protipěnicí přípravky (PP) jsou obecně látky, které dokáží svojí funkcí redukovat pění. Mezi hlavní prekvizity, které určují protipěnicí potenciál může být zařazeno [44]:

- Nerozpustnost v systému, který má být odpěněn.
- Nízké povrchové napětí.
- Schopnost odvodňovat vodní lamely.
- Schopnost proniknout na surfaktanty stabilizované rozhraní fází a penetrovat tzv. pseudoemulzní film.
- Schopnost rozdělit micely surfaktantu a destabilizovat lamelu pěny.

Klíčovým mechanismem PP je rozrušování, surfaktanty stabilizovaného, fázového rozhraní. Tento mechanismus je řízen především rozdíly mezi povrchovým napětím na rozhraních kapalina/plyn, PP/kapalina a PP/plyn [44]. Proces penetrace a šíření aktivní částice PP je znázorněn na obr. 19, přičemž jednotlivé fáze mohou být popsány jako: (a) vytlačení aktivní částice PP na rozhraní kapalina-plyn; (b) penetrace pseudoemulzního filmu; (c) šíření a destabilizace lamely pěny; (d) rozrušení a kolaps bubliny.



Obr. 19 Penetrace a šíření aktivní částice PP: (a) vytlačení aktivní částice PP na rozhraní kapalina-plyn; (b) penetrace pseudoemulzního filmu; (c) šíření a destabilizace lamely pěny; (d) rozrušení a kolaps bubliny [44].

Na základě provedené rešerše byly pro plánovaný experiment vybrány tři přípravky (viz obr. 20), jejichž cena je uvedena v tab. 3.:

- **Řepkový olej.**

Kvality řepkového oleje v oblasti redukce pění při zpracování FZ byly prokázány u provedených studií [6] [22]. Mezi hlavní výhody tohoto typu PP patří především nízká cena a široká dostupnost. Jedná se o přírodní látku, což je vzhledem k použití upravených FZ nespornou výhodou.

- **Silikonový odpěňovač Erbslöh Schaum-ex.**

Je komerční PP na bázi siloxanů, který je využíván při eliminaci nežádoucího pění zejména v ovocných, obilných, bramborových a kvasničných kvasech. Tento přípravek je určen k použití v potravinářství a garantuje neškodnost vůči zdraví a životnímu prostředí. Přípravek tak může být ve FZ ponechán a nebrání využití fugátu jako hnojiva [45]. Jedná se o viskózní emulzi mléčné barvy. Přípravek je zároveň ze všech

testovaných látek nejdražší. Na trhu existuje celá řada komerčně produkováných PP na bázi siloxanů (Lukosan, Lukosiol, Struktol atd.), lišících se cenou, ale i určením použití. Erbslöh Schaum-ex byl předmětem studie [6], ve které vykazoval za danou cenu nejlepší protipěnicí účinky.

- **Kyselina olejová 70 %.**

Jedná se o mono-nenasycenou mastnou kyselinu s chemickým vzorcem $C_{17}H_{33}COOH$. V přírodě se tato látka nejčastěji vyskytuje v olivovém, řepkovém, slunečnicovém oleji, v rybím nebo mléčném tuku. Kyselina olejová by tak neměla být pro vnější prostředí toxická [46], což umožňuje její použití při úpravě FZ. Protipěnicí účinky kyseliny olejové byly zaznamenány ve studii [22]. Studie [6] naopak tyto účinky nepotvrdila.



Obr. 20 Vybrané PP: (a) řepkový olej, (b) kyselina olejová 70 %, (c) Erbslöh Schaum-ex.

Název PP	Zkratka PP	Prodejce	Maloobchodní cena za 1 kg [Kč]
Řepkový olej (clever)	ŘO	Billa ČR	25,5
Kyselina olejová 70 %	KO	Merci, s.r.o..	293,0
Erbslöh Schaum-ex	ES	Proneco, s.r.o	486,0

Tab. 3 Základní nákupní údaje o testovaných PP [6].

K otestování vlivu velikosti pevných částic na pění FZ byly vybrány některé dostupné POF. Jedná se o syntetické látky, které jsou používány jako vločkovací činidla. Jsou schopné shlukovat nejmenší suspendované a koloidní částice do větších shluků (vloček). Tohoto mechanismu bývá využíváno především pro zvýšení účinnosti nejrůznějších separačních metod (sedimentace, flotace, filtrace atd.). Výhodou syntetických POF je široká variabilita jejich použití, které je docíleno rozdílným složením jednotlivých typů POF. Ty lze rozlišovat podle druhu a síly iontového náboje, molekulové hmotnosti a stupně polymerizace. Jednotlivé kombinace těchto vlastností mají zásadní vliv na účinky flokulantu pro daný roztok [47].

Z výsledků studie [48], která testovala účinky POF na digestátu, je patrné, že pro správnou funkci flokulantu bude klíčový jeho kationaktivní charakter. Vzhledem k dostupnosti daných přípravků byly k experimentům využity dva kationaktivní POF od výrobce Kemira. Konkrétně se jednalo o přípravky zachycené na obr. 21 nesoucí označení Superfloc C448 a Superfloc C496.



Obr. 21 Testované POF Kemira.

3.3 Popis použité odpadní vody

Jako vzorek pro prováděná experimentální měření byl použit fugát (obr. 22) z BPS Bořetice. Tento fugát byl dodán v IBC kontejneru o objemu 1 m³. Z kontejneru byl dále odebrán menší homogenní vzorek o objemu 25 l, který už byl využíván pro další úpravy a měření.



Obr. 22 Testovaný vzorek fugátu.

Obsah sušiny byl odbornou laboratoří stanoven na 8,5 %, což potvrzuje i zkouška stanovení obsahu sušiny provedená v rámci této práce. Tuto hodnotu lze pro fugát po mechanické separaci považovat za poměrně vysokou. Odběr fugátu proběhl 12. 2. 2018.

Kompletní protokol o laboratorní zkoušce provedený odbornou laboratoří je v příloze č. 1. Složení vstupního substrátu, ze kterého pochází měřený vzorek, je uvedeno v tab. 4.

Vstupní surovina	Podíl [hm. %]
Kukuřičná siláž	57
Vepřová kejda	23
Drůbeží podestýlka	11
Cukrovarnické řízky	5
Kukuřičný šrot	4

Tab. 4 Složení vstupního substrátu pro měřený vzorek.

3.3.1 Stanovení obsahu sušiny

Stanovení obsahu sušiny testovaného fugátu bylo provedeno dle normy ČSN EN 12880 [49]. Zkouška spočívá ve vysušení vzorku do konstantní hmotnosti při teplotě $105\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$. Z úbytku hmotnosti po vysušení, který představuje podíl vody ve vzorku, byly vypočteny obsah sušiny w_{dr} a obsah vody w_w .

K provedení zkoušky byly použity tyto přístroje a pomůcky:

- Sušárna VENTICELL řízená termostatem, s nucenou cirkulací vzduchu, udržující teplotu $105\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$.
- Exsikátor obsahující vysoušedlo – silikagel.
- Analytické váhy Denver instrument SI-234 měřící s přesností na desetiny miligramů.
- Žihací porcelánová miska.
- Nerezové kleště.

Prázdné a označené misky byly nejprve vysušeny v sušárně po dobu 30 minut. Vysušené misky byly následně zchlazeny v exsikátoru a jednotlivě zváženy (m_a). Do každé misky byl přidán vzorek fugátu v takovém množství, aby výsledek sušiny odpovídal nejméně 0,5 g (jak určuje norma). Zároveň bylo množství zvoleno tak, aby při procesu vysoušení spojeném s možným pěněním fugátu, vzorek nevypěnil z misky. Toto množství odpovídalo 20–22 g. Misky se vzorkem byly zváženy (m_b) a následně sušeny při teplotě 105 °C celkem 8 hodin, což je dle praktických zkušeností dostatečně dlouhá doba pro úplné vysušení fugátu. Vysušené vzorky byly následně opět zchlazeny v exsikátoru a zváženy (m_c). Aby nedošlo ke kontaminaci vzorku a navázání vlhkosti, byla manipulace s miskami prováděna pomocí kleští.

Obsah sušiny w_{dr} a obsah vody w_w ve vzorku byl vypočten dle následujících vzorců:

$$w_{dr} = \frac{m_c - m_a}{m_b - m_a} \cdot 100 \quad (5)$$

$$w_w = 100 - w_{dr} \quad (6)$$

kde w_{dr} – obsah sušiny ve vzorku [% hm.];

w_w – obsah vody ve vzorku [% hm.];

m_a – hmotnost prázdné misky [g];

m_b – hmotnost misky s navázkou vzorku [g];

m_c – hmotnost misky s vysušeným vzorkem [g].

Naměřené a vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tab. 5. Zkouška stanovení obsahu sušiny byla provedena na 3 vzorcích. Výsledná hodnota obsahu sušiny $w_{dr} = 8,44$ hm. % a obsahu vody $w_w = 91,56$ hm. % byla stanovena jako aritmetický průměr těchto 3 měření. Relativně široký interval spolehlivosti lze přisoudit určité nehomogenitě fugátu a jeho schopnosti sedimentovat. Odběr fugátu probíhal nejprve z promíchaného barelu do menšího odměrného válce. Jednotlivé navážky byly následně nality, po dodatečném promíchání tyčinkou, již z odměrného válce.

Číslo misky	Hmotnost misky m_a [g]	Hmotnost misky se vzorkem m_b [g]	Hmotnost misky se sušinou m_c [g]	Obsah sušiny w_{dr} [hm. %]	Obsah vody w_w [hm. %]
19	30,2991	50,7769	32,0860	8,73	91,27
27	30,5409	52,5292	32,3706	8,32	91,68
4	30,6084	51,4534	32,3359	8,29	91,71
Výsledný průměr				8,44	91,56
Směrodatná odchylka				0,20	
Interval spolehlivosti				0,23	

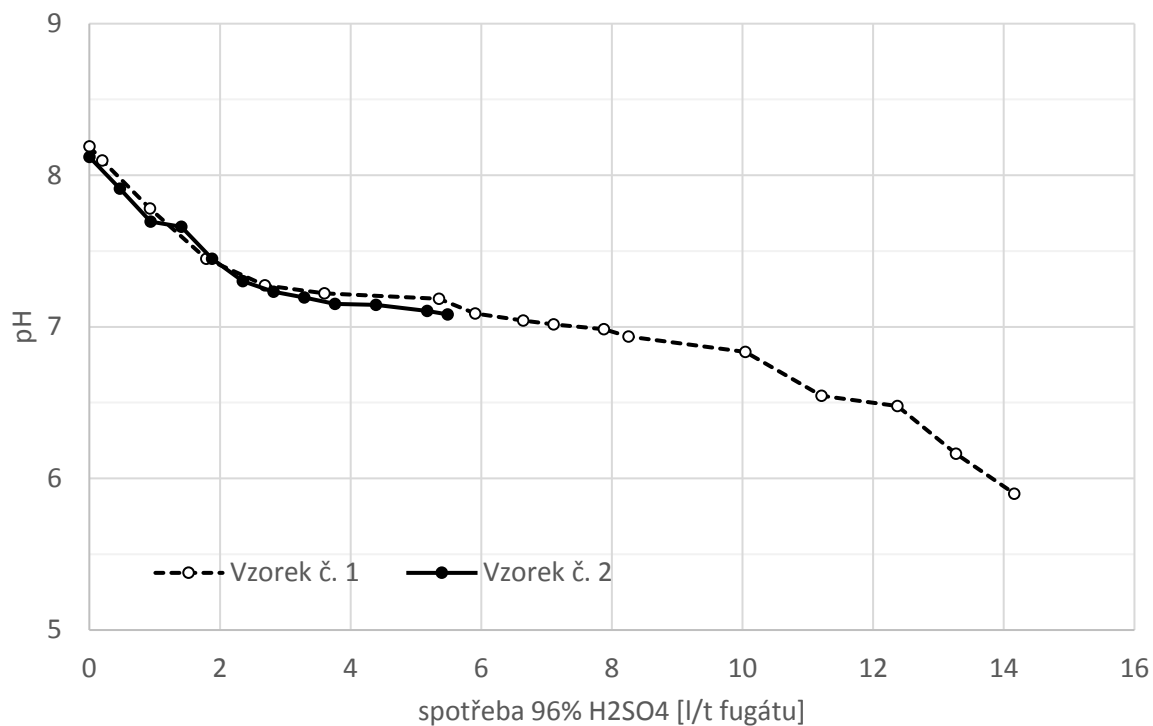
Tab. 5 Výsledky zkoušky stanovení obsahu sušiny testovaného vzorku fugátu.

3.4 Úprava pH vzorku

Pro potřeby plánovaného experimentu bylo provedeno snížení pH fugátu na dvě požadované úrovně, a to z původního pH 8,19 na 7,05 a 5,90. Snižování pH bylo dosaženo pomocí titrace kyseliny sírové (H_2SO_4), což umožnilo provést odměrnou analýzu daného vzorku fugátu (viz obr. 23). Principem titrace bylo přesné měření objemu 96 % kyseliny sírové, která byla postupně přidávána z byrety do předem známého množství fugátu. V okamžiku stabilizace reagujících látek bylo ve vzorku fugátu změřeno pH.

Postupné snižování pH fugátu vedlo patrně k vyloučení plynné fáze CO_2 , což způsobovalo značné pění. Vytvořená pěna měla charakter bublinové kapaliny, která představuje nejvyšší stupeň vlhkosti pěny. Vzniklou pěnu prezentuje obr. 24.

Zajímavým poznatkem bylo postupné opětovné navyšování pH roztoku. U odkrytého vzorku dosáhla po 10 dnech hodnota pH téměř původní hodnoty. U vzorku, který byl těsně uzavřen, došlo po zmiňovaném období k navýšení pH o pouhé 3 desetiny. Tento jev může být vysvětlen následovně. Při snižování pH roztoku dochází k vylučování plynného CO_2 z kapaliny. To vede k opětovnému zvyšování pH. Pokud plyn nemá kam unikát, dojde k vyrovnání parciálního tlaku plynné fáze a koncentrace rozpuštěné látky daného plynu v roztoku. Tento jev popisuje Henryho zákon.



Obr. 23 Vyjádření pH fugátu v závislosti na koncentraci H₂SO₄.



Obr. 24 Pění způsobené snižováním pH.

3.5 Teorie metody Design of Experiment (DoE)

Experimentální část této práce byla naplánována, provedena a vyhodnocena s využitím metodiky plánovaného experimentu DoE. V této kapitole jsou stručně shrnuty teoretické základy metodiky DoE, které mohou čtenáři posloužit k doplnění kontextu provedených experimentálních postupů a metod.

3.5.1 Základy metodiky DoE

V technologicko-technické praxi bývá zapotřebí blíže poznat a specifikovat určitý proces, který může v mnohých případech fungovat dle řady komplexních a velice složitých závislostí. Pro získání kvalitních a využitelných informací o daném procesu je bezesporu nutné správně navrhnout, provést a následně vyhodnotit experiment. Pro shrnutí následujících poznatků bylo využito studií [50] a [51].

Základním a nejčastějším cílem takového experimentu je určení, zda mají některé vstupní faktory vliv na sledovanou výstupní veličinu, často nazývanou jako odezva. Následně mohou být v rámci optimalizace daného procesu nalezeny takové úrovně faktorů, které budou představovat optimum sledované veličiny při daných parametrech. Potřebná data pro sestavení modelu mohou být získána buď pouhým pasivním pozorováním procesu (tzv. neplánovaný experiment), nebo uskutečněním experimentu s cílenými zásahy do daného procesu (tzv. plánovaný experiment). Termínem experiment je označována soustava pokusů (také měření, pozorování), která je v případě plánovaného experimentu uspořádána tak, aby byl rozsah experimentu co nejmenší a objem i forma informací co nejkvalitnější. Obecně lze proto konstatovat, že kvalita výsledné analýzy závisí především na kvalitě a vhodnosti samotných experimentů a jejich naplánování. Právě otázky kvality, vhodnosti a naplánování experimentů vedly ke vzniku samostatného odvětví aplikované statistiky, která definuje různé návrhy uspořádání měření a metody jejich vyhodnocení. Tato pravidla se souhrnně označují jako plánování (navrhování) experimentů, v anglické literatuře Design of Experiment (DoE) [50].

Mezi základní principy plánovaného experimentu patří replikace, randomizace a blokování. Replikace a randomizace slouží především k vylepšení přesnosti modelu, rozdělení do bloků potom zejména ke snížení zkreslení [51].

Replikace

Princip replikace představuje opakování měření při stejné úrovni nebo kombinaci úrovní faktorů. Toto opakování umožňuje odhadnout nepřesnost měření (tzv. variabilitu náhodné složky) a oddělit ji od variability způsobené střídáním úrovní jednotlivých faktorů. Replikace tedy vede k přibližnému odhadu chyby experimentu. Jedna replikace znamená zopakování všech experimentů při zachování kombinace úrovní faktorů. V praxi je však nutné brát v potaz, že s každou replikací roste časová náročnost měření a rostou také náklady na provedení experimentu [50] [51].

Randomizace

Randomizace neboli znáhodnění představuje základ pro použití statistických metod při v náhodném pořadí. Tím je omezen vliv systematických chyb a je zabráněno směšování těchto systematických vlivů s vlivem zkoumaného faktoru [51].

Blokování

Při realizaci řady experimentů je obtížné provést celý plánovaný experiment se stejnými lidmi, ze stejného materiálu, při stejných klimatických podmínkách atd. Rozdělení do bloků umožní redukovat nebo odstranit variabilitu způsobenou těmito náhodnými vlivy, které není možné znáhodnit. Uspořádání podobných experimentálních podmínek do bloků vede

k eliminaci těchto nežádoucích zdrojů proměnlivosti, které mají vliv na odezvu experimentu, avšak nejsou přímým objektem zájmu měření [51].

Celý proces plánovaného experimentu představuje několik po sobě jdoucích kroků. Jednotlivé body jsou rozepsány pro konkrétní experiment v kapitole 4.1 [51]:

1. Formulace a popis problému.
2. Identifikace sledované proměnné – odezvy.
3. Identifikace faktorů a jejich úrovní.
4. Volba typu plánovaného experimentu.
5. Realizace experimentu.
6. Analýza dat.
7. Výsledky a diskuse.

3.5.2 Typy plánovaného experimentu

V rámci metodiky DoE existuje velké množství typů návrhů experimentů, které jsou určeny pro různé statistické zpracování a řešení problému. Obecně je můžeme rozdělit do těchto základních skupin [51]:

1. Faktorové návrhy

Slouží především k identifikaci důležitých faktorů, které významně ovlivňují zkoumaný proces. Umožňují zkoumat více faktorů zároveň, přičemž je možné sledovat i jejich vzájemné interakce. Faktorové experimenty se používají i k sestavení empirického (regresního) modelu, který popisuje závislost odezvy na měřitelných faktorech. Model dále slouží k optimalizaci procesu, což vede k nastavení vhodné úrovně faktorů a dosažení optimální odezvy. Faktorové návrhy mohou být dále děleny na:

- Jednofaktorové experimenty.
- Úplné a neúplné znáhodněné bloky.
- Latinské čtverce.
- Vícefaktorové experimenty.
- Úplný 2^k faktorový experiment
- Částečný faktorový experiment.

Uplatňuje se při zkoumání velkého množství faktorů a umožňuje jejich studium i při menším množství vykonaných měření.

2. Návrhy pro hledání optimální odezvy

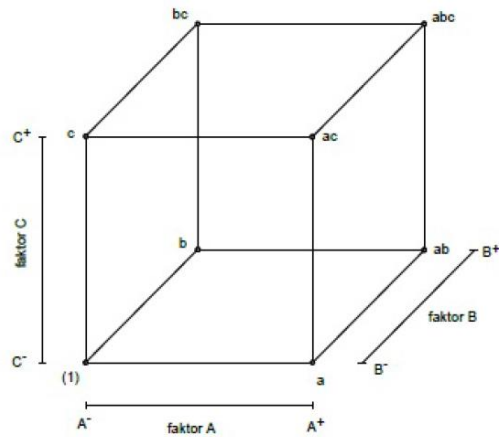
- Metoda odezvových ploch.vyhodnocování naměřených dat. Znamená, že jednotlivá měření experimentu jsou provedena.

3.5.3 Úplný 2^k faktorový experiment

Experimentální činnost v této práci byla navržena jako úplný 2^k faktorový experiment pro celkový počet dvou faktorů s přidáním dvou centrálních bodů. Jeho metodika bude blíže popsána v následujících odstavcích.

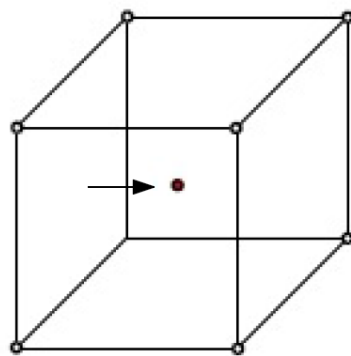
S ohledem na minimalizaci počtu pokusů je při návrhu tohoto typu uvažováno, že každý faktor má pouze dvě (krajní) úrovně. Ty lze pomocí lineární transformace převést na bezrozměrné transformované hodnoty s úrovněmi -1 pro minimální nastavení hodnoty

parametru a +1 pro maximální [50]. Pro k počet faktorů je nutné provést přesně 2^k počet experimentů. V případě tří-faktorového experimentu bude například zapotřebí celkem 8 měření pro každou replikaci. Jednotlivá měření potom představují všechny možné kombinace obou úrovní faktorů [51]. Grafické znázornění nastavení faktorů pro jednotlivá měření je zobrazeno na obr. 25.



Obr. 25 Grafické znázornění měření úplného 2^3 faktorového experimentu [51].

Do návrhu bývají často přidávány i centrální body, které důsledkem nastavení všech faktorů na střední úroveň (tj. mezi horní a dolní úroveň jednotlivých faktorů) poskytují informaci o zakřivení odezvové plochy mezi krajními hodnotami faktoru. Obecně se tak hodí přidání centrálního bodu do experimentu, u něhož očekáváme nelineární průběh odezvové plochy [51]. Centrální bod může být také v rámci plánu experimentu replikován. V takovém případě kompenzuje do jisté míry úlohu replikace celé sady měření a umožňuje zjistit přibližnou chybu či odhadnout variabilitu experimentu [52]. Přidání centrálního bodu do úplného 2^k faktorového experimentu tedy vede k nastavení celkem tří úrovní jednotlivých faktorů (-1 +1 a 0). Grafické znázornění centrálního bodu je zobrazeno na obr. 26.



Obr. 26 Grafické znázornění centrálního bodu pro úplný 2^3 faktorový experiment [51].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této části práce je popsána provedená experimentální činnost, jejímž cílem bylo zkoumat účinky vybraných faktorů na pění fugátu. Nosná část práce byla tvořena plánovaným experimentem dle metodiky DoE, jež si kladl za cíl zjistit vliv vybraných PP (silikonový odpěňovač, řepkový olej, kyselina olejová) a vliv hodnoty pH na pění fugátu.

Výsledky plánovaného experimentu byly doplněny o rozšiřující měření s řepkovým olejem, který byl vyhodnocen jako jednoznačně nejúčinnější PP. Tato měření, popsaná v kapitole 4.2, vedla k nalezení regresní funkce vyjadřující vliv koncentrace řepkového oleje na množství vytvořené pěny.

Sada samostatných experimentů byla provedena s cílem určit potenciální vliv dostupných flokulantů na výslednou tvorbu pěny (viz kapitola 4.3).

Veškerá měření probíhala v laboratořích Ústavu procesního inženýrství umístěných ve výzkumném centru – Netme Centre. Na testovací aparatuře bylo v rámci diplomové práce s vybraným vzorkem fugátu provedeno celkem 28 experimentů.

4.1 Plánovaný experiment metodou DoE

Pro experimentální výzkum vlivu vybraných faktorů na pění konkrétní odpadní vody (fugátu) byla zvolena metoda plánovaného experimentu (DoE), jejíž hlavní devizou je maximální objem získaných informací při minimálním počtu provedených měření. Jednotlivé fáze plánovaného experimentu jsou popsány v následujících kapitolách.

4.1.1 Formulace a popis problému

Koncentrování živin, a tedy odstranění přebytečné vody z fugátu pomocí procesu vakuového odpařování, s sebou nese řadu provozních komplikací. Jedním z hlavních problémů je pění fugátu v odpařovacích komorách a následné zanesení kondenzační sekce odparky pěnou, což vede k zamezení efektivního odpařování vodní složky [6]. Klíčový výzkum pro provoz těchto vakuových odparek by měl vést k nalezení optimálních parametrů pro provoz odparky, při nichž bude pění fugátu zredukováno natolik, že bude zařízení schopno kontinuálně a efektivně pracovat. Toho může být dosaženo buď samotnou redukcí tvorby pěny, nebo omezením její stability.

Cílem plánovaného experimentu je porovnání účinnosti jednotlivých PP, stanovení významnosti zvolených faktorů a vytvoření vhodného matematického modelu, který by popsal pění v závislosti na daných faktorech.

4.1.2 Identifikace sledované proměnné – odezvy

Volba vhodného závislého faktoru neboli odezvy je stěžejní pro úspěšné provedení plánovaného experimentu [51]. V případě těchto měření je cílem snížit úroveň pěny v provozovaných odparkách. Jako vhodný sledovaný parametr se jeví maximální objem pěny, kterého bude dosaženo v průběhu experimentu. Tento objem bude měřen za pomoci délkové stupnice určující maximální dosaženou výšku vytvořené pěny H . Pomocí experimentálně stanovené výšky pěny H bude vypočtena výsledná odezva y , vyjadřující poměr objemu fugátu s vytvořenou pěnou ku objemu původního vzorku fugátu:

$$y = \frac{V_c}{V_0} = \frac{V_p + V_0}{V_0} = \frac{H \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4} + V_0}{V_0} \quad (7)$$

kde y – výsledná odezva [-];

V_c – celkový výsledný objem [l];

V_0 – původní objem vzorku [l];

V_p – objem vytvořené pěny [l];

H – max. dosažená výška pěny [dm];

D – průměr válce experimentální kolony [dm].

Výsledná odezva y je zavedena pro názornější vyhodnocení dosažených výsledků měření. Z doposud provedených experimentálních měření na modelu MSF odparky lze jako dostatečnou redukci pěny pro provoz zařízení považovat výsledný objem pěny a fugátu v množství maximálně dvojnásobku původního objemu vzorku [6]. Čistý objem vytvořené pěny je tak při tomto optimálním nastavení roven původnímu objemu vzorku a odezva $y = 2$.

Pro dosažení optimálního využití experimentálního zařízení bylo nutné stanovit počáteční množství fugátu pro jeden test V_0 . Byla provedena úvodní referenční měření, kladoucí si za cíl stanovit takové množství fugátu, které v syrovém stavu vyvolá téměř maximální možnou odezvu. Maximální odezva je limitována konstrukcí experimentálního zařízení, přičemž limitujícím faktorem je maximální výška pěny H_{max} . Této hodnotě odpovídá maximální možná odezva y_{max} :

$$H_{max} = 9,25 \text{ dm} \quad (8)$$

$$y_{max} = 15,53 \quad (9)$$

Referenční měření byla provedena s užitím stejné metodiky experimentu, jako zbylá standartní měření (více popsáno v kapitole 4.1.5) a jejich výsledky jsou prezentovány v tab. 6.

Číslo měření	Počáteční množství vzorku V_0 [l]	Max. dosažená výška pěny H [dm]	Výsledná odezva y [-]
4	0,75	9,25*	15,53*
24	0,50	8,80	14,82

* Dosažena maximální možná hodnota, vzorek přepěnil.

Tab. 6 Výsledky úvodních referenčních experimentů se syrovým fugátem stanovující počáteční množství vzorku V_0 .

Úvodní experimenty s fugátem odhalily, že při odpařování 0,75 l surového fugátu již dojde k přepěnění experimentálního zařízení a výsledná odezva tak není měřitelná. Množství počátečního vzorku bylo tedy stanoveno na hodnotu $V_0 = 0,5 \text{ l}$. Při tomto objemu vystoupá pěna do výšky $H = 8,8 \text{ dm}$, což představuje asi 95 % maximální hodnoty. Tento objem lze proto považovat za vhodný.

4.1.3 Identifikace faktorů a jejich úrovní

Při identifikaci faktorů bylo využito dostupné odborné literatury a předchozích praktických zkušeností s pěněním FZ [6]. Fáze identifikace jednotlivých faktorů, rozdělení faktorů

z pohledu schopnosti řídit jejich úroveň během experimentu na říditelné a neříditelné, a následná volba nejdůležitějších faktorů, jež mohou daný proces ovlivnit, je velice důležitá. Pokud nejsou některé významné faktory do experimentu zahrnuty, výsledek experimentu je nepřesný. Každý přidáný faktor na druhou stranu výrazně zvyšuje časovou náročnost experimentu [51].

Vybrané faktory, které mohou ovlivňovat pění fugátu jsou uvedeny v tab. 7. Faktory byly rozděleny z pohledu říditelnosti jejich úrovně nastavení během experimentu. Neříditelné faktory jsou určeny především původem a složením daného vzorku fugátu. Dá se předpokládat, že tyto vlastnosti se budou pro vzorky z různých BPS výrazně lišit. Kvalita fugátu bude s časem nepochybně kolísat i v rámci jedné BPS tak, jak se bude měnit složení substrátu a fermentační podmínky. Vliv těchto neříditelných faktorů byl redukován použitím stejného vzorku fugátu. Neříditelným faktorem, který však není určen kvalitou vzorku, je faktor promísení PP. Tento kvalitativní faktor může zásadně ovlivňovat výslednou odezvu. K omezení vlivu tohoto faktoru byl každý přidáný PP důkladnou metodou zamíchán do vzorku.

Faktory mohou být rozděleny také na základě toho, zda jsou kvalitativní či kvantitativní. Některé faktory, jako je například obsah povrchově aktivních látek, mohou vykazovat kvalitativní (surfaktant, biosurfaktant, protein atd.), ale i kvantitativní charakter (koncentrace dané látky).

Neříditelné faktory	Struktura pevných částic	kvalitativní
	Promísení PP	kvalitativní
	Obsah mikroorganismů tvořících filamenty	kvalitativní/kvantitativní
	Obsah povrchově aktivních látek	kvalitativní/kvantitativní
	Reologické vlastnosti	kvantitativní
Říditelné faktory	Aplikace PP	kvalitativní/kvantitativní
	pH	kvantitativní
	Obsah sušiny	kvantitativní
	Stáří fugátu	kvantitativní
	Teplota a tlak	kvantitativní

Tab. 7 Seznam možných neříditelných a říditelných faktorů ovlivňujících pění fugátu.

Vliv jednotlivých říditelných faktorů je upřesněn v následujících odstavcích. U faktorů, které byly zvoleny jako sledované v rámci plánovaného experimentu, tedy aplikace PP a pH, byla vyjádřena i konkrétní úroveň jednotlivých faktorů.

Aplikace PP

Značný vliv na redukci pění je očekáván po přidání některého z PP. Ty mohou svoji funkcí přispět k zamezení tvorby pěny, případně snížit její stabilitu, čímž může být omezeno celkové množství vytvořené pěny.

Kvalitativním znakem tohoto faktoru je typ použitého PP. Znakem kvantitativním je potom použitá koncentrace přípravku. S ohledem na metodiku DoE byl vliv konkrétního PP zahrnut do plánovaného experimentu formou samostatné sady měření pro každý PP. Vzhledem

k poznatkům dosaženým v rámci experimentů z dřívějších studií (aerační experimenty s digestátem pocházejícím ze substrátu živočišného původu [22] a experimenty s fugátem za podtlakových podmínek [6]) byly zvoleny pro plánovaný experiment celkem 3 druhy PP:

1. Řepkový olej.
2. Silikonový odpěňovač Erbslöh Schaum-ex.
3. Kyselina olejová.

Důležitá, z hlediska metodiky DoE, je i volba kvantitativní úrovně jednotlivých faktorů. Pro každý PP tak byly určeny dvě úrovně faktoru koncentrace daného PP, tj. spodní (minimální) a horní (maximální). Jednotlivé PP se výrazně liší cenou. Lze však předpokládat, že se dané přípravky budou lišit i účinností. Koncentrace PP tedy byla nastavena tak, aby daná dávka odpovídala stanovené ceně na tunu fugátu. Takto bude možné porovnávat vliv jednotlivých PP s ohledem na ekonomiku jejich používání. Úroveň faktoru je vyjádřena v jednotkách Kč.t^{-1} fugátu a předpokládá se, že se, se zvyšující úrovní, bude snižovat výsledná odezva (čím více PP, tím účinnější redukce pěny).

Spodní úroveň faktoru představuje u každého PP nulová koncentrace, tedy stav bez přidaného prostředku. Horní úroveň faktoru je třeba zvolit tak, aby provedená měření co nejlépe vystihla trend určující vliv zkoumaného faktoru. Kdyby byla úroveň faktoru zvolena příliš vysoko, výsledkem měření by mohla být téměř minimální hodnota odezvy, která by o průběhu zkoumané funkce nevyprávěla dostatek informací. Při případném rapidním snížení faktoru by výsledné měření mohlo vykázat úplně stejnou odezvu, protože limitní účinnosti daného PP by bylo dosaženo již při nižších koncentracích. Naopak při hodnotě příliš nízké by PP nemusel fungovat vůbec a odezvu by ovlivnil jen neznatelně.

Pro optimální nastavení horní hranice faktoru tak bylo nutné provést referenční měření. Pro tato měření byl vybrán PP Erbslöh Schaum-ex, opět s ohledem na výsledky dřívějších experimentů. Ze studie [6] vyplývá, že ES by měl pěnu za danou cenu redukovat nejlépe (těsně následovaný řepkovým a slunečnicovým olejem). Cílem referenčních měření tak bylo stanovit hladinu faktoru, při které dojde již ke znatelné redukci pění. Výsledky těchto experimentů jsou uvedeny v tab. 8. Metodika provedení experimentů i stanovení koncentrace PP byla opět totožná se zbylými měřeními.

Číslo měření	Úroveň faktoru [Kč.t^{-1} fugátu]	Koncentrace PP [kg.t^{-1} fugátu]	Množství PP pro daný objem vzorku V_0 [g]	Max. dosažená výška pěny H [dm]	Výsledná odezva y [-]
3	30	0,062	0,032	5,8	10,11
4	100	0,206	0,107	4,7	8,38

Tab. 8 Výsledky referenčních experimentů stanovujících horní hranici faktoru Aplikace PP.

Z referenčních měření je patrné, že při nastavení faktoru na úroveň 30 Kč na jednu tunu fugátu vypěněný systém dosáhne zhruba desetinásobku původního objemu. Tato hodnota odpovídá asi 68 % odezvy naměřené na vzorku bez PP. Vzhledem k předpokladu, že použitý silikonový odpěňovač by mohl být neúčinnějším ze přípravků, se zdá být tato úroveň zbytečně nízká. Teoreticky by se tak sledované účinky faktoru projevovaly pouze na asi 30 % odezvy. Jako horní hranice tohoto faktoru bylo určeno dávkování PP v hodnotě 100 Kč.t^{-1}

fugátu. Při tomto téměř trojnásobném zvětšení úrovně faktoru dosahuje odezva necelých 57 % odezvy naměřené na vzorku bez PP. S přihlédnutím na ponechání dostatečného prostoru pro další snižování odezvy pomocí ostatních faktorů je tato úroveň již vhodná.

Pro každý PP byla dopočtena koncentrace odpovídající stanovené ceně přípravku na tunu fugátu. Dále bylo vypočítáno dávkovací množství PP pro daný objem vzorku. Celkový přehled těchto parametrů je uveden v tab. 9, přičemž jsou, vzhledem k následující volbě typu plánovaného experimentu (kapitola 4.1.4), do tabulky zahrnuty i úrovně odpovídající středovým bodům, tedy střední hodnotě parametru (50 Kč.t⁻¹ fugátu).

PP	Úroveň faktoru [Kč.t ⁻¹ fugátu]	Transformovaná úroveň faktoru [-]	Koncentrace PP [kg.t ⁻¹ fugátu]	Dávkované množství PP do vzorku [g.l ⁻¹ fugátu]
ŘO	100	+1	3,915	4,072
	50	0	1,958	2,036
	0	-1	0	0
ES	100	+1	0,206	0,214
	50	0	0,103	0,107
	0	-1	0	0
KO	100	+1	0,341	0,355
	50	0	0,171	0,177
	0	-1	0	0

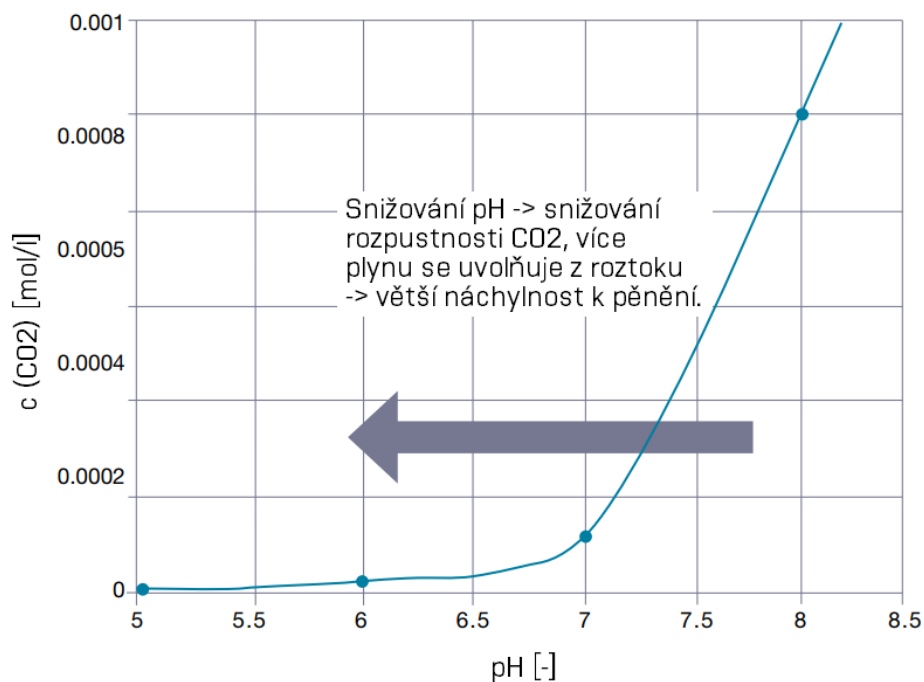
* Objem vzorku $V_0 = 0,5 \text{ l}$ odpovídá hmotnosti $m_0 = 0,520 \text{ kg}$.

Tab. 9 Doplnkové parametry pro dané nastavení faktoru Aplikace PP

pH

Dalším říditelným faktorem, který má vliv na pění, je hodnota pH zpracovávaného fugátu. Hodnota pH roztoku má vliv na rozpustnost některých surfaktantů, která je spojena zejména s hodnotou izoelektrického bodu. Při tomto pH nese částice surfaktantu (proteiny, aminokyseliny, peptidy) neutrální volný náboj a projevuje nejnižší rozpustnost a nejvyšší pěnivý potenciál [21]. Vzhledem k vysoké variabilitě obsahu nejrůznějších druhů surfaktantů a jejich koncentrací ve FZ nelze bez dalších experimentů vliv hodnoty pH na výsledné pění odhadnout. Žádné studie určující trend změny pH na pění FZ nebyly v dostupné literatuře nalezeny.

Hodnota pH také výrazně ovlivňuje rozpustnost CO₂ v kapalně fázi. Snížení rozpustnosti vede k vytvoření většího množství plynu, který iniciuje nukleaci bublin. Obecně lze konstatovat, že rozpustnost oxidu uhličitého ve vodě se snižuje s poklesem hodnoty pH. Tuto závislost vyjadřuje obr. 27 a lze tak vyvodit závěr, že s poklesem pH bude systém náchylnější k tvorbě nežádoucího pění [53].



Obr. 27 Vliv hodnoty pH na rozpustnost CO₂ ve vodě [53].

Důležitým hlediskem pro volbu pH jako sledovaného faktoru je i skutečnost, že pro použití technologie odparek bude řízená úprava pH fugátu nejspíše nevyhnutelná. Vysoké pH nástríku vede k vysokému obsahu amoniaku ve vyprodukovaném destilátu, který pak nemůže být vypouštěn jako odpadní voda do povrchových, případně podzemních vod [6]. Hodnota pH zpracovávaného fugátu tak bude muset být při vakuovém odpařování nepochybně snižována.

Z tohoto důvodu byla jako horní úroveň faktoru určena původní hodnota pH fugátu. Spodní úroveň faktoru představoval fugát se sníženým pH. Samotná minimální úroveň faktoru byla stanovena s přihlédnutím na případnou reálnou potřebu snížení pH odpařovaného nástríku pro dostatečné odstranění amoniaku z destilátu. Stanovení této úrovně pro odpařování digestátu je prozatím předmětem budoucích vědeckých prací. Dosavadní výzkumná činnost věnující se oblasti odpařování zemědělských odpadních vod však uvádí snížení pH vstupní suroviny pod úroveň 4,5–5,5 [6]. Přehled nastavení faktoru hodnoty pH pro plánovaná měření je uveden v tab. 10.

	Úroveň faktoru [-]	Transformovaná úroveň faktoru [-]
pH	8,19	+1
	7,05	0
	5,90	-1

Tab. 10 Nastavení úrovní faktoru pH.

Obsah sušiny

Vliv obsahu sušiny na pění FZ nebyl doposud uspokojivě popsán, ani experimentálně ověřen [6]. Lze předpokládat, že s tímto parametrem přímo souvisí i množství povrchově

aktivních látek. Vzorek s rozdílným obsahem sušiny se bude výrazně lišit i složením. Přímé porovnání tohoto parametru se jeví jako velice obtížné, stejně jako případná říditelnost úrovně při zachování zbylých parametrů.

V provedených experimentech byl potenciální vliv obsahu sušiny eliminován. Toho bylo docíleno použitím stejného vzorku pro všechna měření.

Stáří fugátu

Parametr stáří fugátu by mohl tvorbu pěny ovlivňovat zejména důsledkem vyprcháání rozpuštěných plynů a stagnace anaerobních procesů. Doposud provedené experimenty však žádný trend nepotvrdily [6].

Vliv tohoto říditelného parametru byl eliminován použitím stejného vzorku fugátu při testování v relativně krátkém časovém období.

Teplota a tlak

Teplota i tlak jsou oba říditelné faktory, které mohou ovlivňovat především rozpustnost a vylučování CO₂. Při samotném procesu odpařování budou tyto parametry záviset převážně na dané technologii.

Při prováděných experimentech byl, pomocí předehřevu zkušební aparatury a dodržování nastavené metodiky, vliv tohoto faktoru minimalizován.

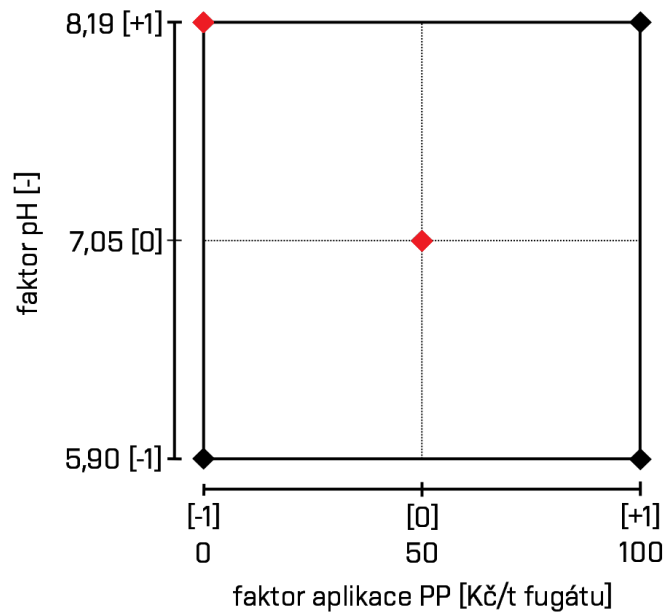
4.1.4 Volba typu plánovaného experimentu

Volba typu plánovaného experimentu je do značné míry závislá na vhodném provedení předchozích bodů, tedy na volbě počtu faktorů a jejich úrovní, uvážení blokování, počtu replikací a výběru pořadí jednotlivých měření (tj. zda se uvažuje znáhodnění). Důležité je také uvážit výsledný průběh odezvy, tedy zda je očekáván lineární či nelineární průběh [51].

Celkově byl uvážěn vliv dvou faktorů (aplikace PP a hodnota pH) s nastavením horní a spodní úrovně každého faktoru. Vzhledem k použití stejného zkušební vzorku a očekávání neměnných podmínek experimentu nebylo bráno v potaz blokování. Z důvodu možného zakřivení výsledné odezvy, způsobené především očekávaným nelineárním vlivem faktoru aplikace PP, byly do návrhu zahrnuty dva centrální body. Částečná replikace tohoto centrálního bodu do jisté míry supluje replikaci celého plánu experimentu. Ta by vedla k neúměrnému navýšení jednotlivých měření, jejichž rozsah zpracování by již nebyl v možnostech této diplomové práce.

Experimentální měření tak byla naplánována jako úplný dvoufaktorový (2²) experiment s dvěma úrovněmi zvolených faktorů. Do experimentu byly přidány dva centrální body (spojené s navýšením o třetí úroveň faktorů, která leží přesně uprostřed maximální a minimální hodnoty). Měření s jednotlivými protipěnicími přípravky (řepkový olej, silikonový odpěňovač a kyselina olejová) byly naplánovány jako samostatně oddělené sady experimentů, jejichž vzájemné porovnatelnosti je docíleno nastavením příslušné koncentrace PP vzhledem k ceně daného přípravku. Tento typ experimentu představuje pro každou sadu 7 samostatných měření, což tvoří pro všechny sady celkem 21 měření. Tři měření z každé sady, vzhledem k nastaveným faktorům, se nedotkne změna použitého PP. To umožňuje provést tato měření společně pro všechny tři sady experimentů. Ve výsledku je zredukován

celkový počet měření na 14 samostatných pokusů. Při návrhu bylo uplatněno znáhodnění, avšak znáhodněné pořadí bylo ještě upraveno vzhledem k některým časovým omezením (především pozdější datum doručení testované kyseliny). Geometrické znázornění kombinací faktorů pro jednotlivé sady PP a celkový plán experimentu jsou uvedeny na obr. 28 a v tab. 11. V plánu experimentu jsou doplněny pro přehlednost i reálná čísla měření, při kterých byla testována daná kombinace faktorů.



Obr. 28 Geometrické znázornění kombinací faktorů návrhu pro jednu sadu PP. Červená barva označuje replikaci příslušných bodů.

Sada	Číslo měření	Aplikace PP		pH	
		Transf. úroveň faktoru [-]	Reálná úroveň faktoru [Kč.t ⁻¹ fugátu]	Transf. úroveň faktoru [-]	Reálná úroveň faktoru [-]
ŘO	9	+1	100	+1	8,19
	8	+1	100	-1	5,90
	1+24*	-1	0	+1	8,19
	5	-1	0	-1	5,90
	12	0	50	0	7,05
	14	0	50	0	7,05
ES	3	+1	100	+1	8,19
	10	+1	100	-1	5,90
	1+24*	-1	0	+1	8,19
	5	-1	0	-1	5,90
	11	0	50	0	7,05
	13	0	50	0	7,05
KO	15	+1	100	+1	8,19
	16	+1	100	-1	5,90
	1+24*	-1	0	+1	8,19
	5	-1	0	-1	5,90
	17	0	50	0	7,05
	18	0	50	0	7,05

□ Měřeno pouze jednou s použitím pro všechny sady.

* Průměr ze dvou měření.

Tab. 11 Celkový plán experimentu.

4.1.5 Realizace experimentu

Měření pro různá nastavení jednotlivých faktorů byla provedena podle připraveného plánu experimentu, s využitím metodiky popsané níže.

Příprava vzorku

Příprava vzorku byla tvořena dvěma klíčovými kroky:

1. Nastavení požadované úrovně jednotlivých faktorů – individuální nastavení pro každý vzorek odlišné.
2. Ohřev vzorku na teplotu 80 °C – tato fáze již probíhala u každého vzorku shodně.

Vzorek byl navážen do laboratorní kádinky v množství 0,520 kg (0,5 l). Ke stanovení hmotnosti byly využity laboratorní váhy TSCALE s přesností 0,2 g. Jednotlivé vzorky byly odebírány ze třech rozdílných nádob v závislosti na požadované úrovni faktoru pH – syrový fugát s pH [8,19], upravený fugát s pH [7,05], nebo upravený fugát s pH [5,90]. Před

samotným odběrem došlo k důkladnému promíchání příslušné nádoby vedoucí k co nejkvalitnější homogenizaci vzorku.

Do navážených vzorků s očekávanou úrovní faktoru hodnoty pH byl nadávkován příslušný PP v požadované koncentraci. Konkrétní množství přípravku pro jednotlivé úrovně faktoru bylo již dříve uvedeno v tab. 9. Stanovené množství PP bylo naváženo do zkumavky pomocí analytické váhy Kern pracující s přesností 0,1 mg (viz obr. 29). Přípravek byl do zkumavky přidáván po kapkách pomocí pipety, přičemž nejjemnější doladění probíhalo pomocí kovové tyčinky. Tenkou tyčinkou namočenou do příslušného PP byly následným otěrem tyčinky o stěnu zkumavky navážky laděny na přesnost 1 mg. Z důvodu omezení ulpívání PP na stěnách zkumavky, které by mohlo vést k nedostatečnému rozmíchání přípravku, byla před dávkováním PP zkumavka z poloviny naplněna částí již naměřeného vzorku fugátu. Zkumavka s fugátem a naměřeným množstvím PP byla následně promíchána v zařízení Biosan (viz obr. 30). Tato laboratorní pomůcka vyvíjí po přiložení zkumavky na vibrační klobouček krouživé vibrační pohyby, které dokáží účinně promísit látky uvnitř zkumavky. Řádně promíchaná zkumavka byla následně z části vmíšena do kádinky se vzorkem. Následně byla zkumavka opět doplněna fugátem z kádinky a promíchána. Tento proces míchání byl několikrát opakován, až byl do celkového množství fugátu vmísen celý objem zkumavky.



Obr. 29 Analytická váha KERN ABJ 220-4NM s přesností 0,1 g.



Obr. 30 Vibrační zařízení Biosan Vortex V-1 plus.

Při přípravě vzorků pro měření centrálních bodů byly vzorky připraveny společně pro obě replikovaná měření. Výsledkem tak byly experimenty s naprosto totožnými vzorky, čímž byla minimalizována případná chyba způsobená rozdílným promícháním.

Vzorek s kýženým nastavením jednotlivých faktorů byl poté ohříván na teplotu 80 °C ve vodní lázni HUBER řízené termostatem. Teplota fugátu uvnitř kádinky byla měřena digitálním termometrem Greisinger GTH 175/PT. Ohřev vzorku trval cca. 20 minut a při teplotách nad 60 °C se u řady vzorků již začala tvořit relativně suchá pěna. Vytvořené velké

bubliny dosahující mnohdy i okraje kádinky byly redukovány mícháním. Proces ohřevu vzorků je zachycen na obr. 31.



Obr. 31 Ohřev vzorků fugátu ve vodní ohřevné lázni HUBER.

Příprava experimentálního zařízení

Pro zajištění opakovatelných a stejných podmínek bylo experimentální zařízení před měřením vždy uvedeno do provozního stavu. To spočívalo v celkem třech následných krocích:

1. Vyčištění zkušební kolony.

Cílem bylo důsledně odstranit zbytky vzorku z předešlého měření. Nejprve byl z kolony vypuštěn předchozí změřený vzorek. Následovalo prolití kolony 3 l vlažné vody. Dočištění již probíhalo horkou vodou v rámci předeřevu.

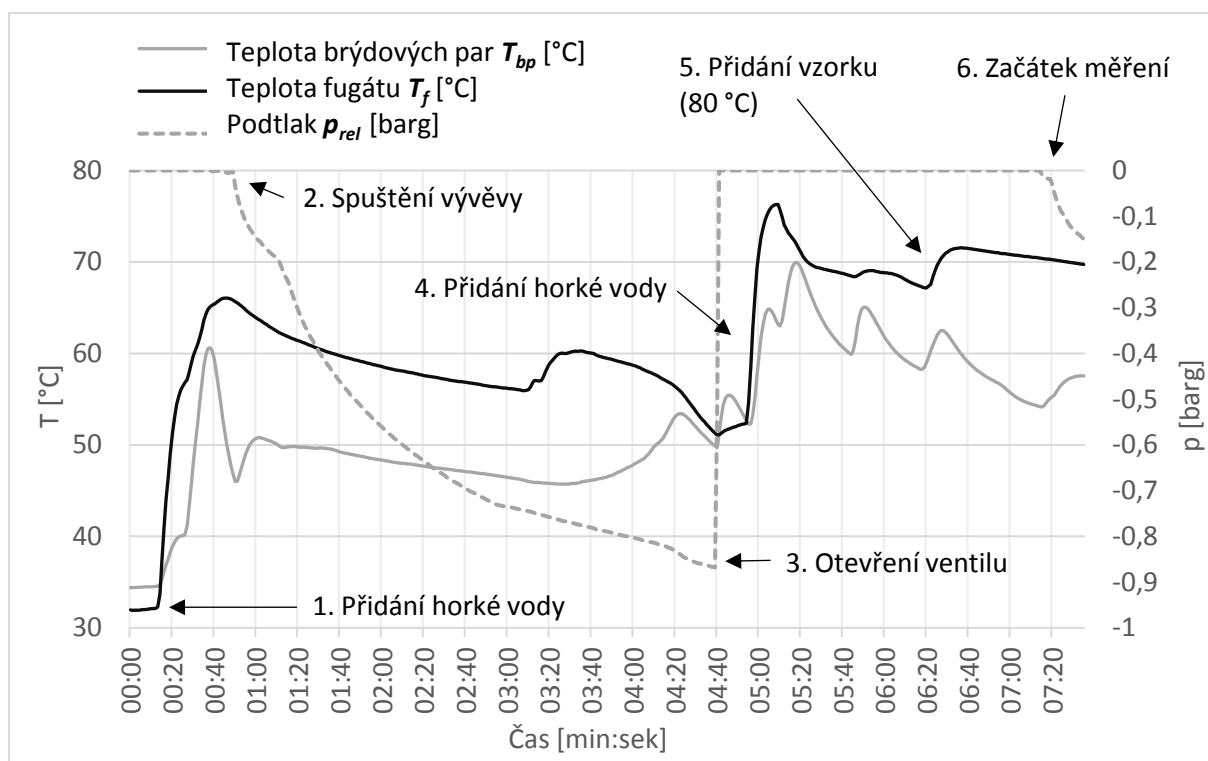
2. Předeřev.

Z důvodu relativně velké tepelné kapacity bylo zkušební zařízení předeříváno. Předeřev spočíval v prolití 1 l horké vody uvařené v rychlovarné konvici a následném spuštění vodních vývěv. Při dostatečně nízkém tlaku byl skokově otevřen spodní nebo horní kulový ventil (nad horním ventilem byla přívodní hadice naplněna čistící vodou), čímž došlo k prudkému ostříku a důkladnějšímu pročištění zařízení. Následně byla kolona ještě jednou prolita ½ l horké vody.

3. Přidání vzorku .

Po předeřívání zařízení byl vzorek z kádinky přelit pomocí nálevky do zkušební kolony.

Průběh přípravné fáze pomocí snímaných procesních dat prezentuje obr. 32.

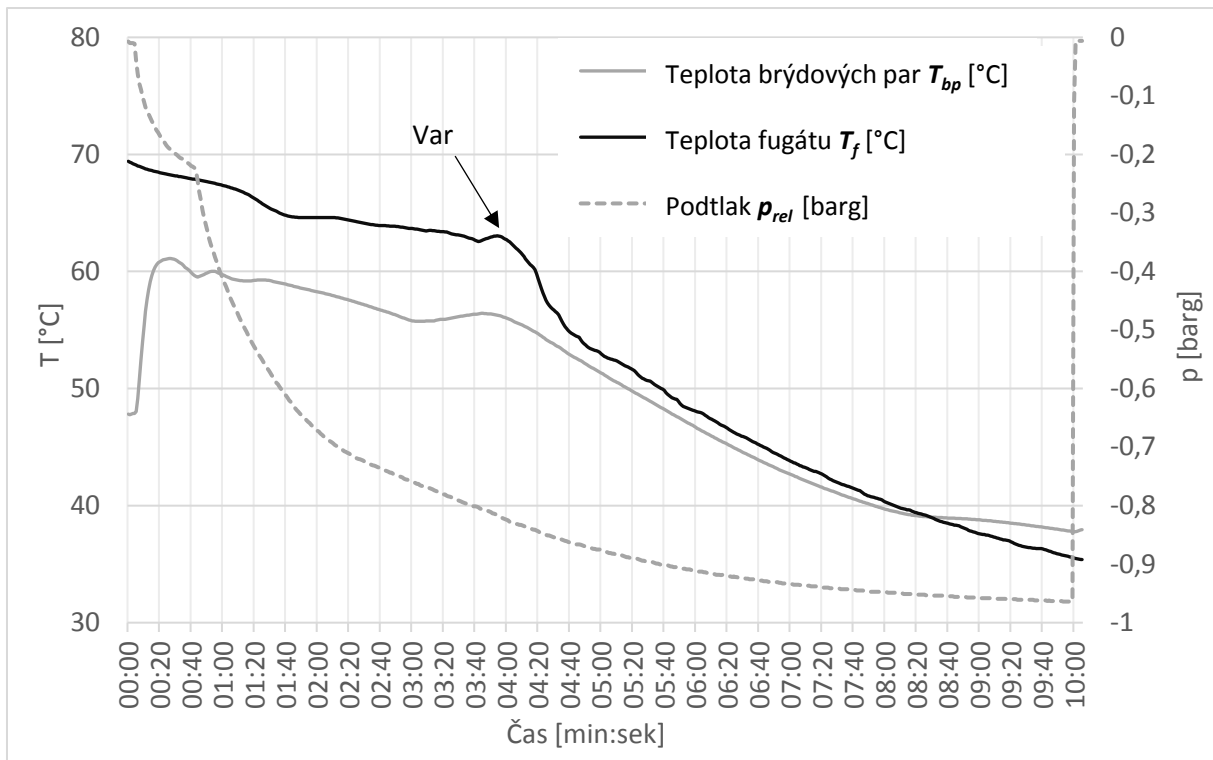


Obr. 32 Průběh přípravy experimentálního zařízení: 1–6 chronologický popis jednotlivých úkonů.

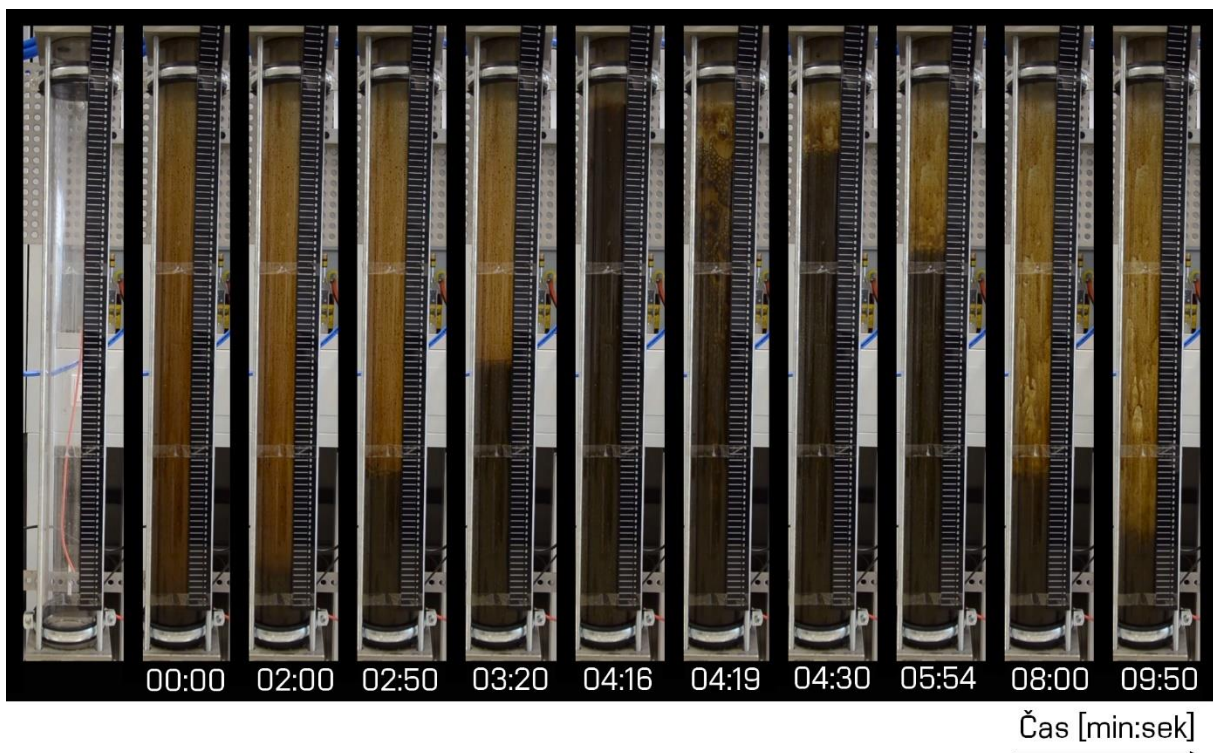
Průběh měření

Po vložení příslušného vzorku fugátu zahřátého na teplotu 80 °C byl uzavřen horní nálevkový kulový ventil. Ihned byly spuštěny dvě vodní vývěvy, což vedlo k postupnému snižování tlaku uvnitř kolony. Při sníženém tlaku klesá bod varu kapaliny a ta se při dosažení tlaku nasycených par dostává do varu. Nuceným odtahem brýdových par a dalším snižováním tlaku docházelo ke snižování bodu varu. Jedno měření bylo časově omezeno na 10 minut. Tato doba se dala ve všech případech označit jako dostatečná k úplnému projevu pěnivého potenciálu zkoumaného vzorku. Celé měření bylo digitálně zaznamenáváno pomocí kamery a stativu. Z digitálního záznamu byla odečtena maximální dosažená výška hladiny pěny H .

Během měření byla z řady důvodů snímána a zaznamenávána některá procesní data. Teplota roztoku fugátu T_f byla měřena pomocí teplotního čidla Sensit PT1000 na dně kolony. Teplota brýdových par T_{bp} byla snímána teplotním čidlem Sensit PT1000 v ústí odtahového potrubí v hlavě kolony. Relativní podtlak v koloně vůči tlaku atmosférickému p_{rel} byl měřen snímačem tlaku BD Sensors DMP 331 v hlavě kolony. Sběr těchto dat byl zajištěn zapojenou měřicí kartou, pomocí které byla veškerá data z měřicích prvků zálohována do PC a online zobrazována. Tato data sloužila ke kontrole provozních podmínek, stanovení správnosti experimentu a detailnějšímu poznání zkoumaného procesu. Konkrétní charakteristiky měření jsou popsány na příkladu experimentu č. 24, který proběhl se vzorkem syrového fugátu a představuje typický průběh pro všechny experimenty. Průběh tohoto experimentu z hlediska provozních podmínek je graficky znázorněn na obr. 33. Obr. 34 potom prezentuje reálný stav pění při experimentu, tak jak byl nasnímán kamerou.



Obr. 33 Průběh provozních podmínek měření č. 24 se syrovým fugátem.



Obr. 34 Zaznamenaný reálný průběh pění u experimentu č. 24 se syrovým fugátem.

Při měření č. 24 se syrovým fugátem byly první známky pění patrné v čase 1:20 při teplotě fugátu asi 66 °C a podtlaku -0,53 barg. Od tohoto momentu se hladina pěny pomalu

zvyšovala. Se zvyšující se hladinou bylo patrné intenzivnější odvodňování kapaliny z mezibublinových filmů. Struktura pěny tak v zásadě odpovídala obecnému teoretickému modelu, jež byl podrobně popsán v kapitole 2.3.1. Pěna, která vystoupala do zhruba $\frac{3}{4}$ celkové výšky zkušební kolony již vykazovala charakter suché pěny s deformovanými bublinami a tvorbou Plateauových hran. Čím více se charakter pěny měnil v pěnu suchou, tím méně stabilní pěna byla. Nárůst pění tak probíhal v jakýchsi pulzech, které hladinu pěny vyhnaly během krátkého okamžiku na její momentální maximum, kdy vytvořená pěna náhle zkolabovala a hladina ihned poklesla. Tento jev začal být u popisovaného měření č. 24 znatelný již u pěny vytvořené v čase 2:50, přičemž se zvyšující se úrovní vytvořené pěny byl markantnější a mnohdy představoval ztrátu více jak poloviny stávajícího objemu. Kolaps pěny a následné přichycení zbytků ke stěně kolony je zachycen na obr. 35.



Obr. 35 Kolaps pěny při měření č.4.

Maximální výšky pěny bylo v případě popisovaného měření dosaženo v čase 4:16. Důležité je zmínit, že nejbouřlivější pění nastalo vždy v období, kdy tlak v koloně poklesl na hodnotu tlaku nasycených par při dané teplotě – tedy ve chvíli, kdy došlo k varu. Tento stav je patrný i z obr. 33, kdy v čase 3:45 začne teplota fugátu mírně narůstat a náhle prudce klesat. Toto zvýšení snímané teploty bylo způsobeno promísením roztoku při začínajícím varu, což vedlo k rovnoměrnější distribuci tepla, a tedy mírnému nárůstu teploty na čidle umístěném v patě kolony. Jako počáteční bod varu může být označeno maximum zmiňovaného vzrůstu teploty, které nastalo v čase 3:55 při teplotě fugátu $63\text{ }^{\circ}\text{C}$ a podtlaku $0,82\text{ barg}$. Následný var je spojený s přiblížením teplot T_f a T_{bp} a jejich prudkým snižováním, které bylo způsobeno přeměnou kapalné fáze na plynou a odběrem tepla na tuto fázovou přeměnu spotřebovaného. Rozdíl mezi T_{bp} a T_f během varu, nazývaný také jako teplotní deprese, byl zapříčiněn odlišným bodem varu roztoku a rozpouštědla. Zatímco T_{bp} koresponduje s teplotou varu rozpouštědla (vody), T_f odpovídá momentální teplotě varu roztoku (fugátu), která je, díky obsahu nevolatilních látek (rozpuštěné látky, dispergované

částice), oproti původnímu roztoku zvýšená [6]. V průběhu varu bylo pění, patrně vlivem uvolnění rozpuštěných plynů uvnitř roztoku a snižováním teploty systému, pomalu redukováno. Nicméně v případě vzorku čistého fugátu a dalších vzorků s vysokou pěnovostí byla i při ukončení měření po cca deseti minutách v koloně stále znatelná úroveň stabilní pěny.

Výše popsaný proces tvorby pěny vykazoval podobný průběh i v případě experimentů s dalšími vzorky fugátu. Každý vzorek se lišil zejména ve výšce vytvořené pěny a s tím spojeným rozdílem v provozních podmínkách. Ten měl za následek rozdílný čas dosažení varu, odlišný průběh charakteristických teplot a tlaku. Výjimkou byly vzorky, které redukovaly pění takřka úplně, tedy experimenty s přidaným řepkovým olejem. Výsledná naměřená výška pěny H u těchto měření představovala pouze zvýšenou hladinu zapříčiněnou procesem varu, kdy směs během experimentu více či méně intenzivně probublávala, bez vytvoření stabilní pěny. Provozní podmínky jednotlivých měření jsou uvedeny v příloze č. 2.

Důležité je zmínit provozní komplikace, které provázely měření vzorků s kyselinou olejovou. Tato sada byla z důvodu opožděného doručení kyseliny měřena o 9 dní později, než sady zbylé. Při přípravě vzorků se sníženým pH bylo využito dříve namíchaného roztoku fugátu s požadovanou úrovní pH. Jak již bylo zmíněno v kapitole 3.4, během této doby se pH navýšilo oproti původní hodnotě. V případě nejnižší úrovně faktorů měl tento testovaný vzorek hodnotu pH 6,22 namísto původních 5,90. V případě střední úrovně měl vyčpělý vzorek hodnotu pH 7,98 místo původních 7,05. Dalším nežádoucím jevem v případě této sady měření byl potom fakt, že samotné použití kyseliny olejové jako PP vedlo k nárůstu pěny, přičemž během tří měření pěna dosáhla maxima kolony a dostávala se do odtahové sekce vývěvy. Vytvořená pěna by tak patrně dosáhla hodnoty vyšší, než bylo možné změřit. Výsledky měření s kyselinou olejovou nebudou využity v rámci analýzy DoE, avšak provedené experimenty poskytly mnohé zajímavé informace, které jsou rozebrány níže.

4.1.6 Analýza dat

Souhrn dat naměřených v rámci plánovaného experimentu je uveden v tab. 12. Na obr. 36 je graficky znázorněna maximálně dosažená výška pěny během jednotlivých experimentů. Sady měření s konkrétním PP, s výjimkou sady KO, byly poté podrobeny statistické analýze v analytickém softwaru *Statistica 12*. Konkrétně byla použita průmyslová statistika metodou DoE – $2^{(K-P)}$ standardní návrh se dvěma faktory.

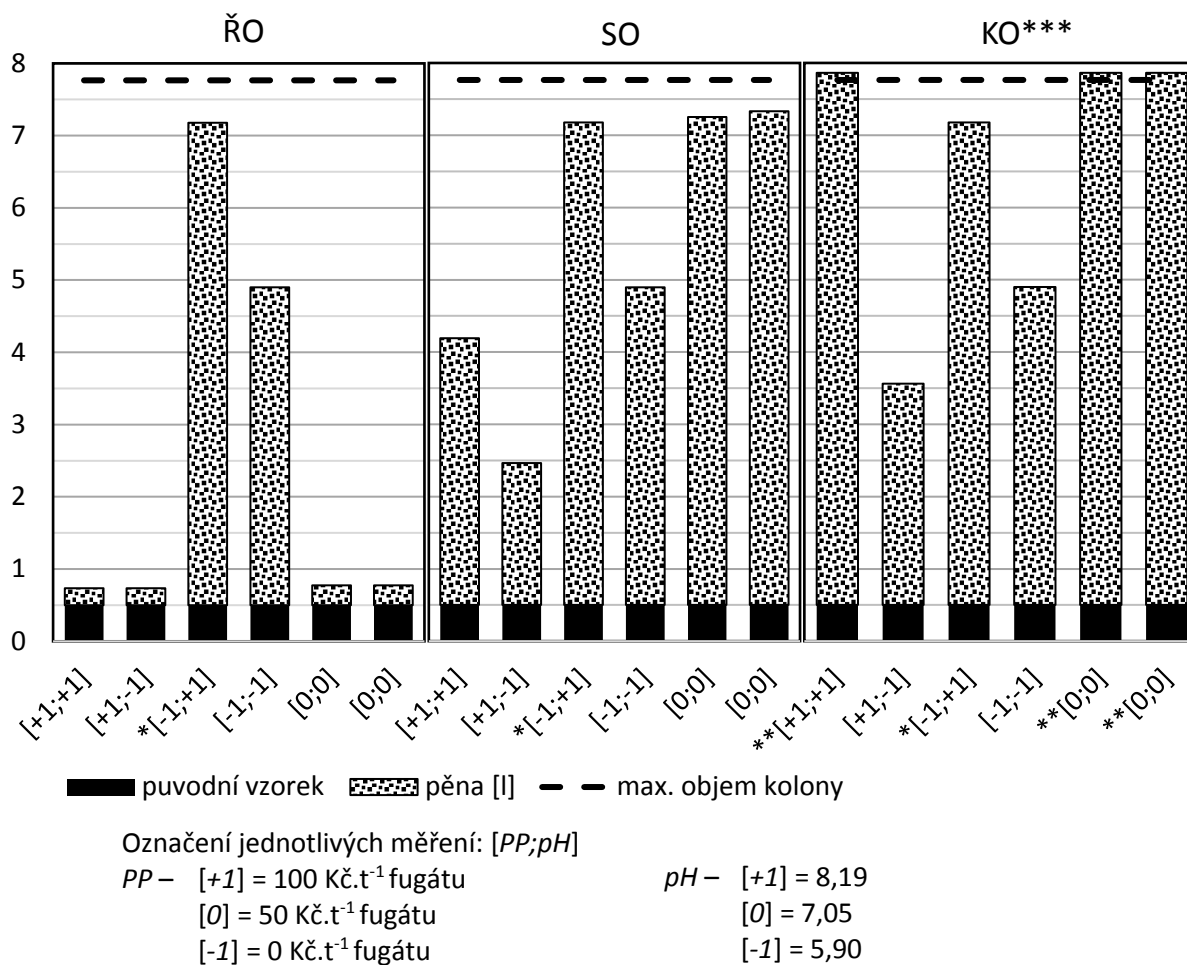
Sada	Číslo měření	Transf. úroveň faktoru [-]		Max. dosažená výška pěny H [dm]	Objem vytvořené pěny V_p [l]	Celkový výsledný objem V_c [l]	Výsledná odezva y [-]
		Aplikace PP	pH				
ŘO	9	+1	+1	0,30	0,24	0,74	1,47
	8	+1	-1	0,30	0,24	0,74	1,47
	1	-1	+1	8,80	6,91	7,41	14,82
	24	-1	+1	8,20	6,44	6,94	13,88
	5	-1	-1	5,60	4,40	4,90	9,80
	12	0	0	0,35	0,28	0,78	1,55
	14	0	0	0,35	0,28	0,78	1,55
ES	3	+1	+1	4,70	3,69	4,19	8,38
	10	+1	-1	2,50	1,96	2,46	4,93
	1	-1	+1	8,80	6,91	7,41	14,82
	24	-1	+1	8,20	6,44	6,94	13,88
	5	-1	-1	5,60	4,40	4,90	9,80
	11	0	0	8,60	6,75	7,25	14,51
	13	0	0	8,70	6,83	7,33	14,67
KO	15	+1	+1	9,25*	7,27*	7,77*	15,53*
	16	+1	-1**	3,90	3,06	3,56	7,13
	1	-1	+1	8,80	6,91	7,41	14,82
	24	-1	+1	8,20	6,44	6,94	13,88
	5	-1	-1	5,60	4,40	4,90	9,80
	17	0	0**	9,25*	7,27*	7,77*	15,53*
	18	0	0**	9,25*	7,27*	7,77*	15,53*

□ Měřeno pouze jednou s použitím pro všechny sady.

* Dosažena maximální možná hodnota, vzorek přepěnil.

** Požadované nastavení faktoru neodpovídalo realitě.

Tab. 12 Výsledky měření plánovaného experimentu.



- * Průměr ze dvou měření.
- ** Dosažena maximální možná hodnota, vzorek přepěnil.
- *** Požadované nastavení faktoru neodpovídalo realitě.

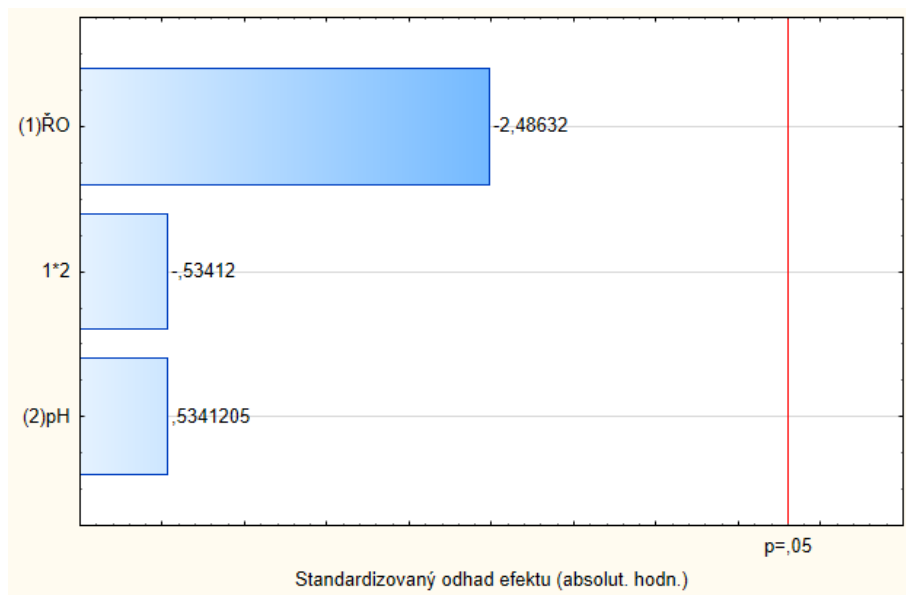
Obr. 36 Grafické znázornění max. výšky pěny jednotlivých měření plánovaného experimentu.

Řepkový olej

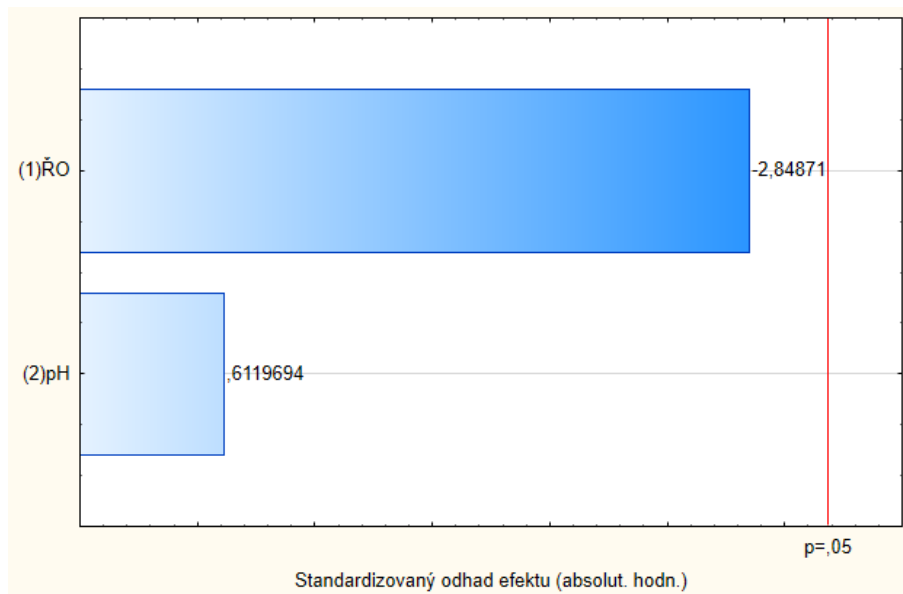
Pomocí Paretova diagramu bylo zjištěno, jaké faktory a interakce jsou ve výsledné analýze návrhu statisticky významné, resp. nevýznamné. V diagramu jsou znázorněny efekty jednotlivých faktorů a interakce, seřazené podle míry vlivu daných efektů na výslednou odezvu. V diagramu představuje svislá červená čára hranici p-hodnot = 0,05, tedy stav, kdy lze daný faktor, na hladině významnosti α , prohlásit za statisticky významný. Pro správné nastavení modelu je následně nutné provést čištění, v rámci kterého budou postupně z modelu odebírány nevýznamné faktory. Ty by ve vytvořeném regresním modelu působily nežádoucí šum.

Na obr. 37 je Paretův diagram znázorňující efekty obou faktorů (ŘO a pH) i jejich vzájemné interakce (1*2). Z diagramu vyplývá, že při tomto nastavení není ani jeden faktor na zvolené hladině významnosti statisticky významný. Další kroky čištění modelu tedy představují postupné odebrání nejméně významných faktorů a sestavení nového Paretova diagramu. Tento postup uvádějí obr. 38 a obr. 39.

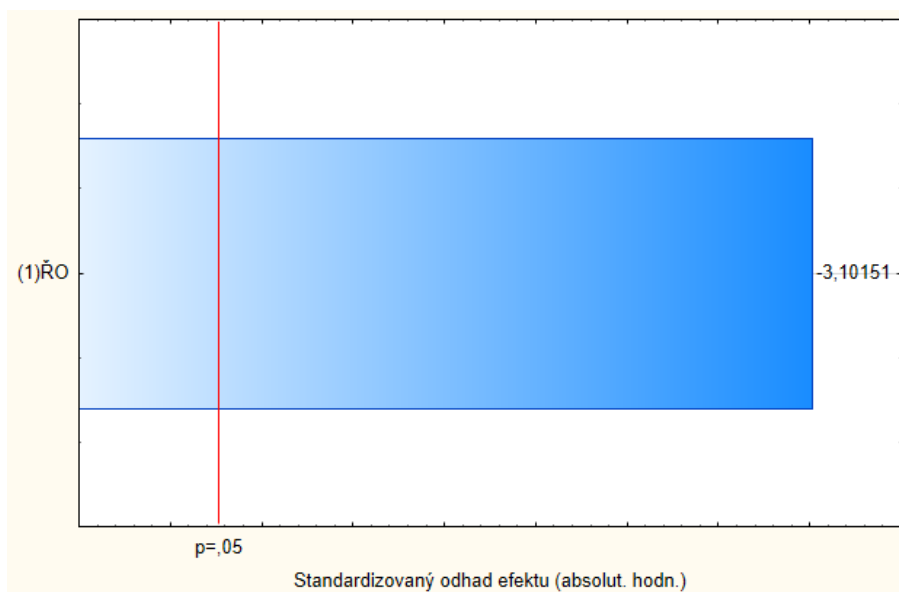
Výsledky analýzy tedy vedou ke zjištění, že jediným statisticky významným faktorem v této sadě experimentů je koncentrace ŘO. Odezvová plocha návrhu modelu dle analýzy DoE, kde jsou potlačeny efekty faktoru pH a vzájemné interakce, je zobrazena na obr. 40.



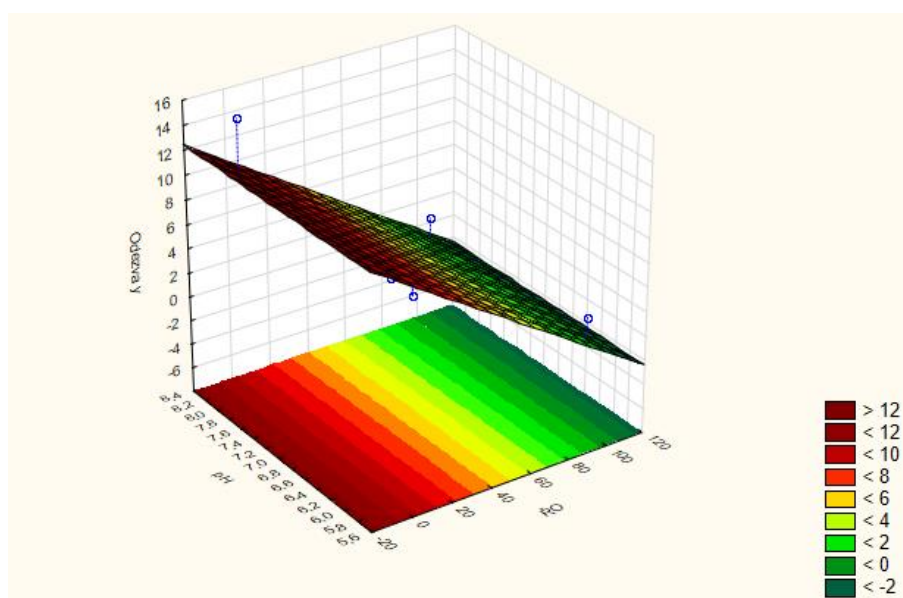
Obr. 37 Paretoův diagram standardizovaných efektů sady ŘO pro 2 faktory a jejich interakci.



Obr. 38 Paretoův diagram standardizovaných efektů sady ŘO pro 2 faktory bez interakce.



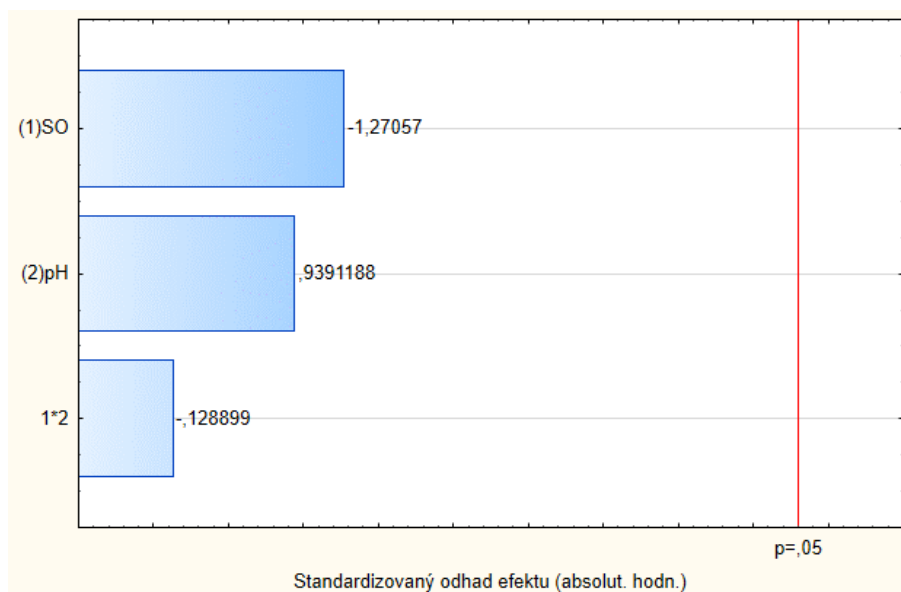
Obr. 39 Paretov diagram standardizovaných efektů sady ŘO pro jediný faktor.



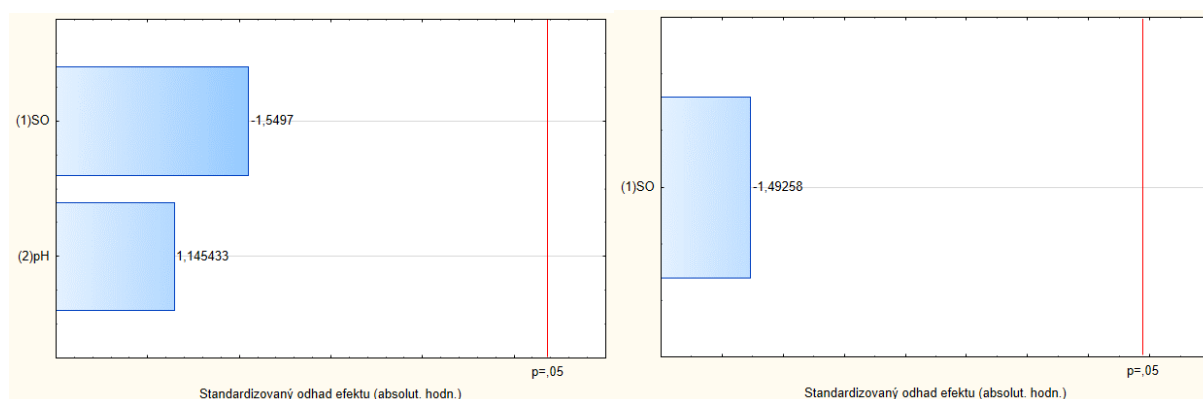
Obr. 40 Odezvová plocha výsledné $2^{(K-p)}$ analýzy pro ŘO.

Silikonový odpěňovač Erbslöh Schaum-ex

U sady měření se silikonovým odpěňovačem bylo při určování statistické významnosti jednotlivých faktorů a interakcí postupováno obdobně, jako v případě ŘO. Z Paretova diagramu na obr. 41 vyplývá, že při zahrnutí obou faktorů i s jejich vzájemnou interakcí do analýzy, je jejich efekt statisticky nevýznamný. Při čištění příslušného modelu tak byla postupně z analýzy odebrána vzájemná interakce a následně i efekt faktoru pH. Z diagramů na obr. 42 je však patrné, že ani po očištění všech faktorů na zbývající jediný faktor SO není efekt tohoto faktoru při použité analýze statisticky významný.



Obr. 41 Paretov diagram standardizovaných efektů sady SO pro 2 faktory a jejich enterakci.



Obr. 42 Pareto diagramy standardizovaných efektů sady SO po dílčích krocích čištění modelu.

4.1.7 Výsledky a diskuse

Na základě teoreticky nabitých informací byl, s využitím metodiky DoE, naplánován, proveden a analyzován experiment. V rámci experimentu byl otestován vliv tří PP (řepkového oleje, silikonového odpěňovače Erbslöh Schaum-ex a kyseliny olejové) na pění fugátu. Dále byl zkoumán vliv hodnoty pH a interakce úrovně pH s obsahem konkrétního PP. Podle sestaveného plánu experimentu byly, s ohledem na jasně definovanou metodiku provedení, příslušné experimenty realizovány a jejich výsledky statisticky zpracovány. Do statistické analýzy nebyly následkem provozních obtíží zahrnuty měření s KO. Tato zkoumaná látka však může být, vzhledem ke zjištěné neschopnosti redukovat pění, jako případný PP zavržena.

Dvě samostatné analýzy tak byly zpracovány pro sadu měření s ŘO a sadu se SO. Z výsledků obou analýz vyplývá, že hodnota pH roztoku, společně s interakcí s příslušným PP, jsou statisticky nevýznamné faktory. Jako statisticky nevýznamná se z provedených experimentů taktéž jeví koncentrace SO. Jako jediný zjištěný statisticky významný faktor tak

může být označena pouze koncentrace ŘO. Vytvořený model z obr. 40, vzhledem ke svému lineárnímu průběhu, neodpovídá realitě. To dokazují měření středových bodů sady ŘO, které i přes poloviční koncentraci ŘO ve vzorku redukuje pění takřka stoprocentně. I přes zjištění statistické nevýznamnosti některých faktorů poskytla provedená měření cenné informace o jejich efektu na výslednou odezvu.

Řepkový olej

Z provedených měření vyplynulo, že ŘO je ze všech tří testovaných PP jednoznačně nejúčinnější. Zvolená úroveň faktoru však zcela neodhalila závislost protipění účinků na koncentraci přípravku. Z dosažených výsledků je patrné, že účinnost ŘO se při koncentraci 100 Kč.t⁻¹ fugátu, resp. 50 Kč.t⁻¹ již limitně blíží maximu. Použití ŘO skýtá oproti ostatním PP především jeho čistě přírodní charakter.

Silikonový odpěňovač Erbslöh Schaum-ex

Testovaný SO, jež bývá používán vinaři, je relativně drahý průmyslový přípravek. Protipění účinky této látky potvrzují i provedená měření, avšak vzhledem k ceně přípravku bylo použito pouze velmi nízkých koncentrací a účinek SO byl v porovnání s ŘO několikanásobně nižší. Při testované koncentraci 50 Kč.t⁻¹ fugátu byl jeho účinek již dokonce nulový. Tento výsledek je tedy v rozporu se studií [6]. Ta se zabývala testováním vybraných PP v podtlakových podmínkách na vzorku fugátu (z produktů živočišné výroby a kukuřičné siláže, s obsahem sušiny 7,6 %). Z výsledků této studie vyplývá, že již při koncentraci 25,5 Kč.t⁻¹ fugátu SO redukoval pění výrazně. Optikou zavedené odezvy y , by naměřená data představovala odezvu cca $y = 2$, což při této koncentraci znamená diametrálně vyšší protipění účinek, než byl sledován v této práci. Ve zmiňované studii byl současně pozorovaný protipění účinek SO téměř shodný s účinkem ŘO, což se opět odlišuje od výsledků této práce. Vzhledem ke skutečnosti, že diskutovaná měření byla provedena relativně stejnou metodikou, mohou být rozdílné výsledky přičteny zejména odlišnému vzorku. Dalším faktorem pak mohlo být nedostatečné promíchání vzorku, což se však, vzhledem k důkladné technice míchání vzorků, jeví jako nepravděpodobné. S ohledem na tyto poznatky tak lze konstatovat, že účinek daných PP se bude významně lišit v závislosti na použitém fugátu. Lze také očekávat, že pro různé vzorky fugátu může být daný PP více či méně vhodný. V tomto kontextu se SO jeví jako ne příliš univerzální PP.

Kyselina olejová

Použití KO jako PP při vakuovém odpařování se ukázalo být zcela nevhodné. Z měření s přidanou KO do vzorku je patrné, že tato látka naopak pění podporuje. Tento závěr je v rozporu s výsledky studie [22], v rámci které byl zkoumán protipění účinek vybraných látek na digestát s obsahem sušiny 11 %. Při experimentech byla použita tzv. aerační metoda, která spočívala v dávkování bublin vzduchu do roztoku, což iniciovalo případné pění. Již při koncentraci asi 1,5 krát vyšší než námi testovaná koncentrace, tedy asi 150 Kč.t⁻¹ fugátu, vykazoval kal s KO téměř 90 % redukcí pění. Tento nesoulad může být způsoben jak použitým vzorkem (hnůj/fugát), tak experimentální metodou (aerační/podtlaková).

pH

Snížení pH fugátu bude pro použití technologie vakuového odpařování, z hlediska čistoty výsledného destilátu, zřejmě klíčové. Samotný efekt snížení pH na výsledné pění je však rozporuplný. Původní předpoklad vyloučení rozpuštěného CO₂ důsledkem poklesu pH se potvrdil. Při přípravě vzorku se sníženým pH docházelo k rozsáhlému pění. Stabilizovaný vzorek se sníženým pH již určitý protipění efekt vykazoval. Není ovšem možné určit, do jaké míry je tento účinek zapříčiněn hodnotou pH a do jaké míry se do něj promítnul úbytek některých rozpuštěných plynů v roztoku.

Pomocí plánovaného experimentu byly názorně prozkoumány účinky jednotlivých faktorů. Řepkový olej se ukázal jako výborný PP a přesný popis jeho účinků bude předmětem další analýzy. SO nenaplnil potenciál z předchozích studií. Důvody jeho menší účinnosti a detailnější průzkum univerzálnosti použití PP na různé vzorky fugátu by mohli být předmětem výzkumu navazujícího na tuto práci. Sestavení odpovídajícího modelu tak směřuje k provedení obyčejné regresní analýzy a sestavení regresního modelu s jednou řídicí proměnnou (koncentrace ŘO). Pro větší přesnost modelu byla doplněna některá měření, čemuž se dále věnuje následující kapitola.

4.2 Doplnující analýza a měření s použitím řepkového oleje

Cílem této doplnující analýzy je sestavení matematického modelu (tedy funkce), který bude uspokojivě popisovat průběh zavedené odezvy y v závislosti na koncentraci ŘO. Do analýzy byla převzata data z plánovaného experimentu. Z původních dat byla odebrána měření s uměle sníženým pH, která by v sestaveném modelu působila jako nepatřičný šum.

Z doposud naměřených dat je patrné, že při koncentraci 50 Kč.t⁻¹ fugátu se protipění účinek ŘO již blíží svému maximu. Doplnující měření tak byla provedena při koncentracích 10; 20; 30; 40 a 50 Kč.t⁻¹ fugátu. Výsledky těchto měření, doplněné o již představená data z plánovaného experimentu jsou uvedeny v tab. 13.

Číslo měření	Koncentrace ŘO [Kč.t ⁻¹ fugátu]	Max. dosažená výška pěny H [dm]	Objem vytvořené pěny V_p [l]	Celkový výsledný objem V_c [l]	Výsledná odezva y [-]
9	100	0,30	0,24	0,74	1,47
1+24*	0	8,5	6,68	7,18	14,35
19	50	0,5	0,39	0,89	1,79
20	40	0,75	0,59	1,09	2,18
21	30	1,25	0,98	1,48	2,96
22	20	1,65	1,30	1,80	3,59
23	10	2,3	1,81	2,31	4,61

Data převzata z výsledků plánovaného experimentu.

* Průměr ze dvou měření.

Tab. 13 Výsledky experimentů použitých pro regresní analýzu.

Experimentálně naměřená data byla podrobena regresní analýze na webové aplikaci **ZunZunSite3** (*Online curve fitting and surface fitting web site*) [54]. Tato aplikace umožňuje zadat soubor dat, pro který následně hledá nejlepší funkci vyjadřující jejich závislost. Aplikace pracuje s poměrně velkým množstvím známých matematických funkcí. Zadaná data

v rámci prováděné analýzy dosadí do jednotlivých funkcí, metodou nejmenších čtverců určí konkrétní koeficienty funkce pro zadaná data a seřadí jednotlivé modely podle přesnosti, s jakou odpovídají analyzovanému souboru dat. Webová aplikace dokáže vygenerovat i příslušné histogramy, grafy a statistické údaje provedené analýzy.

Z funkcí navržených aplikací ZunZun byla jako nejvhodnější vybrána následující:

$$y = A \cdot B^x \cdot x^C + D \quad (10)$$

kde y – výsledná odezva [-];
 x – koncentrace ŘO [Kč.t⁻¹ fugátu];
 příslušné regresní koeficienty [-]:
 $A = -6,0989731706866923$;
 $B = 0,99799648745010572$;
 $C = 0,20677801009943952$;
 $D = 14,351163956021491$.

Pro posouzení vhodnosti regresní funkce, a tedy zhodnocení, jak přesně se model s odhadnutými regresními koeficienty blíží reálně naměřeným bodům, poslouží koeficient determinace, někdy také nazývaný jako koeficient vícenásobné korelace. Čím blíže se hodnota tohoto koeficientu blíží hodnotě 1, tím lépe posuzovaná regresní funkce naměřené hodnoty vystihuje [51]. Vzhledem k vypočtené hodnotě koeficientu determinace tak lze tento model považovat za dostatečně přesný:

$$r^2 = 0,995273416066 \quad (11)$$

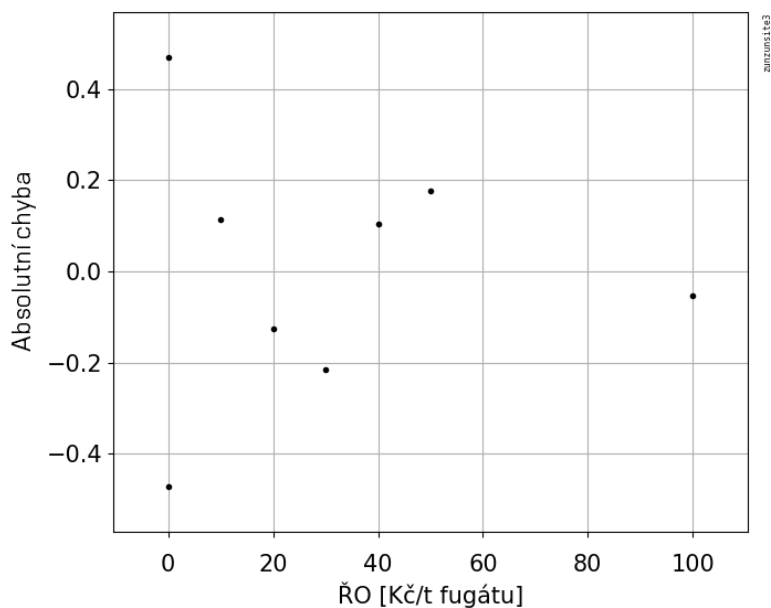
kde r^2 – koeficient determinace [-].

O statistické významnosti a správnosti svědčí p-hodnota. Pro zvolenou hladinu významnosti α lze parametry vykazující p-hodnotu menší než 0,05 prohlásit s pravděpodobností 95 % za statisticky významné. Statistickou významnost celého modelu i jednotlivých regresních koeficientů potvrzují p-hodnoty vyjádřené v tab. 14.

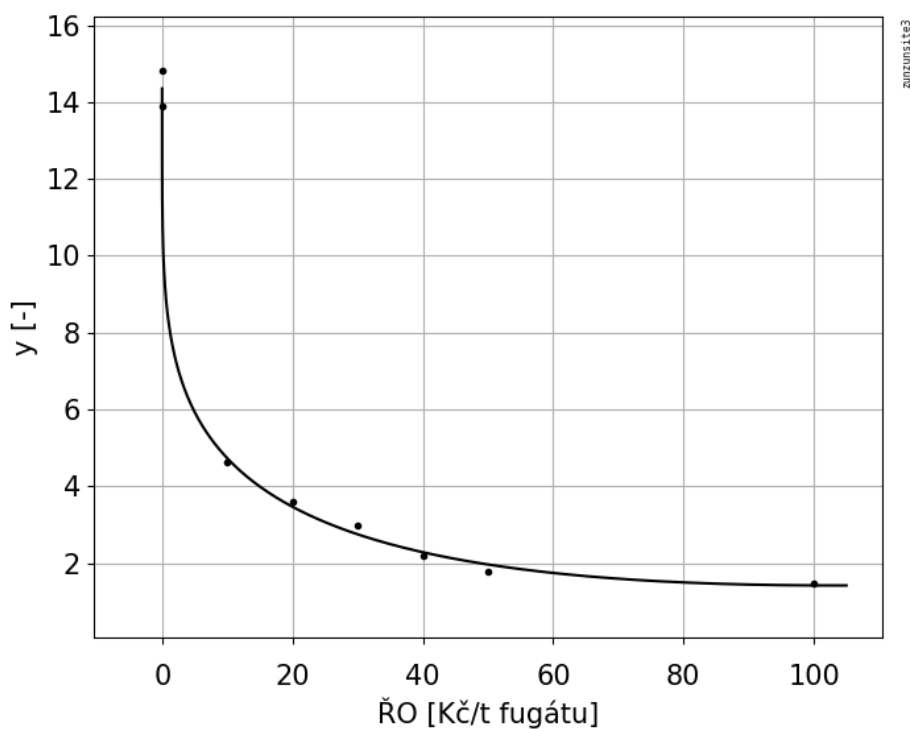
Parametr	p-hodnota
Model	1,36656E-05
A	2,62631E-03
B	1,53013E-11
C	196735E-02
D	7.01828E-07

Tab. 14 P-hodnoty modelu a regresních koeficientů

Vhodnost modelu je také potvrzena rozdělením příslušných reziduí. Ty vykazují normální rozdělení kolem nuly a z obr. 43 je patrné, že nevykazují žádný trend. Grafické znázornění výsledné regresní funkce představuje obr. 44.



Obr. 43 Náhodné rozložení reziduí posuzovaného modelu.



Obr. 44 Výsledný model představující závislost odezvy y na koncentraci $\check{R}O$ x [Kč. t^{-1} fugátu].

4.2.1 Doporučená koncentrace rostlinného oleje

Sestavený matematický model umožňuje odhadnout koncentraci $\check{R}O$ pro požadovanou odezvu y . Jako limitní hodnotu odezvy, při které je ještě množství vytvořené pěny únosné a umožňuje správnou funkci odparky, lze považovat $y = 2$ [6].

Pro stanovení koncentrace ŘO je tedy nutné nalézt kořen rovnice (10) pro funkční hodnotu $f(x)=2$. Zadání je ještě nutno omezit, protože sestavený model platí pouze na intervalu $x \in (0,100)$. Odhadovaná koncentrace ŘO byla s využitím sestaveného modelu vypočtena na $48,6 \text{ K}\check{\text{c}}.\text{t}^{-1}$ fugátu.

4.2.2 Výsledky a diskuze

Doplňující měření prokázala vysoké protipěnicí účinky ŘO a vedla k sestavení regresního modelu, který je vyjádřen rovnicí (10). Tato funkce znázorňuje na testovaném intervalu závislost pění na koncentraci ŘO. Sestavený model je použitelný pro FZ podobné testovanému fugátu. Lze předpokládat, že s měnící se kvalitou a složením fugátu se bude měnit i koncentrace ŘO nutná k patřičné redukcii pění. To potvrzují i měření provedená v rámci studie [6], kde bylo požadovaných účinků dosaženo již při poloviční koncentraci ŘO ($25,5 \text{ K}\check{\text{c}}.\text{t}^{-1}$ fugátu). Obecně však lze předpokládat, že průběh redukčního účinku ŘO bude, i pro různé vzorky fugátu, vykazovat podobný nelineární charakter, jaký byl určen ve vytvořeném modelu. Pro ten je charakteristické, že se zvyšováním koncentrace nastává prudký nárůst redukčních účinků a následné pozvolné ustálení na maximu protipěnicích schopností přípravku. Pro průmyslové použití ŘO v praxi je tak doporučeno stanovit koncentraci dostatečně vysokou a zároveň ekonomicky únosnou, jež umožní správnou funkci odparky i při změněné jakosti fugátu. Aplikovatelnost sestaveného modelu na jiných vzorcích fugátu by mohla být předmětem dalšího výzkumu.

4.3 Samostatná měření s dostupnými flokulanty

Při experimentech s POF byly tyto přípravky dávkovány jako předem připravený dávkovací roztok demineralizované vody a práškového flokulantu. Dávkovací roztok byl postupně připravován v koncentracích od 1 % do 0,1 %. Tento dávkovací roztok byl namíchán 30 minut před aplikací, což je postup určený výrobcem. Dávkovací roztok flokulantu tvořil silně viskózní systém, který po rozmíchání ve vzorku fugátu ihned reagoval. Při použití více koncentrovaného roztoku nebylo dokonce možné smést fugátu a flokulantu ideálně rozmíchat. Ideálního rozmíchání bylo dosaženo po snížení koncentrace dávkovacího roztoku. Jednotlivé experimenty byly prováděny dle stejné metodiky jako předchozí měření. Použité koncentrace flokulantů a dávkovacího roztoku jsou společně s výsledky experimentů uvedeny v tab. 15.

Typ	Číslo měření	Množství flokulantu [g.kg ⁻¹ suš.]	Konc. dávk. roztoku [hm. %]	Max. dosažená výška pěny H [dm]	Objem vytvořené pěny V_p [l]	Celkový výsledný objem V_c [l]	Výsledná odezva y [-]
C448	25	0,35	1	9,25*	7,27*	7,77*	15,53*
	27	8	0,5	9,25*	7,27*	7,77*	15,53*
C496	26	0,8	0,1	9,25*	7,27*	7,77*	15,53*
	28	4	0,1	9,25*	7,27*	7,77*	15,53*

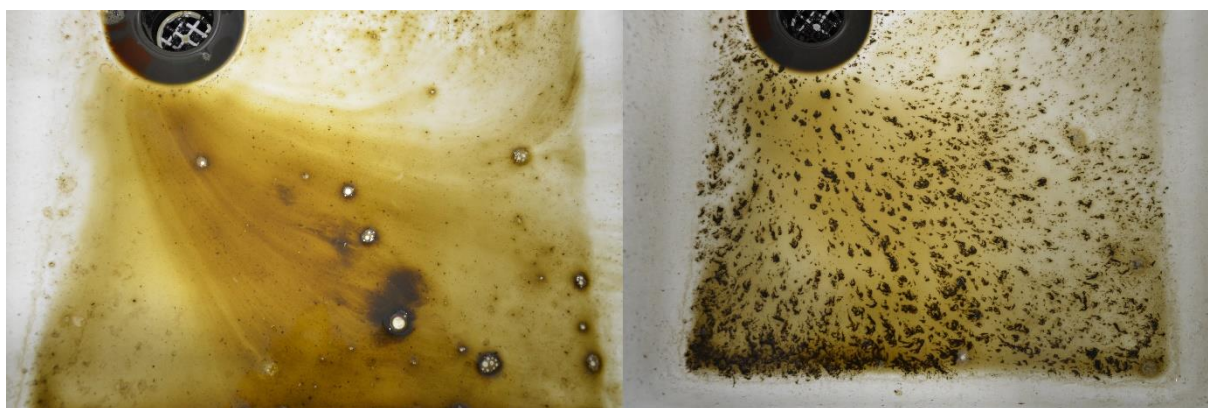
* Dosažena maximální možná hodnota, vzorek přepěníl.

Tab. 15 Výsledky měření s POF SUPERFLOC.

4.3.1 Výsledky a diskuze

U obecného systému třífázové pěny byla jinými studii [40] [41] pozorována závislost mezi velikostí pevných částic a náchylností daného systému k pění. Se zvětšující se velikostí pevných částic docházelo ke snižování pěního potenciálu. K ověření této teorie při pění fugátu byla provedena řada experimentů s průmyslovými POF Superfloc. Tyto přípravky slouží k vyvločkování pevných částic, které následně tvoří různě velké shluky. Větší shluky by dle závěrů studií [40] a [41] měly hůře ulpívat na rozhraní bublin a méně podporovat pění.

Výsledky experimentů s POF tyto teorie při použití fugátu vyvrátily. Při všech experimentech s POF docházelo ke zvýšení pěnívosti a přepění testovaného vzorku. Účinky použitých POF při flokulaci pevných částic fugátu však lze označit za dostatečné (viz obr. 45).



Obr. 45 Porovnání struktury fugátu před (vlevo) a po přidání POF (vpravo).

5 ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala problematikou pění FZ při vakuovém odpařování. Hlavním cílem výzkumné činnosti bylo experimentálně ověřit vliv provozních podmínek a vybraných PP na pěnívost FZ. Mezi dílčí cíle práce patřily vypracování teoretického úvodu k problematice pění, popis zkoumané odpadní vody, popis experimentálního zařízení a vybraných PP. Dále potom samotné plánování, provedení a vyhodnocení experimentu.

V úvodní rešeršní části byla stručně představena technologie vakuového odpařování. Dále se tato část zabývala zpracováním a složením FZ. Byly představeny základní fyzikální parametry pění, struktura a vlastnosti různých druhů pěn. Nosnou částí teoretické rešerše bylo představení možných faktorů, ovlivňujících pění FZ a jejich následná diskuse v souvislosti s odpařovaným vzorkem fugátu. Obecně lze konstatovat, že pění fugátu je úzce spjato s konkrétním složením daného vzorku, které se, v závislosti na zpracované vstupní surovině, bude zásadně lišit. Za hlavní příčinu pění lze považovat především přítomnost nejrůznějších povrchově aktivních látek (surfaktanty, biosurfaktanty, proteiny, mastné kyseliny atd.) a množství rozpuštěných plynů.

V rámci přípravné fáze experimentu bylo navrženo a zkonstruováno experimentální zařízení, které vyhovovalo specifickým potřebám práce. Toto zařízení bylo schopno simulovat vakuové odpařování, přičemž umožňovalo pozorovat proces tvorby pěny, který byl pro výslednou analýzu práce klíčový. Technická příprava také zahrnovala popis vybraných PP a principu jejich funkce. Dále bylo popsáno snižování pH fugátu, které probíhalo s využitím titrace kyseliny sírové. Na základě této odměrné analýzy byla sestavena závislost pH fugátu na množství přidané kyseliny, která může být využita při další vědecké činnosti. Vzhledem ke skutečnosti, že snižování pH fugátu bude patrně nezbytnou technologickou součástí procesu vakuového odpařování, přínosem pro další výzkum bylo také pozorování rozsáhlého pění, které snižování pH doprovázelo. Tento jev byl patrně zapříčiněn vylučováním CO₂ z kapaliny, které je hodnotou pH přímo řízeno. Možným řešením této problematiky by mohla být technologie odplyňování fugátu, která je již předmětem probíhajícího výzkumu. V neposlední řadě byly v této části shrnuty základní principy metody plánovaného experimentu (DoE).

Hlavní částí práce byla experimentální činnost zkoumající vliv vybraných faktorů a PP. Dosažené výsledky byly porovnány se závěry některých vědeckých studií. V rámci plánovaného experimentu (DoE) byla otestována účinnost tří PP. Z provedených měření jasně vyplynulo, že neúčinnějším PP je ŘO. Ačkoliv komerční silikonový odpěňovač Erbslöh Schaum-ex pění taktéž redukoval, svůj potenciál v porovnání s ŘO neprokázal. Účinky KO pění naopak podporovaly, což je v rozporu se závěry studie [22]. Jako nejvhodnější PP lze tedy doporučit ŘO. Podrobné prozkoumání jeho účinků bylo předmětem doplňujících měření a následné analýzy, která vedla k sestavení matematického modelu, jež popisuje závislost koncentrace ŘO na vyprodukovaném množství pěny. Výsledný model, sestavený na základě experimentálně stanovených dat, představuje praktický nástroj pro optimální nastavení úpravy fugátu. Konkrétní aplikací tohoto modelu byla stanovena nejnižší efektivní koncentrace ŘO, pomocí které bude dosaženo dostatečné redukce pění. Tato hodnota byla odhadnuta na 48,6 Kč.t⁻¹ fugátu, což odpovídá koncentraci 1,979 g.l⁻¹.

Pomocí experimentálních měření byl dále zjišťován vliv konkrétních POF na výsledné pění. Tyto přípravky na daném vzorku pění podporovaly. Teorie vyjadřující nepřímou

úměru vlivu velikosti pevných částic na stabilitu třífázové pěny tak nebyla prokázána. To mohlo být způsobeno velikostí flokulovaných shluků, které nejspíše hrubě převyšovaly velikost pevných částic třífázové pěny popsaných ve studii [33].

K navazující experimentální činnosti lze doporučit výzkum mapující účinnost ŘO při použití na různých vzorcích fugátu a za reálných provozních podmínek kontinuálního vakuového odpařování. Dále potom vliv promísení PP ve vzorku a vývoj technologie, která bude schopná PP kontinuálně dávkovat a mísit.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Hodnocení výroby elektřiny z bioplynu v roce 2016. *Česká bioplynová asociace*: [online]. b.r. [cit. 2018-05-23]. Dostupné z: <http://www.czba.cz/aktuality/hodnoceni-vyroby-elektřiny-z-bioplynu-v-roce-2016.html>
- [2] AL SEADI, Teodorita, Bernhard DROSG, Werner FUCHS, Dominik RUTZ a Rainer JANSSEN. Biogas digestate quality and utilization. *The Biogas Handbook* [online]. Elsevier, 2013, s. 267-301 [cit. 2018-02-28]. DOI: 10.1533/9780857097415.2.267. ISBN 9780857094988. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780857094988500129>
- [3] MÖLLER, Kurt a Torsten MÜLLER. Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review. *Engineering in Life Sciences* [online]. 2012, 12(3), 242-257 [cit. 2018-02-28]. DOI: 10.1002/elsc.201100085. ISSN 1618-0240.
- [4] *Česká bioplynová asociace: Strategická výzkumná agenda oboru bioplyn* [online]. 2014 [cit. 2018-02-28]. Dostupné z: http://www.czba.cz/files/ceska-bioplynova-asociace/uploads/files/SVA_CzBA_2014_FINAL.pdf
- [5] KÁRA, Jaroslav a Roman KOUTNÝ. Využití fermentačních zbytků anaerobní digesce jako paliva. *Biom.cz* [online]. b.r. [cit. 2018-04-28]. ISSN 1801-2655. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuziti-fermentacnich-zbytku-anaerobni-digesce-jako-paliva>
- [6] VONDRA, Marek. *Zařízení pro zahušťování odpadní vody z bioplynových stanic*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2017. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Petr Stehlík.
- [7] Number of biogas plants and total installed capacity in Europe 2010-2014. In: *EBA: European Biogas Association* [online]. b.r. [cit. 2018-05-23]. Dostupné z: <http://european-biogas.eu/wp-content/uploads/2016/01/Graph-3-Evolution-biogas.png>
- [8] *Sigmat spol. s r.o.: Technologie pro bioplynové stanice* [online]. b.r. [cit. 2018-05-23]. Dostupné z: <http://www.sigmet.cz/sortiment/technologie-pro-bioplynové-stanice>
- [9] Průvodce výrobou a využitím bioplynu. *CZ BIOM. České sdružení pro biomasu* [online]. b.r., 2009 [cit. 2018-05-23]. Dostupné z: https://www.mpo-efekt.cz/upload/7799f3fd595eeee1fa66875530f33e8a/Pruvodce_vyrobou_vyuzitim_bioplynu_2.pdf
- [10] *Česká bioplynová asociace: Strategická výzkumná agenda oboru bioplyn* [online]. 2010 [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://biom.cz/upload/6e01d6d4c4835ec93cda508772f3bf6e/sva-oboru-bioplyn.pdf>
- [11] KNOB, Jan. *Spalování pelet z nedřevní biomasy v kotlech I* [online]. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2016 [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/60188>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.

Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Vladimír Brummer.

- [12] KOLÁŘ, Ladislav, Václav VANĚK a Stanislav KUŽEL. *Využití odpadů z bioplynových stanic. Racionální použití hnojiv - sborník z konference* [online]. In: . b.r. [cit. 2018-04-27]. ISBN 978-80-213-2006-2.
- [13] DS Energie: Web bioplynové stanice v Bělé u *Staré Paky* [online]. b.r. [cit. 2018-04-29]. Dostupné z: <http://www.dsenergie.cz/vystupy/>
- [14] KOLÁŘ, Ladislav, Václav VANĚK a Stanislav KUŽEL. *Využití odpadů z bioplynových stanic: Racionální použití hnojiv - sborník z konference* [online]. 2010 [cit. 2018-04-29]. ISBN 978-80-213-2006-2. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuziti-odpadu-z-bioplynovych-stanic>
- [15] *Zemědělské technologie: CRS Marketing s.r.o.* [online]. b.r. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.crs-marketing.cz/novinka/bioplynova-stanice-v-suchohrdlech-u-mirotslavi-pouziva-dopravni-techniku-annaburger-a-krampe-819.html>
- [16] *Česko: Vyhláška č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva, v platném znění.* b.r.
- [17] *Česko: Zákon č. 156/1998 Sb., o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (zákon o hnojivech), v platném znění.* b.r.
- [18] *Česko: Vyhláška č. 377/2013 Sb., o skladování a způsobu používání hnojiv, v platném znění.* b.r.
- [19] PUGH, Robert. *Bubble and foam chemistry*. First published. Cambridge: Cambridge University Press, 2016, 423 stran. ISBN 978-1-107-09057-6.
- [20] BIKERMANN, J. *Foams*. New York: Springer-Verlag, 1973.
- [21] GANIDI, Nafsika, Sean TYRREL a Elise CARTMELL. Anaerobic digestion foaming causes – A review. *Bioresource Technology* [online]. Elsevier Ltd, 2009, 100(23), 5546-5554 [cit. 2018-02-08]. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.06.024. ISSN 0960-8524. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.024>
- [22] KOUGIAS, P.G., P. TSAPEKOS, K. BOE a I. ANGELIDAKI. Antifoaming effect of chemical compounds in manure biogas reactors. *Water Research* [online]. Elsevier Ltd, 2013, 47(16), 6280-6288 [cit. 2018-05-12]. DOI: 10.1016/j.watres.2013.07.045. ISSN 0043-1354.
- [23] TCHOBANOGLOUS, George a Franklin BURTON. *Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1991, xvi, 1334 s. : il. ; 24 cm. ISBN 0-07-041690-7.
- [24] AUDY, Jiří. *Naučné stezky Balinské a Nesměřské údolí: Čistírny a čištění vod* [online]. b.r. [cit. 2018-05-08] Dostupné z: <http://naucnestezky.mestovm.cz/krajina-velkomeziricka/26-cistirny-a-cistenivod>.

- [25] DE LOS REYES III, Francis a Lutgarde RASKIN. Role of filamentous microorganisms in activated sludge foaming: relationship of mycolata levels to foaming initiation and stability. *Water Research* [online]. Elsevier Ltd, 2002, 36(2), 445-459 [cit. 2018-03-05]. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00227-5. ISSN 0043-1354.
- [26] KRAGELUND, Caroline, Zaneta REMESOVA, Jeppe NIELSEN, Trine THOMSEN, Kathryn EALES, Robert SEVIOUR, Jiri WANNER a Per NIELSEN. Ecophysiology of mycolic acid-containing Actinobacteria (Mycolata) in activated sludge foams. *FEMS Microbiology Ecology* [online]. Blackwell Publishing Ltd, 2007, 61(1), 174-184 [cit. 2018-03-05]. DOI: 10.1111/j.1574-6941.2007.00324.x.
- [27] HUG, Thomas. *Characterisation and Controlling of Foam and Scum in Activated Sludge Systems* [online]. Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2006 [cit. 2018-03-05]. Dostupné z: <http://hamagsc.gov.sy/lib/raghoa.pdf>. A dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences.
- [28] HEARD, Jacqueline, Emma HARVEY, Bruce JOHNSON, John WELLS a Michael ANGOVE. The effect of filamentous bacteria on foam production and stability. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* [online]. Elsevier B.V, 2008, 63(1), 21-26 [cit. 2018-03-05]. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2007.10.011. ISSN 0927-7765.
- [29] PRATS, D., F. RUIZ, B. VÁZQUEZ a M. RODRIGUEZ-PASTOR. Removal of anionic and nonionic surfactants in a wastewater treatment plant with anaerobic digestion. A comparative study. *Water Research* [online]. Elsevier Ltd, 1997, 31(8), 1925-1930 [cit. 2018-05-09]. DOI: 10.1016/S0043-1354(97)00040-7. ISSN 0043-1354.
- [30] OERTHER, D.B., F.L. DE LOS REYES, M.F. DE LOS REYES a L. RASKIN. Quantifying filamentous microorganisms in activated sludge before, during and after an incident of foaming by oligonucleotide probe hybridizations and antibody staining. *Water Research* [online]. b.r., 2001(3514, 3325–3336 [cit. 2018-05-09].
- [31] VARLEY, J., A.K. BROWN, J.W.R. BOYD, P.W. DODD a S. GALLAGHER. Dynamic multi-point measurement of foam behaviour for a continuous fermentation over a range of key process variables. *Biochemical Engineering Journal* [online]. Elsevier B.V, 2004, 20(1), 61-72 [cit. 2018-05-09]. DOI: 10.1016/j.bej.2004.02.012. ISSN 1369-703X.
- [32] DAVENPORT, R.J. a T.P. CURTIS. Are filamentous mycolata important in foaming?. *Water Science* [online]. 2002, 46(12), 529-533 [cit. 2018-03-04]. ISSN 02731223.
- [33] SUBRAMANIAN, Bhargavi a Krishna PAGILLA. Mechanisms of foam formation in anaerobic digesters. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* [online]. Elsevier B.V, 2015, 126, 621-630 [cit. 2018-03-05]. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2014.11.032. ISSN 0927-7765.
- [34] VARDAR-SUKAN, Fazilet. Foaming: Consequences, prevention and destruction. *Biotechnology Advances* [online]. Elsevier Inc, 1998, 16(5), 913-948 [cit. 2018-05-08]. DOI: 10.1016/S0734-9750(98)00010-X. ISSN 0734-9750.

- [35] GLASER, L.A., A.T. PAULSON, R.A. SPEERS, R.Y. YADA a D. ROUSSEAU. Foaming behavior of mixed bovine serum albumin–protamine systems. *Food Hydrocolloids* [online]. Elsevier Ltd, 2007, 21(4), 495-506 [cit. 2018-05-08]. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2006.05.008. ISSN 0268-005X.
- [36] GERARDI, Michael H. *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. John Wiley & Sons, Inc, 2003. ISBN 9780471468967. Dostupné také z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0471468967>
- [37] MARNERI, Matina, Daniel MAMAIS a Efi KOUTSIOUKI. *Microthrix parvicella* and *Gordona amarae* in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion systems. *Environmental Technology* [online]. TF, 2009, 30(5), 437-444 [cit. 2018-03-04]. DOI: 10.1080/09593330902760631. ISSN 0959-3330.
- [38] KARAPETSAS, George, Kirti Chandra SAHU, Khellil SEFIANE a Omar K MATAR. Thermocapillary-driven motion of a sessile drop: effect of non-monotonic dependence of surface tension on temperature. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* [online]. 2014, 30(15), 4310 [cit. 2018-05-09]. DOI: 10.1021/la5002682.
- [39] ROZIÈRE, Fanny. *Temperature dependence of viscosity of non-Newtonian materials* [online]. 2012 [cit. 2018-05-09]. Dostupné z: https://www.ifm.tu-berlin.de/fileadmin/fg49/AbschlussarbeitundProjekte/messungen/internship_report_FannyRoziere_Temperature_dependence_of_viscosity_of_non_Newtonian_materials.pdf. TU-Berlin. Vedoucí práce B. Emek Abali.
- [40] VIJAYARAGHAVAN, K, A NIKOLOV, D WASAN, B GALLOWAY, M CROWDER, M STONE a Z QUERSHI. Radioactive Waste Foams: Formation and Mitigation. *Journal of Environmental Engineering* [online]. 2006, 132(7), 716-724 [cit. 2018-05-09]. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2006)132:7(716). ISSN 0733-9372.
- [41] BINDAL, S. K., G. SETHUMADHAVAN, A. D. NIKOLOV a D. T. WASAN. Foaming mechanisms in surfactant free particle suspensions. *AIChE Journal* [online]. Hoboken: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 2002, 48(10), 2307-2314 [cit. 2018-03-05]. DOI: 10.1002/aic.690481020. ISSN 0001-1541.
- [42] JÍCHA, Jaroslav. *KDP - Difuzní pochody: Podklad k přednášce předmětu*. Vysoké učení technické v Brně, 2017.
- [43] Bjerrum plot: Distribution of DIC (Carbonate) species. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, b.r. [cit. 2018-05-10]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carbonate_Bjerrum.gif
- [44] *TEGO® Foamex: TECHNICAL BACKGROUND - DEFOAMERS* [online]. s. 44-51 [cit. 2018-05-22]. Dostupné z: <http://www.haipeichem.com/uploadfile/2013/1108/20131108045139502.pdf>
- [45] www.alkholesence.cz: *Vše pro domácí pálení - eshop* [online]. b.r. [cit. 2018-05-22].
- [46] DIVÍLEK, Petr. *Analýza reologických vlastností rostlinných olejů a jejich složek*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií,

2014, 73 l. : fot., grafy, tabulky CD-ROM.

- [47] *SOKOFLOK: Teorie flokulantů* [online]. b.r. [cit. 2018-05-23]. Dostupné z: <http://www.sokoflok.cz/www/script/main.php?ac=stranka&id=5&menu=5>
- [48] HEVIÁNKOVÁ, Silvie, Radek SOUCEK, Miroslav KYNCL a Nadezda SUROVCOVÁ. Contribution To The Study Of Flocculation Of Digestate. *GeoScience Engineering* [online]. Ostrava: De Gruyter Open Sp. z o.o, 2015, 61(3), 37-44 [cit. 2018-03-12]. DOI: 10.1515/gse-2015-0021.
- [49] *ČSN EN 12880: Charakterizace kalů – Stanovení veškerých látek a obsahu vody*. b.r.
- [50] MAROŠ, Bohumil. Plán experimentu a statistická korektnost modelu. *Kvaternion* [online]. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav matematiky, b.r., 3(1), 17-32 [cit. 2018-05-06]. ISSN 1805-1332.
- [51] HOLEC, Tomáš. *Plánovaný experiment*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2016. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství,. Vedoucí práce Pavel Popela.
- [52] *The Minitab blog: DOE Center Points: What They Are & Why They're Useful* [online]. b.r. [cit. 2018-05-06]. Dostupné z: <http://blog.minitab.com/blog/michelle-paret/doe-center-points-what-they-are-why-theyre-useful>
- [53] SMYTH, Matthew. Foaming: The risks and finding solutions. *Recycling & Waste World: Anaerobic digestion* [online]. b.r. [cit. 2018-05-15]. Dostupné z: <https://www.aquaenviro.co.uk/wp-content/uploads/2015/10/Foaming-The-risks-and-finding-solutions-Recycling-Waste-World-May-2013-Smyth-M..pdf>
- [54] *ZunZunSite3: Online Curve Fitting and Surface Fitting Web Site* [online]. b.r. [cit. 2018-05-21]. Dostupné z: <http://zunzun.com/>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Symboly	Význam	Jednotka
D	průměr	[m]
g	gravitační zrychlení	[m.s ⁻²]
H	výška	[m]
K	Henryho konstanta	[Pa]
m	hmotnost	[kg]
p	tlak	[Pa]
r	poloměr	[m]
r^2	koeficient determinace	[-]
T	teplota	[°C]
V	objem	[l]
w	obsah	[% hm.]
y	odezva experimentu	[-]
σ	povrchové napětí	[N.m ⁻¹]

Indexy	Význam
bp	brýdových par
dr	sušina
f	fugát
c	celkový
CO_2	oxid uhličitý
max	maximální
p	pěna
w	voda
0	původní

Zkratky	Význam
BPS	bioplynová stanice
BP	brýdové páry
FZ	fermentační zbytky
KO	kyselina olejová
OZE	obnovitelné zdroje energie

POC	polymerní organický flokulant
PP	protipěnicí přípravek
ŘO	řepkový olej
SO	silikonový odpěňovač Erbslöh Schaum-ex

8 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha č. 1: Protokol laboratorní analýzy testovaného vzorku fugátu.

Příloha č. 2: Průběh provozních podmínek jednotlivých experimentů.

9 PŘÍLOHY

9.1 Příloha č. 1: Protokol laboratorní analýzy testovaného vzorku fugátu

LABTECH s.r.o., zkušební laboratoře č. 1147 akreditované ČIA dle ČSN EN ISO/IEC 17025:2005



Zkušební laboratoř Brno
Polní 23/340, 639 00 Brno



L 1147

PROTOKOL O ZKOUŠCE č. 3352/2018

Strana: 1
Stran celkem: 2

Zákazník: agriKomp Bohemia s.r.o.
Ostopovická 756/10
664 47 Střelice

Analyzovaný materiál: digestát
Datum a čas příjmu: 26.2.2018 13:23
Datum analýzy: 26.2.2018 - 7.3.2018
Datum odběru: 12.2.2018
Odběr provedl: Zákazník

Č. vzorku	Označení vzorku				
5124	Fugát (odběr 12.2.2018)				
Parametr	jednotka	č. vzorku: 5124	NM	Identifikace zkušební metody	Akr
Rozpuštěné látky	mg/l	43600	12%	GRA 01:ČSN 757346	(1) A
Nerозpuštěné látky	mg/l	57600	12%	GRA 01:ČSN EN 872	(1) A
CHSK Cr	mg/l	83900	10%	VOL 05:ČSN ISO 6060	(1) A
Síra	mg/l	506	20%	ICP 02:ČSN EN ISO 11885	(1) A
Sušina	%	8,50	10%	GRA 03A:ČSN 720102, ČSN EN 14346	(1) A
Spalitelné látky	% suš.	63,1	10%	GRA 04A:ČSN EN 12879, ČSN 465735	(1) A
Amoniakální dusík	mg/l	3200	20%	SPE 12:ČSN ISO 7150-1	(1) A
Dusičnany	mg/l	<0,01		SPE 08:ČSN ISO 7890-3	(1) N
Dusitany	mg/l	0,15		SPE 09:ČSN EN 26777	(1) N
Dusík celkový	mg/l	8720	10%	VOL 11A:ČSN 465735, ČSN EN 13342	(1) A
pH		8,4		ECH 01B:ČSN 465735, ČSN EN 12176, ČSN ISO 10390	(1) A
Vápník	mg/l	1490	20%	ICP 02:ČSN EN ISO 11885	(1) A
Hořčík	mg/l	479	20%	ICP 02:ČSN EN ISO 11885	(1) A
Draslík	mg/l	6340	20%	ICP 02:ČSN EN ISO 11885	(1) A
Fosfor celkový	mg/l	586	20%	ICP 04A:ČSN EN ISO 11885	(1) A
Chrom	mg/kg suš.	9,13	20%	ICP 04A:ČSN EN ISO 11885	(1) A
Měď	mg/kg suš.	79,3	20%	ICP 04A:ČSN EN ISO 11885	(1) A
Arsen	mg/kg suš.	<0,59		ICP 03B:ČSN EN ISO 17294-2	(1) A
Kadmium	mg/kg suš.	0,27	20%	ICP 03B:ČSN EN ISO 17294-2	(1) A
Rtuť	mg/kg suš.	0,765	20%	AAS 06-07:ČSN EN ISO 16968, EN ISO 16968, ČSN 465735, ČSN EN 71-3, JPP ÚKZUZ 03	(1) A
Molybden	mg/kg suš.	10,2	20%	ICP 03B:ČSN EN ISO 17294-2	(1) A
Nikl	mg/kg suš.	8,58	20%	ICP 04A:ČSN EN ISO 11885	(1) A
Olovo	mg/kg suš.	1,48	20%	ICP 03B:ČSN EN ISO 17294-2	(1) A
Zinek	mg/kg suš.	373	20%	ICP 04A:ČSN EN ISO 11885	(1) A

Poznámka:

Pro stanovení rozpuštěných a/nebo nerozpuštěných látek byl použit filtr ze skleněných mikrovláken Filpap Z8, ϕ 47 mm.
Pro stanovení kovů byl vzorek extrahován lučavkou královskou dle ISO 11466.

pH měřeno v původním vzorku

Číslice u označení zkušební metody označuje pracoviště, na kterém byl parametr stanoven: 1-Labtech Brno, Polní 23/340, 639 00 Brno;
2-Labtech Paskov, Rudé armády 637,739 21 Paskov; 4-Hygienické laboratoře Klatovy, Pod Nemocnicí 683,339 01 Klatovy;

4a-Labtech Sušice, Pražská 1087,342 01 Sušice

LABTECH s.r.o., zkušební laboratoře č. 1147 akreditované ČIA dle ČSN EN ISO/IEC 17025:2005



Zkušební laboratoř Brno
Polní 23/340, 639 00 Brno



PROTOKOL O ZKOUŠCE č. 3352/2018

Strana: 2

Stran celkem: 2

Nejistota měření (NM) je definována jako rozšířená nejistota měření na hladině významnosti 95% s koeficientem rozšíření $k=2$ a nezahrnuje nejistotu odběru. Nejistota je vyjádřena v souladu s EA-4/16. K hodnotám výsledků pod spodní a nad horní mezi stanovitelnosti se nejistota nevztahuje.

Informace "Akr" rozlišuje akreditované (A) a neakreditované (N) standardní operační postupy (SOP). Zkoušky s uděleným flexibilním rozsahem akreditace jsou označeny FRA. Akreditované zkoušky provedené v jiné laboratoři jako subdodávky jsou označeny SA.

Výsledky zkoušek se týkají pouze zkoušených předmětů uvedených výše.

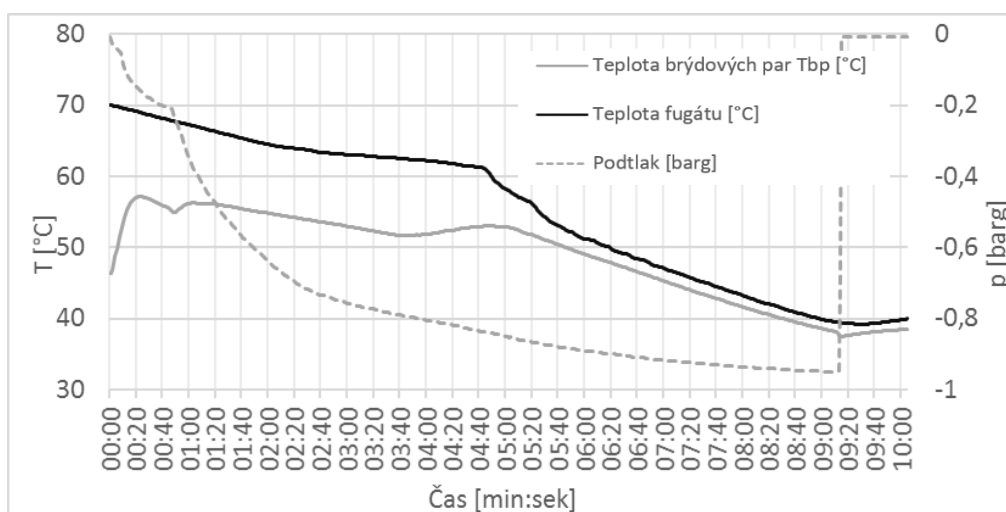
Protokol nenahrazuje jiné dokumenty, např. správního charakteru a státního odborného dozoru.

Tento protokol může být reprodukován pouze celý, jinak jen s písemným souhlasem laboratoře.

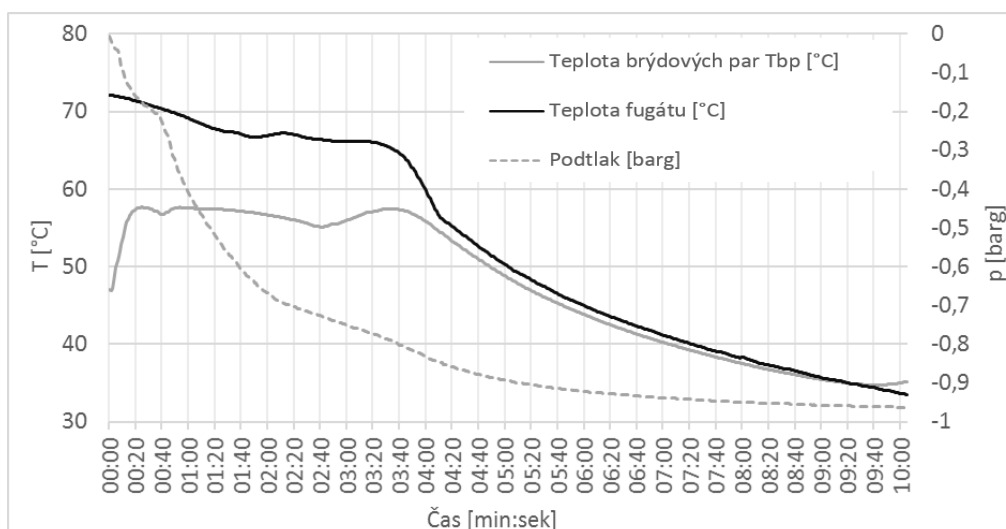
Protokol vystaven:
7.3.2018

Ing. Pavel Hradil
vedoucí Zkušební laboratoře Brno

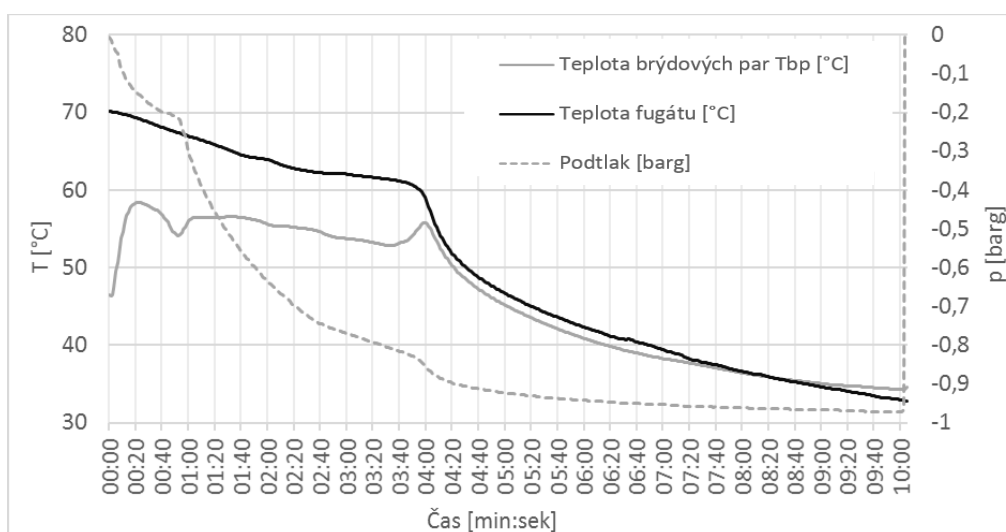
9.2 Příloha č. 2: Grafy provozních podmínek experimentů DoE



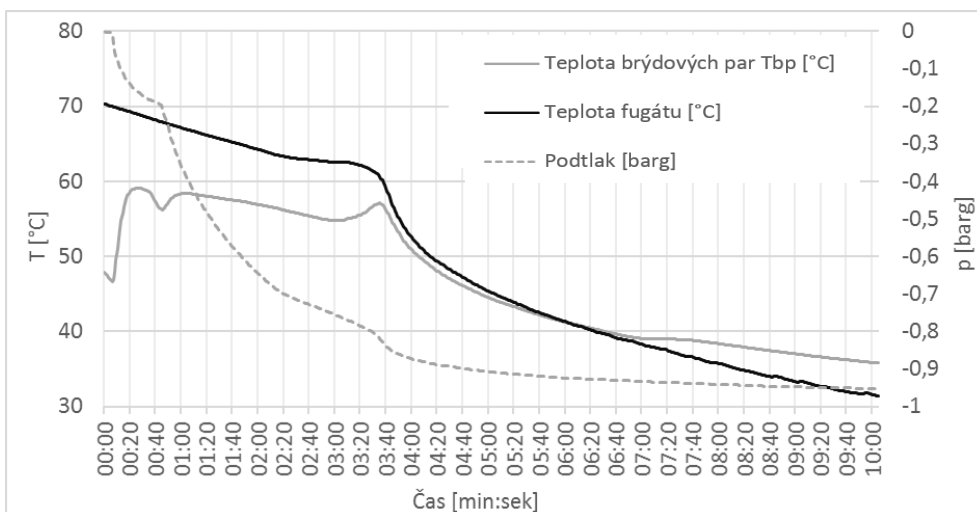
Obr. 46 Průběh provozních podmínek měření č. 1.



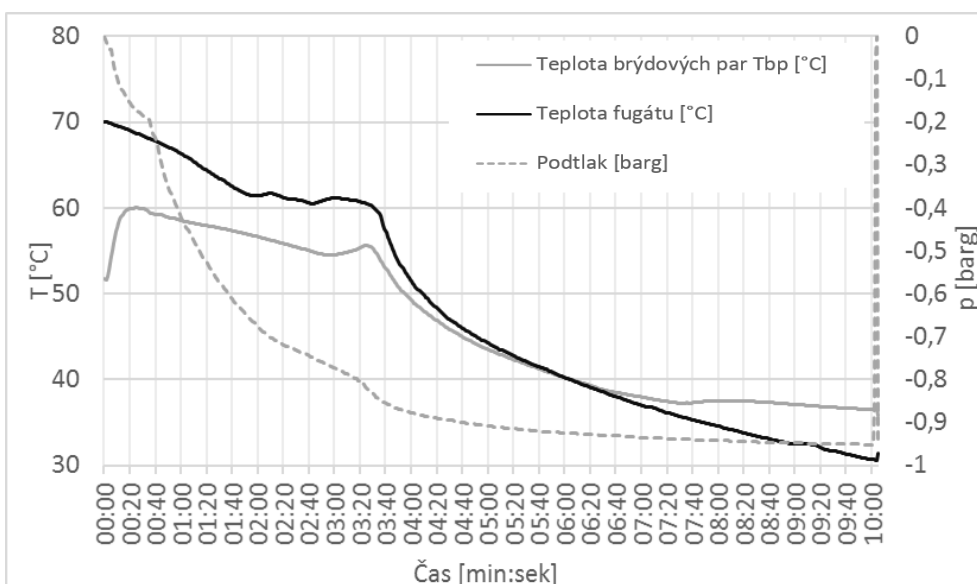
Obr. 47 Průběh provozních podmínek měření č. 3.



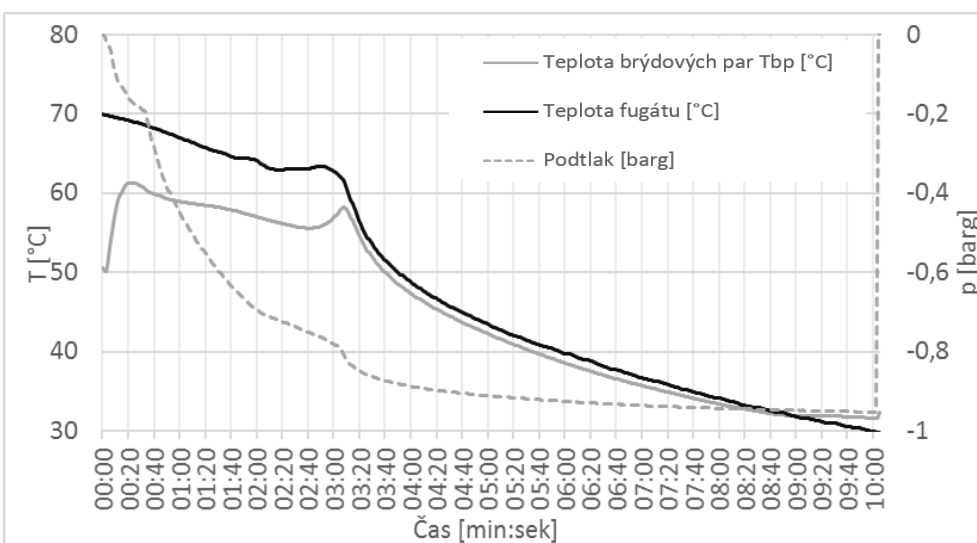
Obr. 48 Průběh provozních podmínek měření č. 5.



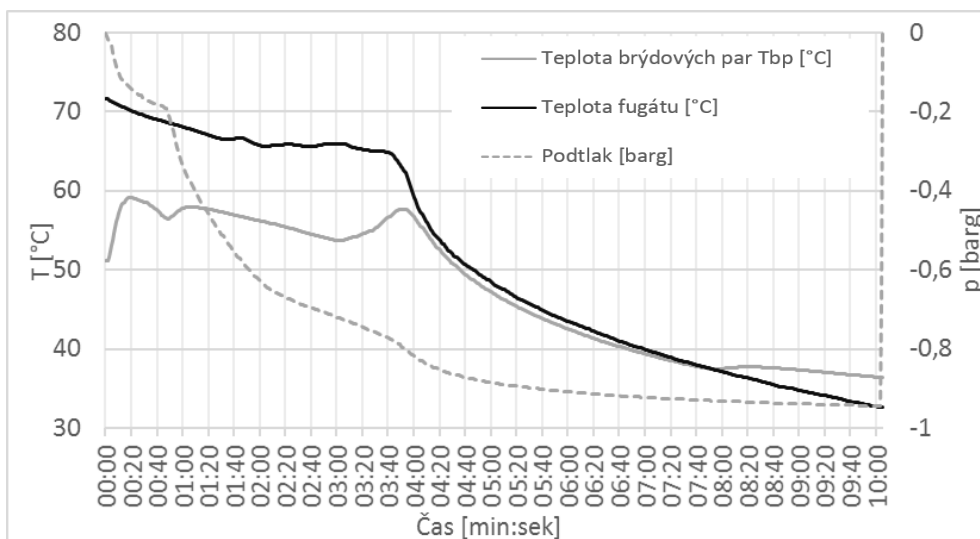
Obr. 49 Průběh provozních podmínek měření č. 8.



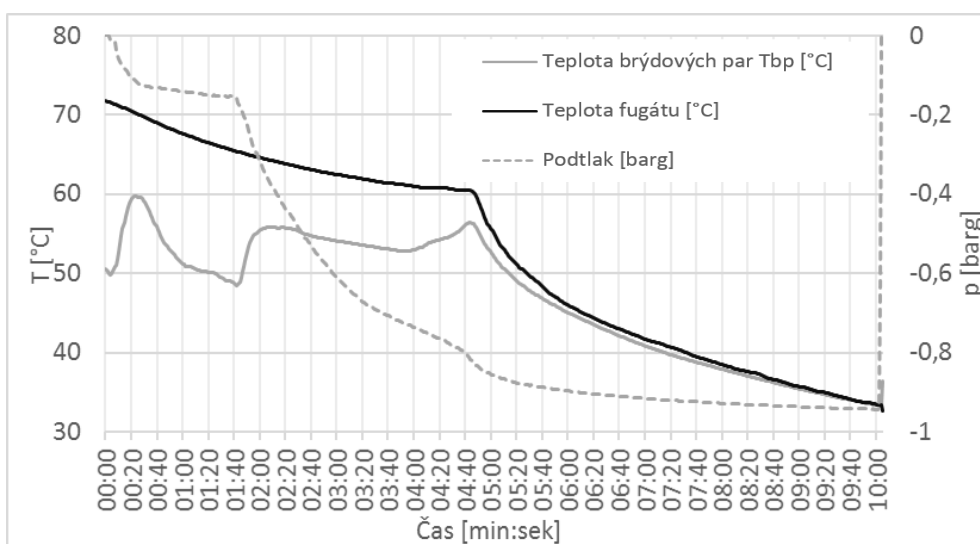
Obr. 50 Průběh provozních podmínek měření č. 9.



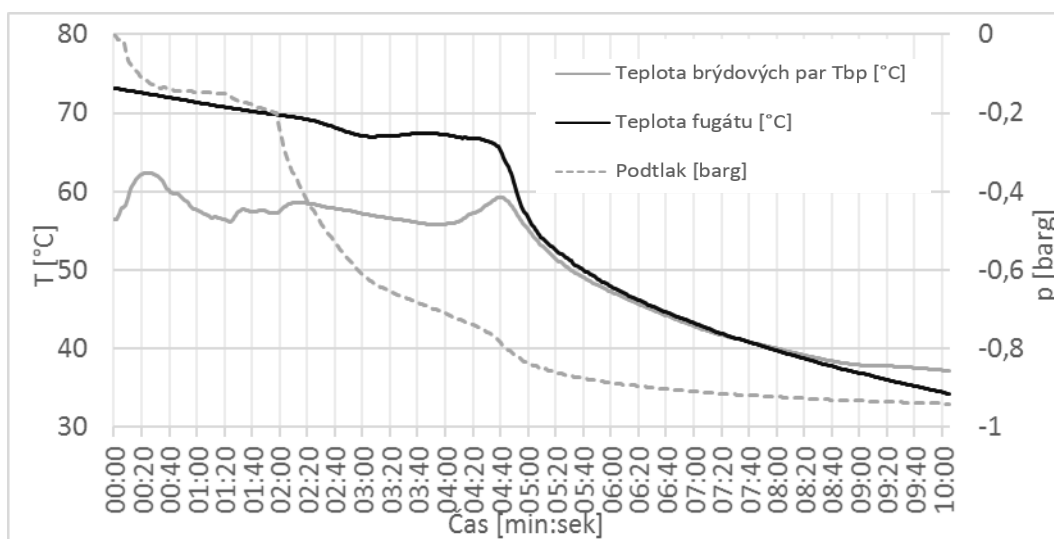
Obr. 51 Průběh provozních podmínek měření č. 10.



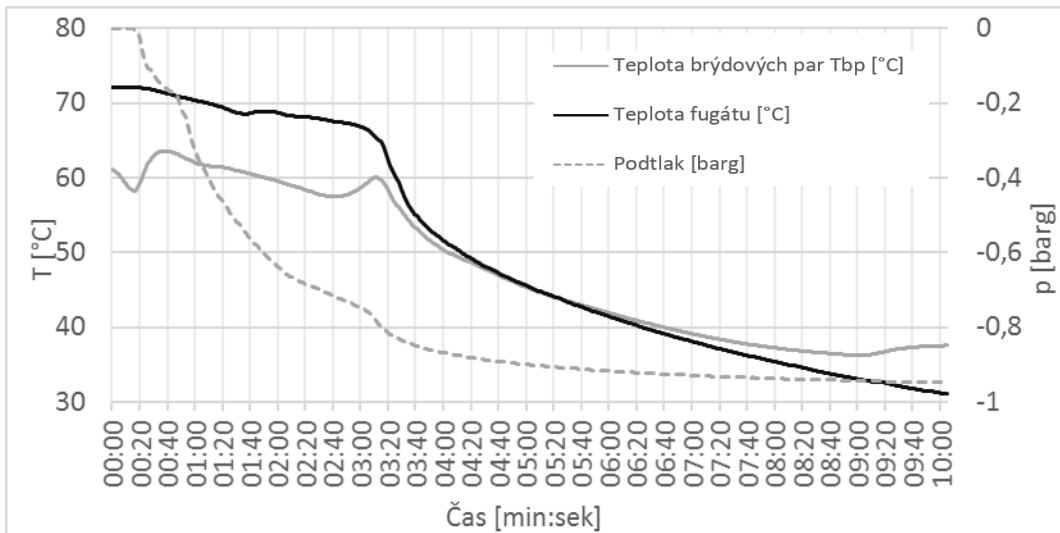
Obr. 52 Průběh provozních podmínek měření č. 11.



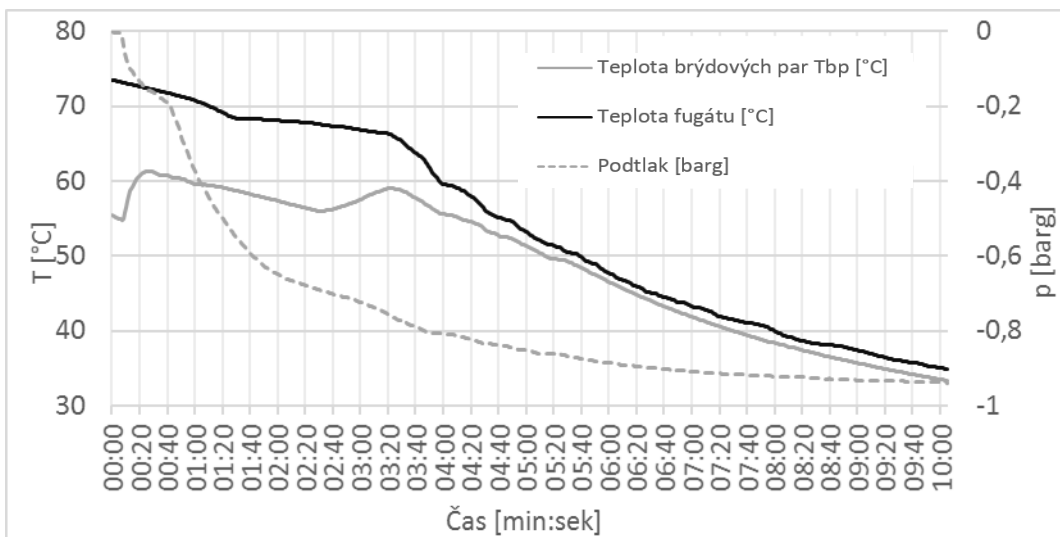
Obr. 53 Průběh provozních podmínek měření č. 12.



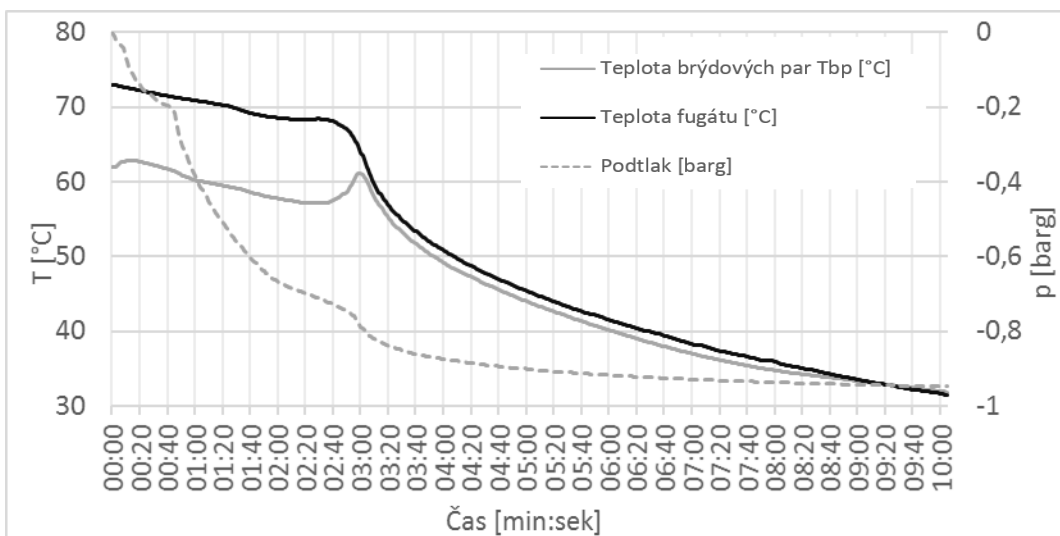
Obr. 54 Průběh provozních podmínek měření č. 13.



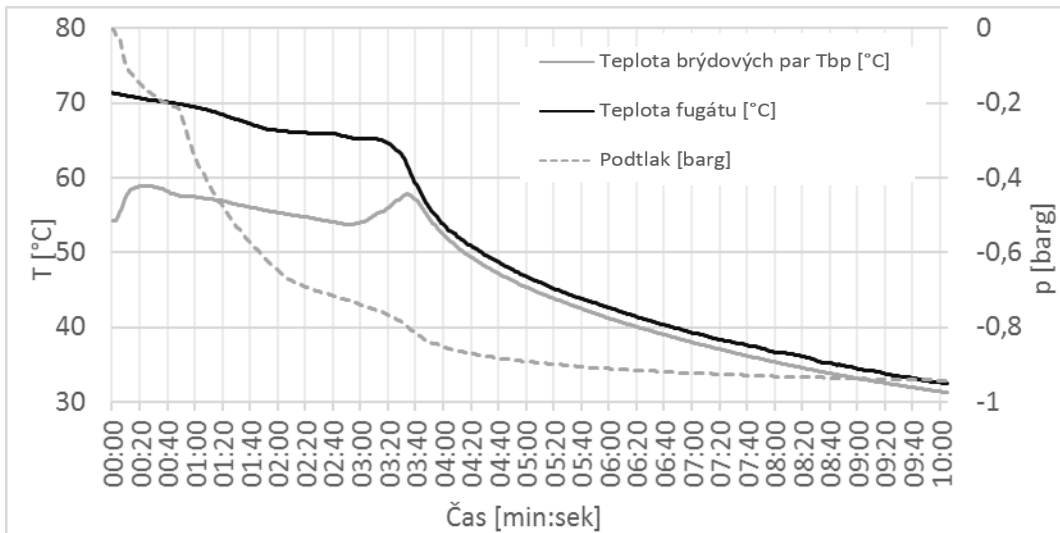
Obr. 55 Průběh provozních podmínek měření č. 14.



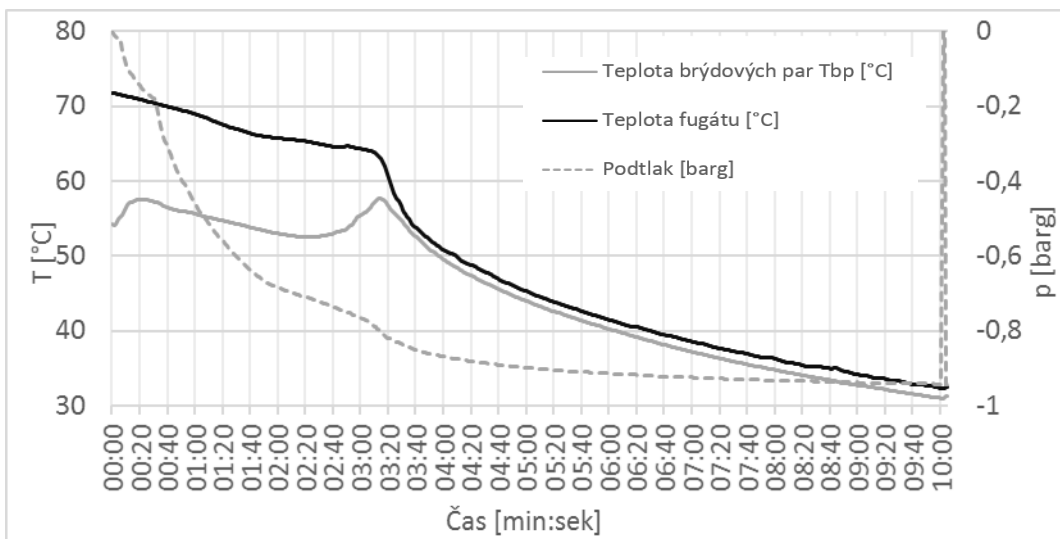
Obr. 56 Průběh provozních podmínek měření č. 15.



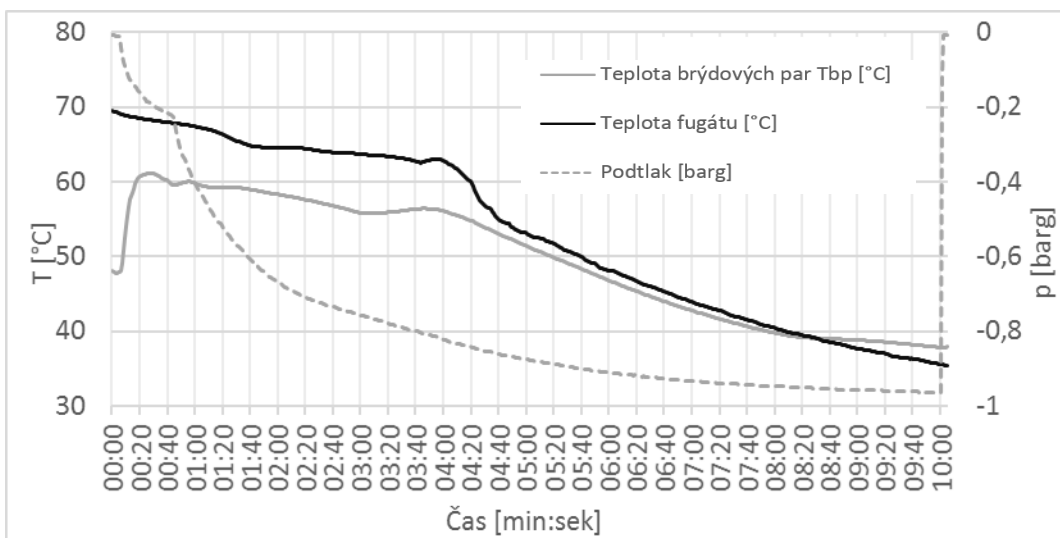
Obr. 57 Průběh provozních podmínek měření č. 16.



Obr. 58 Průběh provozních podmínek měření č. 17.



Obr. 59 Průběh provozních podmínek měření č. 18.



Obr. 60 Průběh provozních podmínek měření č. 24.