



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ

INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

KVANTIFIKACE ODPADU Z POTRAVIN V KOMUNÁLNÍM ODPADU A MOŽNOSTI ZPRACOVÁNÍ TOHOTO ODPADU

QUANTIFICATION OF FOOD WASTE IN MUNICIPAL WASTE AND THE POSSIBILITY OF PROCESSING THIS WASTE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Marie Orságová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1715/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav chemie potravin a biotechnologií
Studentka: **Bc. Marie Orságová**
Studijní program: Chemie a technologie potravin
Studijní obor: Potravinářská chemie a biotechnologie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Kvantifikace odpadu z potravin v komunálním odpadu a možnosti zpracování tohoto odpadu

Zadání diplomové práce:

1. Zpracujte literární rešerši k řešené problematice
2. Provedte průzkum složení a množství potravinářského odpadu generovaného v domácnosti
3. Provedte analýzu základních prvků v jednotlivých typech odpadu
4. Provedte energetickou a materiálovou bilanci potravinářského odpadu generovaného v domácnosti

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Marie Orságová
studentka

doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Ivana Márová, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Teoretická studie anaerobní digesce je navržena za účelem predikce množství bioplynu v potravinářském odpadu. V teoretické části je charakterizováno zpracování biologicky rozložitelného odpadu a také využití bioplynu a výpočtové metody pro stanovení produkce bioplynu. V experimentální části byla použita analytická technika optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) pro stanovení minerálních látek (K, Ca, P, Mg, Na, Zn, Cu, Fe a Mn) v potravinářském odpadu a také elementární analýza pro stanovení uhlíku, kyslíku, vodíku a dusíku v bioodpadu. Tato práce poskytuje zjednodušený model, který předpovídá produkované množství bioplynu a mohl by být použit pro další studie proveditelnosti, například pro dimenzování bioreaktorů. Metoda může být použita pro jiné výchozí materiály a opakována pro další podobné aplikace ve snaze rozšířit systémy anaerobní digesce jako zdroje čisté energie.

KLÍČOVÁ SLOVA

Bioplyn, potravinářský odpad, anaerobní digesce, elementární analýza, ICP-OES

ABSTRACT

The theoretical study of anaerobic digestion is designed to predict the amount of biogas in food waste. The theoretical part characterizes the processing of biodegradable waste as well as the use of biogas and the calculation method for determining biogas production. In the experimental part, the analytical technique of inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) was used to determine minerals (K, Ca, P, Mg, Na, Zn, Cu, Fe and Mn) in food waste, as well as elemental analysis for carbon, oxygen, hydrogen and nitrogen determination. This thesis provides a simplified model that predicts the amount of produced biogas and could be used for further feasibility studies, such as bioreactors dimensioning. The method can be used for different starting materials and repeated for other similar applications in an effort to extend anaerobic digestion systems as a source of clean energy.

KEYWORDS

Biogas, Food waste, Anaerobic digestion, Elemental analysis, ICP-OES

ORSÁGOVÁ, Marie. *Kvantifikace odpadu z potravin v komunálním odpadu a možnosti zpracování tohoto odpadu* [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-05-13]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139245>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie potravin a biotechnologií. Vedoucí práce Pavel Diviš.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně s využitím uvedených pramenů a literatury. Diplomová práce patří majetku Fakulty chemické VUT v Brně a ke komerčním účelům může být použita pouze se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkanem FCH VUT.

.....
podpis studentky

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji panu doc. Ing. Pavlu Divišovi Ph.D., vedoucímu mé diplomové práce, za trpělivost, veškerou pomoc, odborné vedení a konzultace, které mi v průběhu psaní mé diplomové práce poskytl.

OBSAH

1	ÚVOD.....	8
2	TEORETICKÁ ČÁST	9
	2.1 Odpadového hospodářství	9
	2.1.1 Biologicky rozložitelný odpad (BRO).....	9
	2.1.2 Biologicky rozložitelný komunální odpad (BRKO).....	9
	2.1.3 Odpady z potravinářského průmyslu	9
	2.2 Aerobní zpracování biologicky rozložitelného odpadu.....	10
	2.2.1 Kompostování	10
	2.3 Anaerobní zpracování biologicky rozložitelného odpadu	12
	2.3.1 Chemické složení substrátů pro biomethanizaci	12
	2.3.2 Vznik bioplynu	13
	2.3.3 Růstové podmínky methanogenních mikroorganismů	14
	2.3.4 Technologie výrobních postupů	15
	2.3.5 Reaktory	16
	2.3.6 Plynojemy	20
	2.3.7 Technologie čištění a úpravy bioplynu	20
	2.3.8 Chemické složení bioplynu	21
	2.4 Využití bioplynu	21
	2.5 Výpočtové metody pro stanovení produkce bioplynu.....	22
	2.5.1 Buswellova metoda.....	22
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	25
	3.1 Laboratorní vybavení	25
	3.1.1 Chemikálie	25
	3.1.2 Pomůcky a přístroje	25
	3.2 Charakteristika materiálu.....	26
	3.3 Příprava mineralizátů z potravinářského odpadu.....	26
	3.4 Příprava roztoků potravinářského odpadu pro prvkovou analýzu	27
	3.4.1 Příprava standardních roztoků.....	27
	3.5 Prvková analýza a vyhodnocení dat	28
	3.6 Stanovení celkového dusíku dle Kjeldahla.....	29

3.7	Charakterizace pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu.....	30
3.8	Stanovení vybraných prvků pomocí elementární analýzy.....	30
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	31
4.1	Charakterizace potravinářského odpadu.....	31
4.2	Chemické složení potravinářského odpadu	31
4.2.1	Elementární analýza	32
4.2.2	Stanovení makroprvků a mikroprvků v potravinářském odpadu	33
4.2.3	Charakterizace materiálu pomocí rastrovací elektronové mikroskopie.....	35
4.3	Potenciál pro vznik bioplynu	41
4.4	Případová studie pro město Brno	42
5	ZÁVĚR.....	44
6	ZDROJE.....	45
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	49

1 ÚVOD

V posledních letech stále více roste zájem o obnovitelné zdroje energie, kam lze například zařadit využití energie větru, vody, slunečního záření, biomasy nebo bioplynu. Využívají se především z důvodu snižování emisí skleníkových plynů a znečišťování životního prostředí. Využití obnovitelných zdrojů v České republice posledních pár let stagnuje, i přesto došlo v posledním desetiletí ke značnému nárůstu jeho využití a má potenciál rozšíření v budoucnosti [1].

Úbytek fosilních paliv a ekologický soulad s omezením skleníkových plynů přitáhl zájem o nekonvenční paliva z biozdrojů a odpadů. Anaerobní digesce přeměňuje odpadní materiál na cenné zdroje a současně snižuje objemy odpadu. Bioplyn se vyrábí biomethanizací a je považován za čistý zdroj energie pro ty, kteří chtějí alternativní energetickou cestu. Anaerobní digesce dokáže přeměňovat organický odpad (kal z odpadních vod, zemědělský a potravinářský odpad, zvířecí a lidský hnůj) na energii. Kromě toho je vyrobený digestát dobrou půdní přísadou a může být využíván v zemědělství ke zvýšení produkce plodin. Mezi výhody anaerobní digesce patří výroba energie (bioplyn), materiálové využití (hnojiva) a eliminace odpadu (úprava odpadu). Kromě toho může produkce bioplynu posílit zemědělský sektor k překonání energetických problémů, zvýšit efektivitu a samozřejmě sloužit jako služba zohledňující ekologickou shodu [2–4].

Anaerobní digesce je prominentní a ekonomicky výhodná technika pro výrobu biomethanu z biologicky rozložitelných materiálů. Přebíhá organické hmoty na bioplyn ve čtyřech po sobě jdoucích fázích, tj. hydrolyza, acidogeneze, acetogeneze a metanogeneze. V počátečních fázích se organické sloučeniny přeměňují na jednoduché monomery, těkavé mastné kyseliny a vodík. Nakonec se tyto meziprodukty pomocí methanogenů přeměňují na CH_4 . Typické složení bioplynu je 55–80 % CH_4 a 20–45 % CO_2 , přičemž může obsahovat i nečistoty jako H_2 a H_2S [5].

Produkce ovoce a zeleniny je vysoká, ale kvůli velmi malému počtu zpracovatelských odvětví dochází k plýtvání a potenciál celkové produkce je velmi vysoký. Potravinářské odpady jsou bohatým zdrojem sacharidů, škrobu, celulózy, minerálních látek a organických kyselin. Tudíž lze odpadní materiál z ovoce a zeleniny po zpracování považovat za nejvhodnější substráty pro anaerobní fermentaci [6,7].

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Odpadové hospodářství

Odpadové hospodářství je technologickým odvětvím, které se dotýká všech stupňů výrobního a spotřebního cyklu. Začíná to těžbou surovin, přes výrobu, dopravu a spotřebu produktů, až po jejich odstranění. Vedlejší materiály vznikající při výrobě produktů tvoří významnou část odpadů [8].

Hlavní cíle odpadového hospodářství jsou předcházet vzniku odpadů nebo je omezovat, a pokud již odpady vzniknou, nakládat s nimi tak, aby mohly být maximálně využity jako sekundární suroviny v původní nebo upravené podobě, a aby minimálně narušovaly životní prostředí [8].

Nový zákon č. 541/2020 Sb., o odpadech vešel v účinnost od 1.ledna 2021 je reakcí na směrnici Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 2008/98/ES ze dne 19.listopadu 2008 o odpadech a o zrušení některých směrnic, má více podpořit oběhové hospodářství. Hlavním cílem oběhové ekonomiky je oddělení hospodářského růstu od nepřiměřeného vyčerpávání přírodních zdrojů a zhoršování životního prostředí. Oběhová ekonomika může být definována jako regenerativní systém, ve kterém se jedná o přiblížení se k uzavření smyčky materiálů a energie. Nový zákon má ukázat, že využívání nebo zpracovávání biologicky rozložitelného odpadu, jde i jinými způsoby než pouhým uložením na skládku. Zpracování vytříděných BRO pomocí kompostování a bioplynových stanic by mělo být přednější, než skládkování. Pro tento účel vznikla příloha č. 4 zákona č. 541/2020 Sb., kde je uvedeno, že bioplynová stanice zpracovávající biomasu a vedlejší produkty zemědělské výroby může maximální množství tohoto odpadu tvořit 30 % z celkové roční kapacity zařízení [9, 10].

2.1.1 Biologicky rozložitelný odpad (BRO)

Biologicky rozložitelné odpady podléhají aerobnímu nebo anaerobnímu rozkladu. Při zpracování BRO se nabízí několik možností jeho méně či více účinného využití. Bioodpad lze úspěšně zpracovávat hlavně kompostováním nebo anaerobní digescí. Mezi biologicky rozložitelné odpady patří zejména odpady zemědělské, zahradnické a lesnické, odpady z potravinářského průmyslu, papírenského průmyslu, z kožedělného a textilního průmyslu, ze zpracování dřeva, papírové a dřevěné obaly, čistírenské a vodárenské kaly a rovněž komunální bioodpady [11].

2.1.2 Biologicky rozložitelný komunální odpad (BRKO)

Biologicky rozložitelné odpady jsou významnou kvantitativní složkou komunálního odpadu. Podle analýz tvoří BRKO v celé Evropě 30–40 % komunálního odpadu. Jejich sběr, zpracování a odstraňování je díky jejich vlastnostem, jako jsou fermentabilita a vyšší obsah vody znesnadňující energetické využití, pořád dosti problematický [11].

2.1.3 Odpady z potravinářského průmyslu

V potravinářském průmyslu téměř vůbec nevzniká nebezpečný odpad, jelikož se v převážné míře produkují kapalné opady, obsahující skoro vždy organické látky, které jsou dobře

biologicky rozložitelné. Odpady lze přepracovat na zemědělsky nebo jinak využitelné druhotné suroviny (krmiva, hnojiva). Využívání druhotných surovin a odpadů z potravinářského průmyslu má svá specifika dána proměnlivostí surovin, sezónností výroby, širokým spektrem výrobků a jejich častou obměnou [8], [11].

Část potravinářských výrobků se stává odpadem zejména z důvodů nesplnění hygienických podmínek. Jedná se o látky a odpady v potravinářském průmyslu, které se řadí mezi živočišné tuky, mléko a mléčné výrobky. Tyto látky mohou obsahovat těžké kovy, PCB (polychlorované bifenyly), rezidua pesticidů, mykotoxiny, parazity v nepřípustných koncentracích. Dále zde je řazen odpad z biotechnologických výrob obsahující zbytky antibiotik, které nejsou vhodné pro následující využívání v zemědělství [8], [11].

2.2 Aerobní zpracování biologicky rozložitelného odpadu

2.2.1 Kompostování

Kompostování je biologická metoda, kterou se za kontrolovatelných podmínek aerobních procesů a činností mikroorganismů přeměňuje biologicky rozložitelný odpad na zralý kompost, ten nadále může být využíván jako hnojivo. Bioodpad zde hraje zásadní roli a v tomto kontextu ho lze považovat za cennou surovinu nikoliv za odpad. Jednu z nejdůležitějších rolí při kompostování hraje surovinová skladba, přesněji poměr uhlíku a dusíku, přítomnost mikroorganismu, dostačující množství strukturního materiálu, které dovolí přístup kyslíku a vhodná vlhkost. Při procesu dochází ke snižování množství odpadu doposud převážně ukládaného na skládkách komunálních odpadů [12, 13].

Jeden z hlavních důvodů ke kompostování je ten, že bioodpad je jediným druhem odpadu, který lze 100 % recyklovat a tím získat organominerální hnojivo. Bioodpad se mění v kompost, jehož prostřednictvím se do půdy vrací živiny a organické látky. Tudiž jestli se organická hmota skládkuje bez přístupu vzduchu, tak dochází k hnilobě. Tímto procesem vzniká metan, který se řadí mezi nežádoucí skleníkové plyny. Pokud je skládkován bioodpad, celá skládka je nestabilní, navíc jsou ze skládky jímány vody, které mají toxické vlastnosti, jelikož jsou to výluhy organických kyselin. Skládkování je vhodné pouze pro inertní, tedy stabilní nebo neměnný odpad, což bioodpad není. Skládkováním bioodpad nemá žádné další využití a není začleněn zpět do koloběhu v přírodě [12].

Průběh kompostování

Průběh kompostování se rozděluje do 3 fází. První termofilní fáze bývá nazývána i fází rozkladnou, kvůli druhů bakterií zajišťující rozklad v této fázi, kde dochází k zahřátí kompostu na teplotu 50–70 °C, nadále dochází k poklesu pH, protože se tvoří organické kyseliny, jako je kyselina mravenčí, octová a propanová. Mikroorganismy rozkládají složité organické kyseliny na jednodušší anorganické. Nejdříve se odbourávají cukry, škroby, lipidy a bílkoviny, poté celulóza a další dřevní části. Během termofilní fáze dojde k vyčerpání snadno rozložitelných látek, tudíž lze říct, že materiál je stabilizován. Také v první fázi musí být dodržena dostatečná aerace, což se může provést přehazováním [12].

Druhá fáze bývá nazývána mezofilní a vyznačuje se poklesem teploty na 40–45 °C. Mezofilní fáze je také fází přeměny, jelikož se mění složení mikroorganismů, vznikají

humusové látky a ve zrajícím kompostu nelze rozeznat původní složky. Kompost vznikající ke konci druhé fáze lze využít jako hnojivo [8, 12].

Poslední fáze bývá označována jako fáze dozrávání. Teplota klesá na teplotu okolí. Objevují se kokovité bakterie, žížaly, roztoči a další organismy, tudíž lze říci, že kompost není toxický. Kompost získává konečný vzhled, jelikož během této fáze se vytváří vazby, které zajistí kvalitní a stabilní kompost vhodný pro využívání jako hnojivo [8, 12].

Faktory ovlivňující kompostování

Mezi hlavní faktory ovlivňující kompostování se řadí vlhkost, zrnitost, poměr C:N, provzdušňování a teplota. Vlhkost je různá podle složení, avšak optimální hodnota by se měla pohybovat okolo 40–70 %. Regulovat ji lze buď přidáním suchých materiálů (seno nebo sláma), anebo vlhčením materiálu [12].

Zrnitost, homogenita usměrňuje velikost styčného povrchu, který bývá následně osídlován mikroby, jenž zajišťují rozklad. Odpad je upravován drcením a mícháním [12].

Poměr organické a anorganické složky ovlivňuje dobu trvání kompostování i výsledný zralý kompost. Snahou je dosáhnout hodnoty poměru C:N 30(35):1. U čerstvě založeného kompostu je hodnota vyšší než ve finálním [12].

Mezi další faktor se řadí provzdušňování, které se provádí překopáváním kompostu. Obsah kyslíku by měl být v kompostu zastoupen minimálně 3 %, pokud tomu tak není, nastupují anaerobní hnilobné procesy [8, 12].

Vyšší teploty lze dosáhnout zakrýváním folií, geotextilií, či naopak teploty nižší překopáváním nebo zavlažováním [12].

Typy kompostování

Způsoby kompostování lze rozdělit na domácí, komunitní, komunální zpracování biologicky rozložitelných odpadů a vermikompostování. Domácí kompostování je vyznačováno malým měřítkem a žádnými legislativními omezeními. Konečný vyzrálý kompost využívají domácnosti k hnojení rostlin, půdy na zahrádkách. Komunitní kompostování je vytváření kompostu skupinou lidí, která ho následně společně zásobuje svými odpady. Zmíněný typ kompostování je vhodný pro domácnosti žijících v sousedství, školy, kolektiv zaměstnanců podniku. Cílem komunity je využít vlastní BRO a získaný kompost užívat co nejbližší místa vzniku. Komunální zpracování bioodpadů bývá založeno na odděleném sběru realizovaném v hnědých sběrných nádobách, kam se biologicky rozložitelný odpad dává bez obalových materiálů. K samotnému zpracování dochází v kompostárnách, které musí dodržovat legislativní požadavky [12].

Vermikompostování využívá schopnosti žížal přeměňovat rostlinné zbytky na organické hnojivo, které se nazývá vermikompost. Žížaly v tomto procesu zabezpečují překopávání, fragmentaci a aeraci. Na rozdíl od klasického kompostování není potřeba zpracovávané suroviny překopávat. Žížaly bývají aplikovány do kompostu po první termofilní fázi, jelikož zmíněnou část by žížaly nepřežily kvůli vysokým teplotám. Poté je velmi důležité zajistit optimální teplotu kolem 20 °C a správnou vlhkost substrátu. Vermikompostování se řadí

mezi nízkonákladové technologie zpracování bioodpadů, navíc plně šetrné k životnímu prostředí [12, 13].

2.3 Anaerobní zpracování biologicky rozložitelného odpadu

Termín bioplyn bývá přiřazen výlučně pro plynný produkt anaerobní methanové fermentace organických látek nebo uváděné pod pojmy vyhnívání, anaerobní digesce či biomethanizace [14].

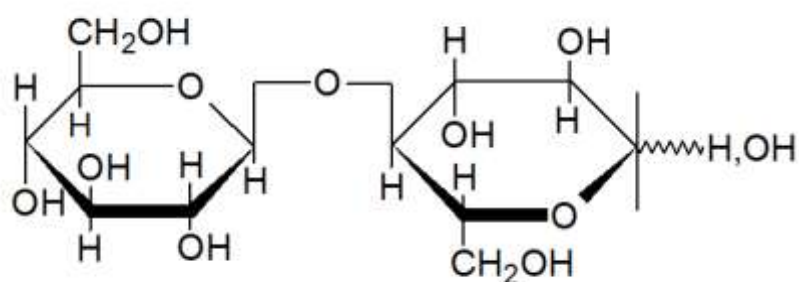
Bioplyn a bioplynové systémy prezentují energetické zdroje s vysoce pozitivními přínosy pro ochranu životního prostředí. Bioplyn zatím není schopen vytlačit fosilní paliva z jejich převládajícího postavení na trhu s energiemi. Hlavním rozdílem je, že bioplyn má zcela neomezené perspektivy pro budoucí využití. Veškeré technologie lze v těchto systémech řešit jako ekologicky příznivé procesy [14].

2.3.1 Chemické složení substrátů pro biomethanizaci

Hlavními zdroji v biologicky rozložitelných podílech odpadů či biomasy jsou polysacharidy, lipidy a proteiny. Ve většině případů jsou polysacharidy nejdůležitějším zdrojem pro vznik methanu. Existuje pár případů, kdy polysacharidy jsou v produkci methanu méně významné než proteiny anebo lipidy. Situace nastává při zpracování průmyslových odpadů a některých druhů odpadních vod [14].

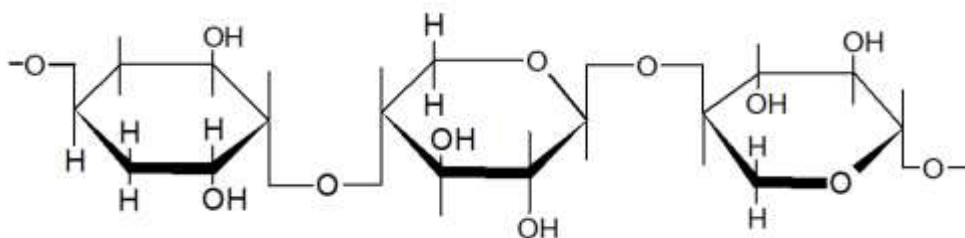
Polysacharidy a rostlinná biomasa

Celulózní vlákna jsou omotávána rozvětvenými řetězci hemicelulóz a struktura je zpevněna zesíťovanou výplní ligninu. Základní cukernou složkou celulózy je D-glukóza. V průběhu enzymatické hydrolyzy z celulózy vzniká disacharid celobióza, kdy exoglukanázy odštěpí koncové sekvence celulózních řetězců a endoglukanázy přerušují řetězce ve vnitřních částech. Poté je celobióza štěpena enzymem β -glykosidázou na glukózu [14].



Obr. 1 Vzorec celobiózy

Hemicelulózy jsou oproti celulóze mnohem složitější heteropolysacharidy. Enzymatické hydrolýze však hemicelulózy podléhají snadněji a rychleji. Nejzastoupenějším polysacharidem v hemicelulózách je xylan (Obr.2). Xylan je složený z molekul D–xylózy vázaných navzájem 1, 4– β –glykosidickou vazbou [14].



Obr. 2 Vzorec xylanu

V rostlinných materiálech jsou obsaženy i další polysacharidy a disacharidy. Škrob slouží jako rostlinná energetická rezerva, je velmi snadno rozložitelný a poskytuje jako finální produkt D–glukózu. Škrobová zrna rostlin obsahují polysacharidy amyulózu a amylopektin. Hydrolýzou amylózy vzniká disacharid maltóza. Maltóza, celobióza se společně s laktózou řadí mezi redukující sacharidy. Laktóza je obsažena v mléce a technologicky ji lze získat při anaerobní fermentaci syrovátky slouží jako významný zdroj plynu. Sacharóza neboli řepný cukr se řadí mezi neredukující disacharidy a je rovněž snadno fermentovatelný bakteriemi [14].

2.3.2 Vznik bioplynu

Biomethanizace je soubor procesů, kdy směsná kultura mikroorganismů rozkládá biologicky rozložitelnou hmotu bez přístupu vzduchu. Finálními produkty jsou stabilizovaná zbytková biomasa a bioplyn, který je tvořen hlavně methanem a oxidem uhličitým [6].

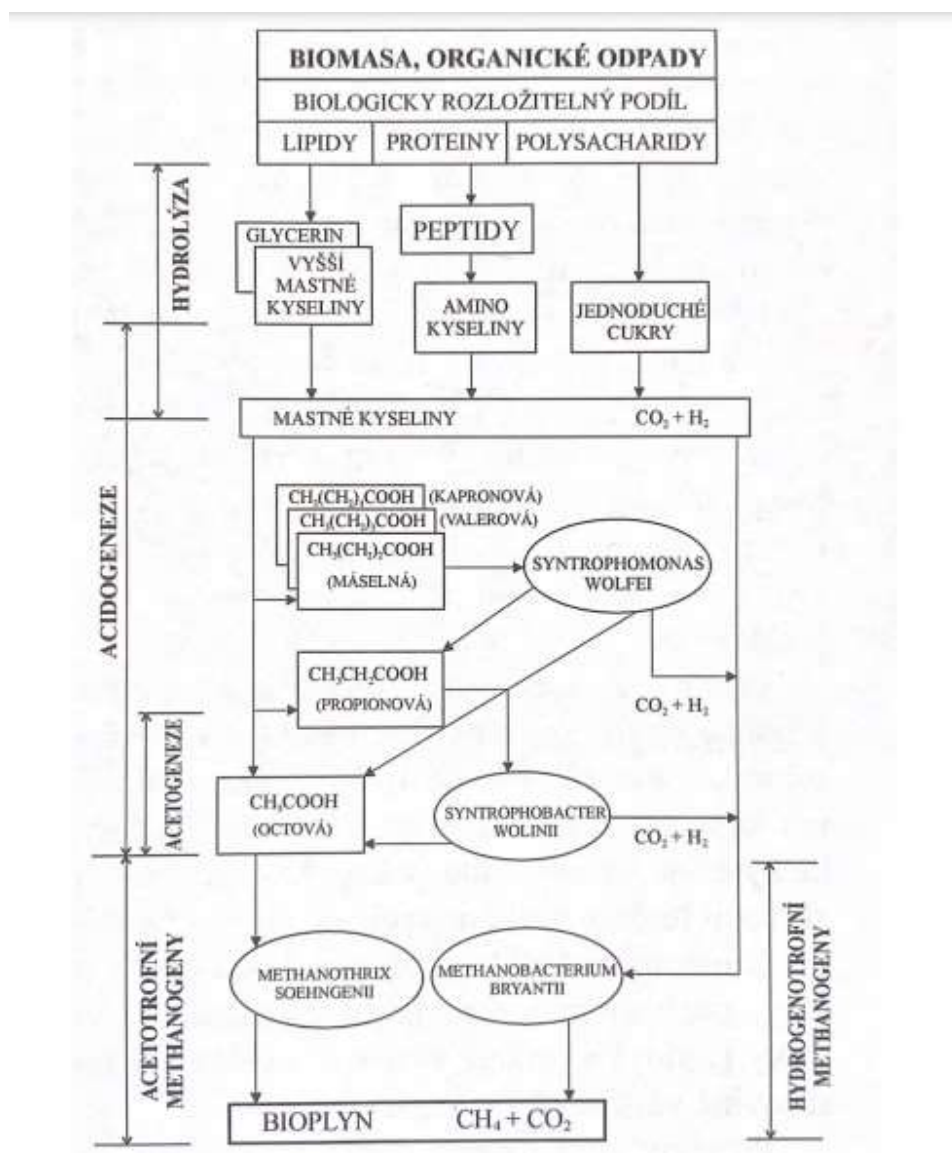
Methanová fermentace (Obr.3) musí být chápána jako soubor na sebe navazujících procesů, v nichž methanogeny představují pouze finální článek v řetězci biochemické konverze. Základní skupiny anaerobních mikroorganismů se podílí na procesech ke vzniku bioplynu [14, 15].

První fáze rozkladu je nazývána hydrolýza, při které dochází k rozkladu makromolekulárních látek na nízkomolekulární látky rozpustných ve vodě pomocí extracelulárních hydrolytických enzymů. Enzymy jsou produkovány především fermentačními bakteriemi. Nízkomolekulární látky jsou schopny transportu dovnitř buňky na rozdíl od makromolekulárních látek. Primární štěpení polysacharidů, hydrolýza i deaminace peptidů a hydrolýza lipidů poskytují především jednoduché cukry a alifatické karbové kyseliny [14, 15].

Během druhé fáze nazývané acidogenze, jsou produkty hydrolýzy uvnitř buňky rozkládány na jednodušší organické látky, mezi které se řadí kyseliny, alkoholy, vodík a oxid uhličitý. Řada konečných produktů se tvoří fermentací těchto látek a jsou závislé na podmínkách prostředí a na charakteru počátečního substrátu [15].

Acetogeneze je další fází rozkladu, kde probíhá štěpení substrátu na vodík, oxid uhličitý a kyselinu octovou. Současně probíhá acetogenní respirace oxidu uhličitého a vodíku homoacetogenními mikroorganismy. Přítomnost acetogenních mikroorganismů produkujících vodík je nezbytná, jelikož katabolizují kyselinu propionovou a ostatní vyšší organické kyseliny než octovou a alkoholy [15].

V poslední methanogenním stadiu dochází vlivem methanogenních mikroorganismů k vlastní tvorbě bioplynu ze substrátů, kterými jsou jednodušší látky. Všechny fáze procesu anaerobní methanové fermentace jsou následné a při přetržitém provozu probíhají současně [15].



Obr. 3 Schéma vzniku bioplynu z biologicky rozložitelných odpadů [15]

2.3.3 Růstové podmínky methanogenních mikroorganismů

Čisté methanogenní kultury převážně netolerují ani velmi nízké koncentrace kyslíku. Methan produkující mikroorganismy jsou bez výjimek striktními anaeroby. Zda je součástí

substrátu kyslík, aerobní bakterie ho musí spotřebovat. K tomu dochází v první fázi bioplynového procesu [14, 16].

Methanogenní bakterie pracují při teplotě mezi 0 °C až 70 °C. Některé kmeny mohou žít při teplotě až 90 °C, ale při vyšších teplotách hynou. Praxe ukázala 3 teplotní oblasti, které jednotlivým bakteriím prospívají. Rozdělují se na psychrofilní kmeny (teploty pod 20 °C), mezofilní kmeny (teploty od 25 °C do 35 °C) a termofilní kmeny (teploty na 45 °C). Pro technickou praxi bioplynů nemají význam extrémy v mezních teplotách. Četné druhy bakterií se dokáží přizpůsobit na nové podmínky, příkladem je hydrogenotrof *Methanobacterium thermoautotrophicum*, který je schopen se adaptovat nárůstu teploty i o více než 50 °C. Adaptace na termofilní podmínky zvyšuje výrazně a někdy až několikanásobně růstové rychlosti. Termofilní procesy dosahují vysoké účinnosti rozkladu zpracovávaného materiálu, a tím i vyšší produkce bioplynu. Pozitivní efekty jsou v praxi vyvažovány důležitými negativy, mezi které se řadí vyšší náklady na ohřev reaktoru, vyšší transfer volného amoniaku a sulfanu do fugátu nebo vyšší koncentrace těkavých alifatických karboxylových kyselin ve fugátu. Pozitivní vliv mají termofilní procesy na hloubkovou destrukci patogenů, kdy dochází k vysokému stupni hygienizace u zpracované suspenze i u tuhého zbytku. Většina reaktorů však pracuje v mezofilní, případně termofilní oblasti [14, 16].

Bakterie produkující methan mají svá optima v oblasti pH 6,2–7,8 slabě alkalickém prostředí. Koncentrace vodíkových iontů (H_3O^+) ovlivňuje biochemické procesy přímo a nepřímo acidobazickými rovnováhami organických i anorganických iontů, které se ve vodném prostředí nachází. Pro biomethanizaci jsou důležité rovnováhy CO_2 , H_2S , NH_3 a kyselin octové propionové [14, 16].

Vlivy těžkých kovů na procesy anaerobní fermentace jsou zásadně odlišné. Pro technologii je potřebná nízká koncentrace těchto stopově významných nutrientů, avšak zvýšením koncentrace nad limitní mez působí inhibičně až toxicky. Inhibiční účinky klesají v řadě $Cu > Zn > Cr > Cd > Pb > Ni$. Těžké kovy ovlivňují především acidogenní organismy [14].

2.3.4 Technologie výrobních postupů

Technologické systémy pro výrobu bioplynu se liší podle vlastností zpracovávaného materiálu, zda je v rozpuštěné formě nebo v suspenzi. Tudiž methanizační reaktory lze dělit na reaktory pro zpracování substrátu v suspenzi (obsah sušiny do 10–12 %, reaktory pro zpracování tuhých materiálů (obsah sušiny 10–50 %) a reaktory pro zpracování kapalných substrátů [15].

Různá řešení bioplynových zařízení lze omezit na několik příznačných technologických postupů. Postupy jsou rozlišovány podle způsobu plnění fermentoru na kontinuální (spojité), diskontinuální (nespojité) a semikontinuální, ale také podle toho zda je proces jednostupňový nebo vícestupňový. Jednostupňový proces probíhá pouze v jednom plně promíchávaném fermentoru, avšak při vícestupňovém procesu dochází k oddělení

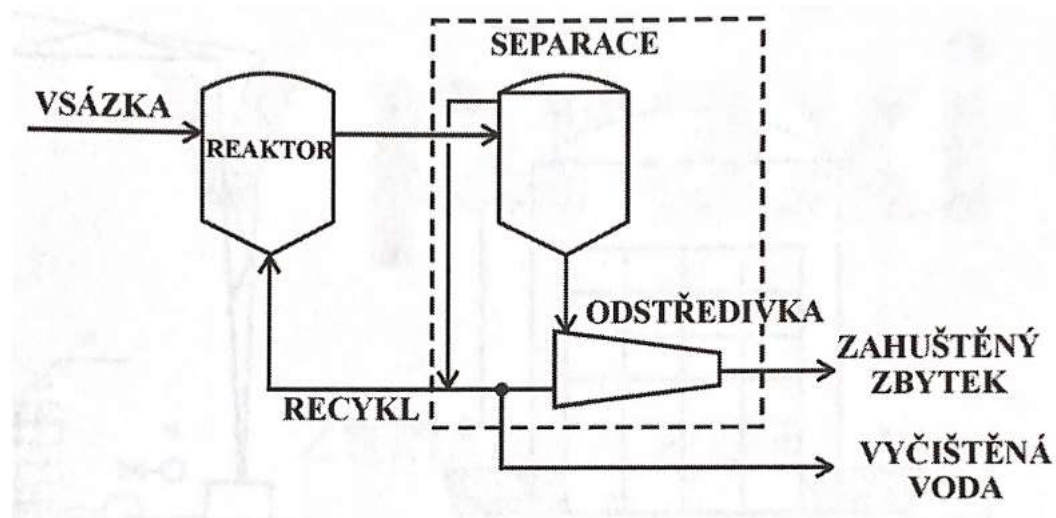
vyhňivacích fázích, pomocí použití vyššího počtu fermentorů nebo oddělením ve fermentoru [16].

2.3.5 Reaktory

Takřka každý reaktorový systém (Obr.2) je tvořen ze skupiny reaktorů a separační části. Oddělení vodného zbytku od tuhých částic po fermentaci se nejčastěji provádí odstředováním, ale může být užito i jiných postupů, jako je sedimentace, odvodňování na sítupásových lisech nebo na kalových polích [6], [10].

Teplota a míchání se řadí mezi nejdůležitější faktory ovlivňující správnou funkci methanizačních reaktorů. Míchání anaerobních reaktorů může být mechanické, recirkulováním kalu a recirkulací plynu. Velmi často se používá míchání pomocí recirkulace kalu, kdy kalovými čerpadly je kal odčerpáván z dolní části nádrže a opět dále vstřikován do různých míst nádrže tím dochází k ideálnímu promíchání obsahu. Další typ míchání se provádí recirkulací plynem, kdy bioplyn je čerpán z plynového prostoru a pod tlakem vňáněn do různých míst nádrže [15].

Vytápění anaerobního reaktoru lze provádět teplou vodou a topnými tělesy vně nádrže, teplou vodou nebo párou uvnitř nádrže, ohříváním kalu pomocí plynových hořáků anebo přímou injektáží vodní párou [16].



Obr. 4 Obecné technologické schéma anaerobního reaktoru [5]

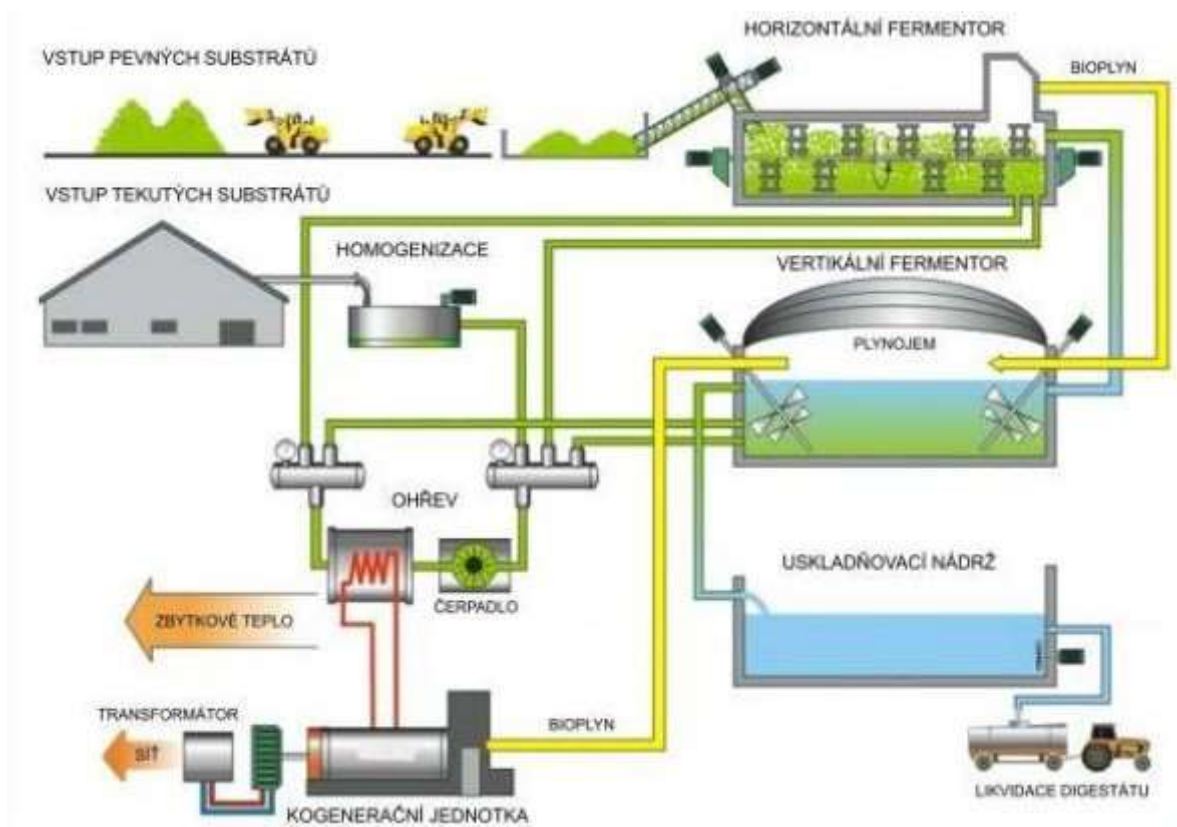
2.3.5.1 Reaktory pro zpracování suspenzních materiálů

Anaerobní reaktorové systémy můžeme rozdělit podle charakteru aktivní biomasy na systémy, kde je biomasa smíchávána s přiváděným substrátem přímo v reaktoru. Kromě míchadel, topných systému nebo usměrňovacích vestaveb není v reaktorech žádná výplň na rozdíl od systému pro čištění odpadních vod [17].

Reaktory se aplikují v jednoduchých nebo v kombinovaných systémech. Systémy jednoduché obsahují jeden nebo více reaktorů v sériovém nebo paralelním řazení. Společným znakem jednoduchých systému je sdružený odběr bioplynu a liniový průtok

plynu. Tyto procesní varianty se taky označují jako jednostupňová nebo dvoustupňová anaerobní digesce. Dvoustupňová biomethanizace probíhá v nejméně dvou reaktorech s odlišným prostředím. Vstupní reaktor je občas nazýván jako předreaktor a probíhají zde s vyšší intenzitou acidogenní procesy. Bioplyn z těchto předreaktorů je částečně recyklován a z části je do následných je do následných methanizačních stupňů propouštěn jen probubláváním nebo sycením v přídatné nádrži [17, 40, 42].

Podle konstrukce reaktoru je lze rozdělit dva druhy (Obr.5), horizontální konstrukční typ a vertikální konstrukční typ. Výhodou vertikální konstrukce je schopnost dosáhnouti lepšího poměru mezi povrchem a objemem, čímž se sníží materiálové náklady a tepelné ztráty [14].



Obr. 5 Schéma bioplynové stanice [18]

2.3.5.2 Reaktory pro zpracování kapalných odpadů

Reaktory se suspenzí biomasou

Tradiční skupinou reaktorů představují reaktory se suspenzí směsnou kulturou anaerobních mikroorganismů, které jsou využívány univerzálně pro různé druhy vod. V anaerobním reaktoru je potřeba zajistit co nejdokonalejší homogenizaci. Lze toho dosáhnout mícháním nebo homogenizačním efektem vzestupného proudu odpadní vody a vznikajícího bioplynu. K separaci vyčištěné vody a biomasy je využíváno procesů sedimentace, usazování spojené vakuovým odplyněním, usazování spojené s chemickou flokulací, centrifugace a flotace. Mezi novější metodu se řadí použití membránových procesů [17].

- **Membránový anaerobní reaktor**

Reaktor nazývaný MARS je založen na principu separace kapalné části od biomasy membránovou ultrafiltrací v separačním zařízení mimo reaktor. Velikost pórů membrány je obvykle 0,01–0,1 μm . Membránový systém je z technického hlediska vhodný pro čištění odpadních vod s vysokou koncentrací biologicky rozložitelného znečištění, jak rozpuštěného, tak nerozpuštěného. Mezi hlavní výhody systému se řadí snadná regulace staří biomasy, odstraňování rozpuštěného, tak nerozpuštěného znečištění a nedochází k žádnému úniku biomasy [17].

- **Semikontinuální anaerobní reaktor SBR**

SBR (Sequencing Batch Reactors) je označení používané pro reaktory se semikontinuálním přítokem. Reaktory pracují v opakovaných cyklech, které se skládají z 5 fází. První fází se myslí plnění dále probíhá reakce následně sedimentace, vypouštění a odtah kalu. Technologie SBR je velmi obecná, tudíž není vyhrazena v anaerobní oblasti jen skupině reaktorů se suspenzí biomasou, ale uplatnění se nachází i u řady biofilmových reaktorů, především u ponořených filtrů [17].

2.3.5.3 Reaktory s imobilizovanou biomasou (agregace)

Mechanismus agregace anaerobního kalu do kompaktních částic, tak zvaně granulí ovlivňuje řada faktorů. Klíčová podmínka pro vznik granulí je omezení růstu anaerobní biomasy jen na limitovaný počet jader [17].

- **Reaktor UASB**

Reaktory UASB jsou reaktory s kalovým ložem a vnitřním separátorem biomasy. Hlavními principy procesu jsou zabezpečení příznivých chemických a fyzikálních podmínek, aby anaerobní biomasa tvořila dobře zpracovatelné granule. Kalové lože je fluidní vrstva se specifickými vlastnostmi. Vyplavování částic biomasy, uvolněných z kalového lože, je zabráněno separátorem, který umožňuje vynášeným částicím opětovnou flokulaci a usazení. S ohledem na konstrukci reaktoru lze za nejdůležitější faktory označit přítokový systém, separátor, který zachycuje a odvádí bioplyn z reaktoru, blokuje vyplavování biomasy a flotaci granulí, zachycenou biomasu vrací zpět do kalového lože a jako poslední je velmi podstatný konstrukční faktor, tvar a velikost reaktoru [17].

- **Reaktor s kalovým mrakem s externím separátorem biomasy**

Reaktor je svislá nádoba s průtokem zdola nahoru. Svislý průtok odpadní vody a míchání pouze vznikajícím bioplymem zprostředkovává vytvoření koncentračního gradientu biomasy v reaktoru. Ve spodní části reaktoru se vytváří takzvaný kalový mrak složený z vločkovité biomasy. Vlivem flotace je část biomasy bioplymem vynášena z reaktoru a společně s vyčištěnou odpadní vodou postupuje do externího separátoru biomasy, kde dochází k oddělení od kapalné fáze. Ve srovnání s UASB reaktorem se jedná o jednodušší konstrukci reaktoru a biomasa většinou nedosahuje takové kvality jako u systému UASB [17].

- ***Přepážkový reaktor***

Přepážkový reaktor ABR se řadí mezi modifikace reaktoru s kalovým mrakem, který využívá systému přepážek k rozdělení reaktoru na několik komor. Vertikální průtok vody jednotlivými sekcemi umožňuje vytvoření několika kalových mraků. Přepážky zajišťují sestupný a vzestupný průtok odpadní vody jednotlivými komorami. Hydraulické poměry, které se tímto vytvoří, umožňují vzniku několika izolovaných kalových mraků, mezi nimiž může docházet k diferenciaci anaerobních kultur [17].

Biofilmové reaktory

V biofilmových reaktorech je biomasa fixována na pevném nosiči. Buňky jsou fixovány do matrice, která je vlastním produktem jejich činnosti, což znamená, že se biofilm na povrchu nosiče stabilizuje samovolně. Důležitá vlastnost biomasy v tomto typu reaktoru je její rozvrstvení, ke kterému dochází jak podélně, tak i v průřezu vrstvou biofilmu. Biofilmové reaktory jsou obecně považovány za provozně nejstabilnější skupinu anaerobních reaktorů [17].

- ***Reaktor s pohyblivou náplní – anaerobní rotační diskový reaktor***

Anaerobní rotační diskový reaktor ARBC je zařízení velmi podobné aerobnímu diskovému reaktoru ovšem s rozdílem, že musí být zaručeny anaerobní podmínky zakrytím celého zařízení a mohl být jímán bioplyn. Biomasa se vyskytuje na rotujících discích. Reaktor vykazuje lepší výsledky, když je disk méně ponořený, kvůli nižší koncentraci vodíku v kapalně fázi u reaktoru. Menší ponor totiž zajišťuje vynořování a ponořování disku, kdy napomáhá stripování vodíku z reakční směsi, protože rotace disku vytváří stříhové síly, které způsobují povrchové olupování nadměrných vrstev biofilmu [17].

- ***Anaerobní reaktor s fluidní ložem***

Reaktor s fluidním ložem byl pro biologické čištění použit nejprve pro odstraňování dusičnanů nebo organického znečištění společně s dusíkatými sloučeninami. Poté byl FBR použit již pro anaerobní čištění. Biomasa, zde roste jako biofilm na povrchu inertního nosiče. Nosičem bývá zrnitý materiál o průměru zrna do 2 mm, který má specifický povrch, což má pozitivní vliv na akumulaci biomasy. Hlavní podmínkou správné funkce reaktorů je udržení náplně ve vznosu, takzvaně ve fluidním stavu. Tím bývá docíleno vhodnou vzestupnou rychlostí kapaliny reaktorem, závisí na rozdílu hustoty materiálu nosiče a kapalného prostředí [17].

- ***Anaerobní filtr s průtokem zdola nahoru***

Reaktor s průtokem zdola nahoru UAF je svislá kolona vyplněná vhodnou náplní (kameny, plasty) a řadí se mezi nejstarší typy náplňového reaktoru. Typickým rysem reaktoru je, že většina biomasy se nachází ve formě suspenze ve spodní části reaktoru, avšak menší část 25 – 50% roste na povrch náplně ve formě biofilmu. Náplň slouží nejen jako nosič biomasy, ale také jako separátor biomasy a bioplynu od kapaliny [17, 19].

- **Trubkový reaktor**

Trubkový reaktor DSFF s průtokem shora dolů obsahuje náplň, která je orientována tak, že tvoří souvislé kanálky po celé výšce reaktoru. Biomasa roste jen na povrch náplně ve formě biofilmu. K nadměrné akumulaci biomasy nebo suspendovaných látek v reaktoru nemůže dojít, jelikož jsou kontinuálně vymývány [17].

2.3.6 Plynojemy

Plynojemy jsou zásobní nádrže, kde jejich hlavní funkcí je akumulace vyrobeného bioplynu pro vyrovnání rozdílu mezi výrobou a spotřebou, ale zajišťují i stabilizaci přetlaku plynu uvnitř výrobního systému. Reaktory vyrábějí bioplyn nepřetržitě v ustáleném stavu s menšími výkyvy během míchacích nebo plnicích fází. Většinou v denním cyklu může být spotřeba plynu nezávisle proměnná. Kapacita plynu je volena podle délek a počtu spotřebních cyklů [14].

Tlakové plynojemy

Středo a vysokotlakové zásobníky plynu se uplatňují velice zřídka a pouze tam, kde stlačování plynu je provozně vyžadováno. Tento typ uskladnění může být použit pro systém dodávající plyn pro pohon vozidel či plynovodů k externí spotřebě anebo do tlakových přepravních nádrží. U jakéhokoliv plynojemu musí být připojeno i bezpečnostní zařízení schopné automaticky uvolnit přetlak uchovávaného bioplynu [14].

Nízkotlakové plynojemy

V technologických systémech biomethanizace jsou nejvíce rozšířené pouze nízkotlakové plynojemy, které lze rozdělit na mokré anebo suché [14].

Mokrý plynojem je vybudován buď jako samostatný rezervoár plynu nebo jako nástavná konstrukce na methanizačním reaktoru, kde jeho hlavní funkcí je nahradit víko. Plyn uchováván pod výsuvným zvonem nad hladinou uzavírací kapaliny, kde ve většině případu kapalinou je voda. Hlavní nevýhodou mokrých plynojemů je nutnost jejich temperace v zimních měsících, aby voda v uzávěru nezmrzla [14].

Naopak suché plynojemy nemají vodní uzávěry a skoro vždy se pro bioplyny konstruují s uzavřením plynového prostoru membránami. V současnosti patří mezi nejvíce používané plynojemy dvoumembránové [14].

2.3.7 Technologie čištění a úpravy bioplynu

Čištění a úprava bioplynu není ve většině případech považována za nezbytnou záležitost. Procesy zlepšující kvalitu bioplynu často zabraňují provozním problémům. Především je z bioplynu odstraňována nadměrná vlhkost. Plyn nasycený vodní parou při vysokých teplotách a nízkém tlaku nese s sebou značné množství vody, která kondenzuje jak ochlazením, tak zvýšením tlaku. Nepříliš hluboké vysušení bioplynu je možno pro odvodnění využít technologii tepelného čerpadla. Hluboké sušení bioplynů s tuhými sorbenty (molekulová síta, silikagel) nebo se sorbenty kapalnými patří mezi postupy chemického inženýrství. V technologické praxi se sušení kombinuje s další úpravou bioplynu, jako je zvyšování obsahu methanu. Tato úprava se provádí vypírkou oxidu

uhlíčitého, objevují se i početné aplikace membránových nebo adsorpčních dělicích technik. Hlavním úkolem obohacení bioplynu může být splnění parametrů pro záměnnost získaného plynu se zemním plynem [14, 17].

Bioplyny mohou také obsahovat vysoké koncentrace sulfanu a jeho odstranění bývá velmi důležité. Technologie vypírek H_2S velmi často umožňují i snížení obsahů CO_2 , ale tyto procesy jsou příliš nákladné. Například metoda vypírky plynu hluboce zchlazeným methanolem je jednou z technologií, kde lze odstranit skoro veškerý sulfan a současně i libovolný podíl oxidu uhličitého. Ovšem v souvislosti se snižováním nákladů se proces odsíření může uskutečnit na tzv. plynárenské čistící hmotě s využitím klasického sorpčního postupu [17].

2.3.8 Chemické složení bioplynu

Mezi majoritní složky bioplynu v nejužším hodnocení u kvalitních plynů se řadí methan a oxid uhličitý. Obsah methanu se obvykle pohybuje mezi 50 až 70 %. V ideálním případě jej doplní oxid uhličitý s obsahem 25 až 50 %. Obsahy dalších plynů jsou v menšinovém zastoupení a mohou signalizovat přítomnost chemických prvků v materiálu nebo poruch průběhu anaerobní fermentace. Z biologických procesů může však pocházet také malé množství elementárního dusíku, oxidu dusného anebo sulfanu. Pokud se objeví v bioplynu stopy vodíku (1–5 %), není to na závadu energetické kvality bioplynu, ale vypovídá to o porušení rovnováhy mezi průběhem acidogenní a metahogenní fáze, způsobené nadměrnou zátěží reaktoru surovým materiálem. V majoritních složkách je relativně velký rozdíl mezi reaktorovým a skládkovým bioplynem. Skládkový plyn obsahuje vedle methanu a oxidu uhličitého i podíly vzdušného dusíku, argonu a nezreagovaného kyslíku [14, 20, 21].

2.4 Využití bioplynu

Bioplyn je široce dostupný jako produkt anaerobní digesce městských, průmyslových, živočišných a zemědělských odpadů. Jeho domácí produkce na místní bázi nabízí příslib rozptýleného obnovitelného zdroje energie, který může významně přispět k regionálnímu hospodářskému růstu. Bioplyn je možné využívat všude, kde se užívají i další plynná paliva. Podmínkou použití bioplynu je přizpůsobení spotřebiče upravenému bioplynu. Mezi způsoby energetického spalování se řadí přímé spalování (vaření, topení, svícení), výroba elektrické energie a ohřev teplotnosného média, pohon spalovacích motorů nebo turbín pro získání mechanické energie a využití bioplynu v palivových článcích [20, 21].

Prvním a nejjednodušším způsobem aplikace bioplynu je přímé spalování pro vytápění a osvětlení, jak bylo přijato v rozvojových zemích. Další sofistikovanější aplikací je využití bioplynu pro výrobu energie, tzv. kogenerace. Kogenerace je současná výroba elektřiny a tepla spalováním bioplynu. Jedná se o takzvaný proces kombinované výroby tepla a elektřiny. Kogenerační jednotka se skládá z motoru, který funguje jako alternátor. Elektrická účinnost kogeneračních jednotek dosahuje 35%. Rekuperace tepla umožňuje dosáhnout celkového výkonu 85% veškerého vyrobeného tepla [21].

Bioplyn již má široké uplatnění v dopravě. Po modernizaci, takzvaně oddělení oxidu uhličitého a nečistot obsahujících síru, soupeří se zemním plynem v dopravě a je také vtačován do plynárenských distribučních sítí [21].

Velmi atraktivní aplikací bioplynu pro výrobu elektřiny je jeho využití v palivových článcích. Před přívodem plynu musí být bioplyn zušlechťen. Klasické palivové články poháněné metanem přeměňují katalyticky metan na směs oxidu uhelnatého a vodíku. Vodík se odděluje a používá jako palivo ve vodíkových palivových článcích k výrobě elektřiny [21].

2.5 Výpočtové metody pro stanovení produkce bioplynu

Přesnou výtěžnost bioplynu stanovit je velmi obtížné a mnohdy i nemožné z důvodu mnoha parametrů a jejich vlivů na fermentační proces. K určování výtěžnosti bioplynu se využívají různé analýzy, laboratorní testy nebo výpočtové metody. Využívání matematických modelů je přínosné pro rychlý odhad produkce bioplynu [22]

Množství vyrobeného bioplynu z organických odpadů lze vypočítat třemi způsoby:

Výpočet podle tabulkových hodnot – Zde se využívají údaje získané z experimentálních pokusů [22].

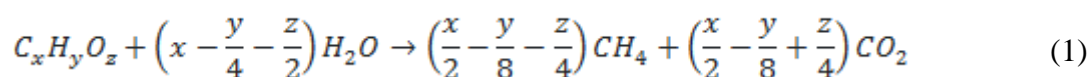
Výpočet podle předpokládaného úbytku organické sušiny zpracovávaného materiálu – Podmínkou této metody je znalost měrné produkce bioplynu z jednotkového množství sušiny zpracovávaného materiálu [22].

Výpočet podle chemického složení materiálu – V reaktorech se zpracovávají směsné materiály, používá se tedy výpočet produkovaného bioplynu každé složky (tuky, bílkoviny) zvlášť [22].

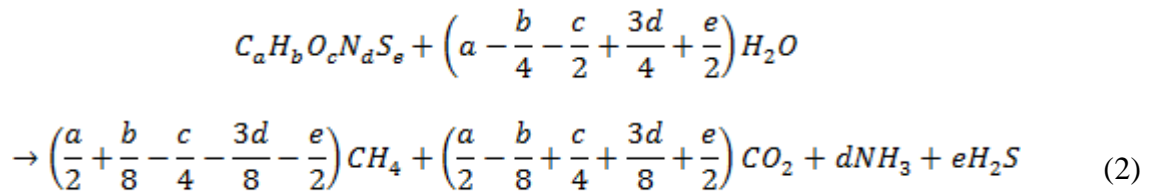
2.5.1 Buswellova metoda

Studie se zaměřuje na potenciál bioplynu pomocí zjednodušeného modelu s cílem definovat teoretické celkové množství bioplynu, které lze vyrobit z biologicky rozložitelného materiálu. Teoretické množství bioplynu, které lze vyrobit z krmiva, potravin, zemědělských materiálů, lze vypočítat z relativních množství uhlíku, vodíku, kyslíku, dusíku a síry v materiálu (Boyleův vzorec). Ne všechny materiály z biomasy lze zpracovat. Tento model by mohl pomoci dosáhnout širokého využití velkého množství znalostí anaerobních procesů dostupných z výzkumných studií [2].

Se znalostí chemického složení odpadu lze množství metanu předpovědět ze stechiometrického vzorce vyvinutého Buswellem a Hatfieldem v roce 1936: [2]



Pan Boyle modifikoval chemickou reakci Buswella a Muellera (1952) a začlenil dusík a síru, aby získal frakci amoniaku a sirovodíku ve vyrobeném bioplynu: [2, 23].



Biochemická reakce je automaticky vyvážená a může být aplikována na jakýkoli vstup se známými relativními poměry uhlíku, vodíku, kyslíku, dusíku a síry. Model předpokládá, že tyto prvky jsou jedinými složkami vstupní suroviny. Jednotlivé konstanty se vypočítají podle procentuálního zastoupení každého prvku z daného substrátu, které jsou získávány analýzou a podělené molární hmotností daného prvku [2].

$$a = \frac{\% C}{mm_C} = \frac{\% C}{12,0107}$$

$$b = \frac{\% H}{mm_H} = \frac{\% H}{1,0079}$$

$$c = \frac{\% O}{mm_O} = \frac{\% O}{15,999} \quad (3)$$

$$d = \frac{\% N}{mm_N} = \frac{\% N}{14,0067}$$

$$e = \frac{\% S}{mm_S} = \frac{\% S}{32,065}$$

Množství bioplynu, výtěžek metanu a spotřeba vody jsou v této studii odhadnuty teoreticky z elementárního složení biomasy pomocí Boyleova vzorce. Teoretický biochemický metanový potenciál (TBMP) materiálu se vypočítá: [2]

$$TBMP = \frac{22,4 \cdot \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} - \frac{3d}{8} - \frac{e}{2} \right)}{12,0701a + 1,0079b + 15,999c + 14,0067d + 32,065e} \left[\frac{\text{ml } CH_4}{\text{g oTS}} \right] \quad (4)$$

Z výpočtů se předpokládá, že jsou splněny ideálních bakteriálních podmínky, materiál obsahuje pouze prvky C, H, O, S, N, produkty z reakce obsahují pouze CH₄, CO₂, NH₃ a H₂S a celý experiment se provádí za konstantní teploty a při dokonalém promíchávání. Tyto podmínky ovlivňují celkové množství vyprodukovaného bioplynu ve vyhnívací nádrži. Kvůli těmto ideálním, nerealistickým podmínkám byl přidán limitující faktor f (=80%), kde se jako výsledná hodnota používá 80 % část TBMP a následně upravená teoretická hodnota methanu se značí ATBMP [2].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Laboratorní vybavení

3.1.1 Chemikálie

Tabulka 1 Seznam použitých chemikálií

Chemikálie	Výrobce	Vzorec	CAS
Hydroxid sodný	PENTA s.r.o.	NaOH	1310-73-2
Kyseliny dusičná 67%	ANALYTIKA, spol. s.r.o.	HNO ₃	7697-37-2
Kyselina sírová 96%	ANALYTIKA, spol. s.r.o.	H ₂ SO ₄	7664-93-9
Peroxid vodíku 30%	VWR International	H ₂ O ₂	7722-84-1
Standardní roztoky prvků	ANALYTIKA, spol. s.r.o.		
Wieningerův katalyzátor	VWR Chemicals BDH [®]		
4–aminobenzenosulfoamid			
Tashirův indikátor			
Fenolftalein indikátor			

3.1.2 Pomůcky a přístroje

- Laboratorní sklo
- Automatické pipety (Finnpipette, TermoFisher)
- Membránové filtry (Millipore, pórovitost 0,45 μm)
- Filtrační papíry (Whatman)
- Elementární analyzátor (Eurovector EA310)
- Jednotka pro přípravu ultračisté deionizované vody (ELGA, PURELAB[®] Classic)
- Analytické laboratorní váhy (Kern & Sohn GmbH, typ ABJ 80-4M)
- Mikrovlnná jednotka (MILESTONE ,unit mls 1200 mega)
- Optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem Ultima 2 (HORIBA Scientific)
- Rastrovací elektronový mikroskop (ZEISS EVO LS 10)
- Kjeldatherm (Gerhard)
- Vapodest (Gerhard)

3.2 Charakteristika materiálu

Deníkovým šetřením byl proveden průzkum složení a množství potravinářského odpadu generovaného v domácnosti. Na průzkumu se podílelo 6 domácností, kdy po dobu dvou měsíců byl zapisován druh a množství potravinářského odpadu. Po vyhodnocení bylo vybráno 8 druhů potravinářského odpadu (Tab. 3.3), které byly zastoupeny nejvíce. Všechny vzorky byly vysušeny při pokojové teplotě a následně rozdrceny, aby byly připravené pro další manipulaci.

Tabulka 2 Popis vzorků k analytickému stanovení a stanovení celkového dusíku

Vzorek 1:	pomerančová kůra
Vzorek 2:	banánová slupka
Vzorek 3:	jablko slupka a jádřinec
Vzorek 4:	citrónová kůra
Vzorek 5:	mrkvová slupka
Vzorek 6:	bramborová slupka
Vzorek 7:	kávová sedlina
Vzorek 8:	sáčekový čaj

3.3 Příprava mineralizátů z potravinářského odpadu

Mikrovlnným rozkladem byly rozloženy části potravinářského odpadu, které byly již vysušeny a rozemlety. Na analytických vahách bylo naváženo 0,25 g vysušených částí potravinového odpadu s přesností na 4 desetinná místa. K navážce v teflonových nádobkách bylo přidáno 5 ml 67% HNO_3 a 2 ml H_2O_2 . Nádobky byly pečlivě uzavřeny, vloženy do mikrovlnné pece a rozloženy dle rozkladného programu (Tab. 3.3). Po ukončení rozkladu byly mineralizáty kvantitativně převedeny do odměrných baněk o objemu 25 ml a doplněny destilovanou vodou po rysku.

Tabulka 3 Rozkladný program

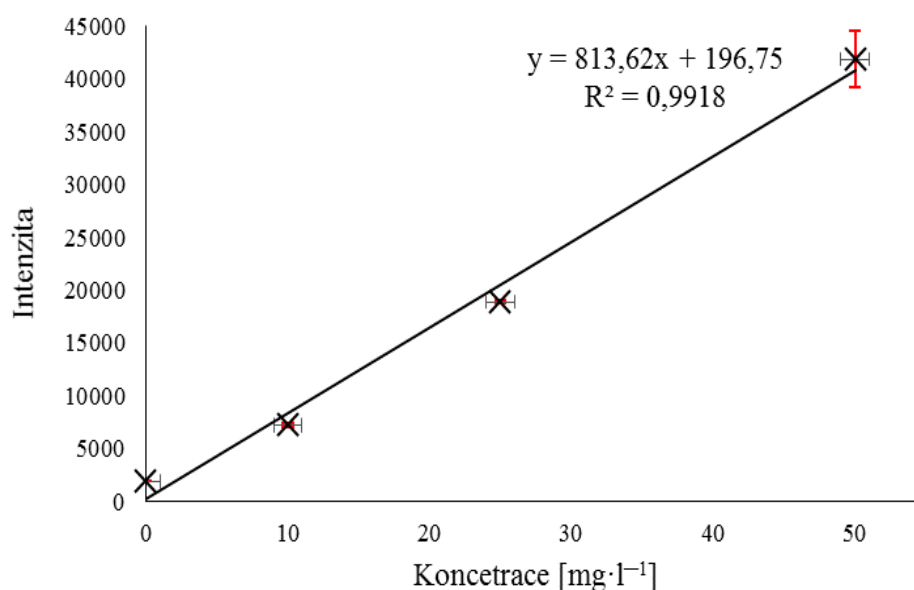
Čas [min]	Příkon [W]
4	250
4	400
2	0
5	500
5	0

3.4 Příprava roztoků potravinářského odpadu pro prvkovou analýzu

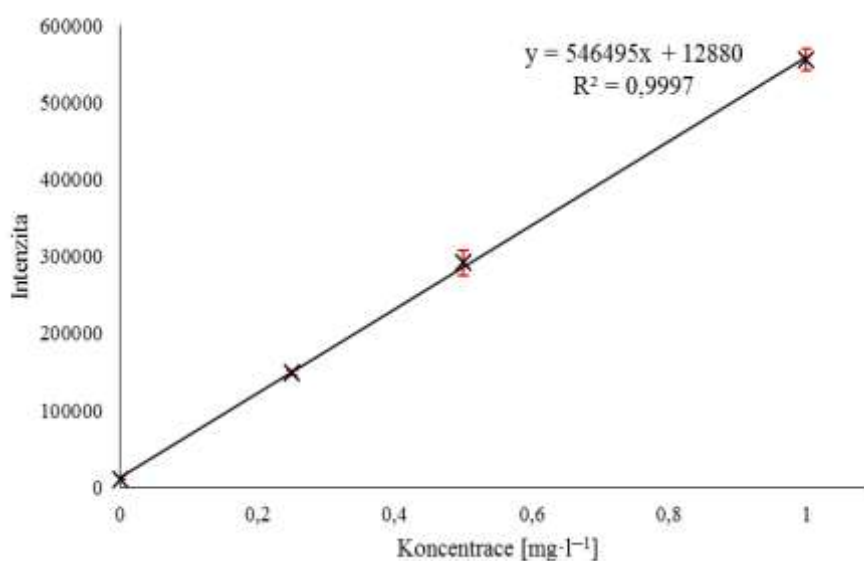
Všechny vzorky (Tab. 3.3) byly před analýzou zfiltrvány přes membránový mikrofiltr. Takto připravené vzorky byly podrobeny analýze na přístroji ICP-OES. Stanoveny byly mikroprvky (Cu, Mn, Fe, Zn) a makroprvky (Ca, K, Mg, P, Na).

3.4.1 Příprava standardních roztoků

Kalibrační roztoky byly připraveny ze standardních roztoků o koncentraci $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Kalibrační řada pro stanovení makroprvků byla připravena v rozmezí $10\text{--}50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a pro stanovení mikroprvků v rozmezí $0,25\text{--}1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (Graf 1 a 2). Při analýze vzorků byly kalibrační roztoky doplněny destilovanou vodou.



Graf 1 Kalibrační přímka pro stanovení K



Graf 2 Kalibrační přímka pro stanovení Zn

3.5 Prvková analýza a vyhodnocení dat

Obsah prvků ve vzorcích byl stanoven technikou ICP-OES na základě příslušných vlnových délek emitovaných fotonů (Tab. 3.4). Před každým měřením byla provedena optimalizace přístroje, která probíhala při specificky nastavených parametrech přístroje (Tab. 3.5).

Tabulka 4 *Vlnové délky analyzovaných prvků.*

Prvek	Vlnová délka [nm]
Ca	422,673
K	766,490
Mg	285,213
Na	588,995
P	214,914
Zn	206,191
Mn	257,610
Fe	259,940
Cu	327,396

Tabulka 5 *Parametry přístroje*

Příkon generátoru:	1 350 W
Průtoky plynu:	stínící plyn 0,498 l·min ⁻¹ plazmový plyn 13,820 l·min ⁻¹ pomocný plyn 0,198 l·min ⁻¹
Průtok plynu na zmlžovači:	0,830 ml·min ⁻¹
Tlak plynu na zmlžovači:	2,990 bar
Zmlžovač:	typ Meinhard
Mlžná komora:	Cyklónová
Čistota argonu:	99,996 %
Počet opakování měření jednoho vzorku:	3

Naměřené výsledky byly vyhodnoceny v programu MS Excel (Microsoft). Koncentrace prvků v analyzovaných vzorcích potravinářského odpadu vztažená na sušinu na základě rovnice (1):

$$c_m = \frac{c \cdot V}{m}, \quad (5)$$

kde c_m je koncentrace prvku ve vzorku [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$], c je koncentrace prvku v roztoku [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$], V je objem vzorku [l] a m je hmotnost navážky [g].

3.6 Stanovení celkového dusíku dle Kjeldahla

Mineralizace vzorků

Do osmi mineralizačních trubic bylo naváženo po 1 g vzorku potravinářského odpadu s přesností na čtyři desetinná místa, do každé byly přidány 2 g Weiningerova katalyzátoru a nakonec bylo napipetováno 10 ml koncentrované kyseliny sírové. Trubice byly vloženy do mineralizačního bloku a byly ponechány k mineralizaci.

Standardizace odměrného roztoku hydroxidu sodného

Bylo připraveno 100 ml roztoku kyseliny šťavelové o koncentraci $0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Do titrační baňky bylo napipetováno 10 ml tohoto roztoku, bylo přidáno pár kapek roztoku fenolftaleinu a bylo titrováno roztokem hydroxidu sodného ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) do prvního trvale růžového zbarvení. Titrace byla provedena třikrát a byla vypočítána přesná koncentrace odměrného roztoku.

Standardizace odměrného roztoku kyseliny sírové

Do titrační baňky bylo napipetováno 10 ml roztoku kyseliny sírové ($c = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), bylo přidáno pár kapek Tashirova indikátoru a bylo titrováno standardizovaným odměrným roztokem hydroxidu sodného do prvního trvale zeleného zbarvení. Titrace byla provedena třikrát a byla vypočítána přesná koncentrace odměrného roztoku.

Vlastní stanovení

Vlastní stanovení bylo provedeno na přístroji Kjeldatherm. K mineralizátu vzorku bylo přidáno několik kapek fenolftaleinu a mineralizační trubice se vzorkem byla připojena k přístroji. Automaticky bylo přidáno 80 ml 33 % roztoku hydroxidu sodného až do fialového zbarvení. Uvolňující se amoniak byl předestilován vodní parou (síla páry: 80 %) do předlohy s 25 ml standardizovaného roztoku kyseliny sírové. Konec chladiče musí sahat až ke dnu předlohy. Po ukončení destilace byl konec chladiče opláchnut destilovanou vodou do předlohy, bylo přidáno pár kapek Tashirova indikátoru a byla provedena titrace odměrným roztokem hydroxidu sodného do prvního trvale zeleného zbarvení.

Naměřené výsledky byly vyhodnoceny v programu MS Excel (Microsoft). Chybové úsečky byly stanoveny jako konfidenční interval ze tří nezávislých měření na hladině spolehlivosti 95 %. Hmotnostní zlomek celkového dusíku v daném vzorku byl vypočten dle následující rovnice (2):

$$w_N = \frac{2 \cdot \left(c_{H_2SO_4} \cdot V_{H_2SO_4} - \frac{c_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{2} \right) \cdot M_N}{m_{nav}} \quad (6)$$

3.7 Charakterizace pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu

Příprava vzorků

Vzorky se pomocí oboustranné lepicí pásky upevnilly na menší holdery (válce o průměru 1 cm). Takto byly pokoveny ve vakuové naprašovače POLARON. Následně byly připevněny na větší holder (8 vzorků), který byl připevněn přímo do mikroskopu.

Vlastní stanovení

Pozorování povrchu bylo provedeno pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu ZEISS EVO LS 10 v režimu sekundárních elektronů (SE). Urychlovací napětí bylo nastaveno na 5 kV. Prvkové složení vzorků bylo stanoveno metodou EDS při urychlovacím napětím 15 kV.

3.8 Stanovení vybraných prvků pomocí elementární analýzy

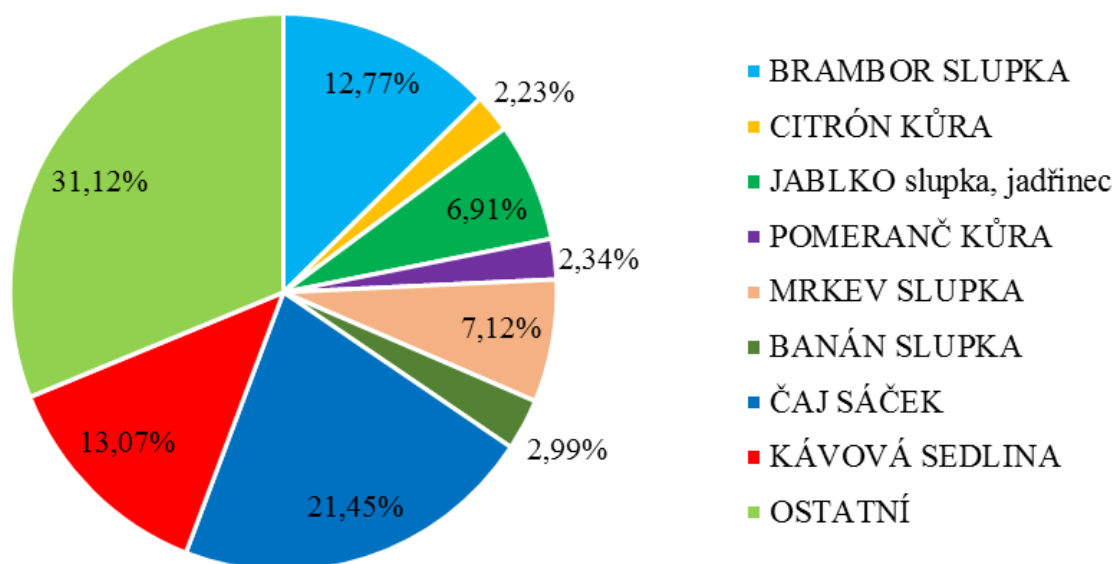
Elementární analýza vzorků biouhlu byla provedena na zařízení Eurovector EA3100 se softwarem Weaver spalováním nebo pyrolýzou namletého vzorku. Kalibrace elementárního analyzátoru byla provedena pomocí standartní látky 4-aminobenzenosulfoamid (sulfanilamidu).

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Charakterizace potravinářského odpadu

Charakterizace potravinářského odpadu generovaného v domácnosti byla provedena deníkovým šetřením, kdy se po dobu dvou měsíců v šesti domácnostech zapisovalo množství a typ produkovaného odpadního materiálu. Za období dvou měsíců, ledna a února, bylo v domácnosti vyprodukováno 3413 kusů různého potravinářského odpadu, což odpovídalo celkové hmotnosti přibližně 44 kg.

Z průzkumu vyplynulo, že nejzastoupenějšími složkami bioodpadu byly pomerančová kůra, banánová slupka, jablko (slupka a jadřinec), citrónová kůra, mrkvová slupka, bramborová slupka, kávová sedlina a čajový sáček (Graf 3). Ostatními méně zastoupenými druhy odpadního materiálu byly košťálová, cibulová a plodová zelenina dále citrusy, exotické ovoce, pečivo a skořápky od vajíček. Nejzastoupenější materiály v bioodpadu byly detailněji charakterizovány.



Graf 3 Procentuální složení směsi potravinářského odpadu

4.2 Chemické složení potravinářského odpadu

Mikroorganismy hrají dominantní roli v biochemickém koloběhu živin. Jsou právem chváleni za svou schopnost vázat uhlík i dusík do organické hmoty, jelikož mikrobiální procesy hmatatelně změnily chemické složení biosféry. Prvky lze rozdělit na makroživiny (C, H, N, O, P, S), hlavní kationty (K, Mg, Ca) a takzvané mikroživiny (včetně mnoha kovových iontů). Požadavky na makroživiny jsou velmi snadno pochopitelné, protože život je v zásadě založen na chemii vody a tento požadavek sám o sobě poskytuje absolutní

požadavek na vodíku a kyslíku. Chemie proteinů, nukleových kyselin, sacharidů a lipidů závisí na hlavních požadavcích uhlíku, dusíku, fosforu a síry. V žádném případě nelze sestavit buňky bez těchto klíčových prvků [24, 25].

4.2.1 Elementární analýza

Mezi základní prvky obsažené v bioodpadu se řadí uhlík, vodík, kyslík a dusík, které jsou velmi důležité pro tvorbu methanu. Obsah prvků v hmotnostních procentech udává Tabulka 6.

Tabulka 6 Elementární analýza

Číslo vzorku	1	2	3	4	5	6	7	8
	[%]							
Uhlík	51,20	33,50	47,90	51,40	31,60	48,10	61,50	56,50
Kyslík	33,20	49,00	33,60	30,40	54,10	32,00	21,50	32,40
Vodík	7,10	5,90	8,50	6,90	3,60	5,80	7,10	4,50
Dusík	0,80	1,30	0,60	1,80	0,90	3,30	1,30	1,60

Vzorek č. 1= pomerančová kůra, vzorek č. 2= banánová slupka, vzorek č. 3= jablko (slupka, jádřinec), vzorek č. 4= citrónová kůra, vzorek č. 5= mrkvová slupka, vzorek č. 6= bramborová slupka, vzorek č. 7= kávová sedlina, vzorek č. 8= sáčkový čaj.

Elementární analýzou byly stanoveny všechny uvedené prvky (Tab.6). Procentuální zastoupení jednotlivých prvků ve vzorku č. 1 se nepatrně liší od hodnot uváděných v práci [26] získaných z vysušené pomerančové kůry (C: 49,59 %, O: 39,7 %, H: 6,95 % a N: 0,66 %).

Obsah prvků v jablečné dužině byl autory [27] stanoven 49,6 % C, 38,2 % O, 8,43 % H a 0,97 % N. Tyto výsledky se výrazně neliší od hodnot získaných elementární analýzou jablečné slupky v této diplomové práci.

Výsledky elementární analýzy vzorku č. 5 ukázaly, že obsah uhlíku v mrkvovém odpadu byl nejnižší v porovnání s ostatními materiály. Obsah uhlíku v mrkvi byl 31,60 % a obsah dusíku byl 0,90 %. Podíl uhlíku k obsahu dusíku ve slupce mrkve tedy byl 32:1. V literatuře se uvádí poměr uhlíku a dusíku 27:1, oba tyto poměry splňují podmínky zdroje uhlíku a dusíku pro růst mikroorganismů [6].

Elementární analýza bramborových slupek provedená v práci [28, 29] ukázala, že bramborová slupka obsahuje C (43,78 %), O (46,21 %), H (5,96 %) a N (4,06 %). Obsah dusíku ve vzorku č. 6 byl nejvyšší v porovnání s ostatními odpadními materiály. Procentuální zastoupení všech prvků je velmi podobné až na obsah kyslíku, kde rozdíl může být zapříčiněn tím, že materiál nebyl dostatečně vysušen.

Ve vzorku č. 7 jsou poměry vybraných prvků v souladu s literaturou věnující se kávě. Procentuální poměry se nějak významně neliší C: 58,5; H: 7,4; N:1,3, může to být zapříčiněno použitím stejné metody a podobnou přípravou materiálu [30].

Pro srovnání obsahu dusíku u všech odpadních materiálů bylo provedeno kromě elementárního stanovení ještě stanovení dle Kjeldahla (Tab.7). Koncentrace dusíku stanovená oběma postupy se nějak významně nelišila. Technika elementární analýzy je však přesnější a z toho důvodu v následujících výpočtech byly použity hodnoty z Tabulky 6.

Tabulka 7 Obsah celkového dusíku stanovený dle Kjeldahla v potravinářském odpadu

Vzorek	1. w_N [%]	2. w_N [%]	Průměr w_N [%]
Pomerančová kůra	0,721	0,692	0,706 ± 0,189
Banánová slupka	1,119	1,105	1,112 ± 0,089
Jablko (slupka, jadřinec)	0,432	0,403	0,418 ± 0,180
Citrónová kůra	1,593	1,573	1,583 ± 0,291
Mrkvová slupka	0,779	0,817	0,798 ± 0,052
Bramborová slupka	3,257	3,108	3,183 ± 0,129
Kávová sedlina	1,483	1,437	1,460 ± 0,241
Sáčkový čaj	1,899	1,907	1,583 ± 0,942

4.2.2 Stanovení makroprvků a mikroprvků v potravinářském odpadu

Hořčík je jeden z hlavních biologických kationtů v mnoha mikrobiálních systémech. Vápník s draslíkem jsou velmi potřebné pro stimulaci růstu a fosfor je jeden z nepostradatelných prvků, který přenáší informace a energii [25].

Makroprvky a mikroprvky jsou koncentrovány jak ve slupkách, tak v dužině, tím výsledky dokazují použití slupek k doplnění nutričních nedostatků. Konkrétně banánová slupka vykazuje nevyšší koncentrace draslíku 56,204 mg·g⁻¹ a je tak nejvíce zastoupeným prvkem přítomným v banánové slupce. Jiné studie provedené na banánové slupce také zjistily draslík jako hlavní přítomný prvek [31, 32].

Studie ukazují, že slupky mohou být začleněny do formulace krmivo pro zvířata, protože obsahuje značné množství jak živin, tak makroprvků potřebných pro zdravý růst zvířat a to také pomůže snížit hrozbu vzniklého odpadu ze slupek v životním prostředí [41].

Mikroprvky se nachází v potravinářském odpadu v menším až stopovém množství (Tab.9) a častokrát jsou nezastupitelné prvky v biochemických reakcích a enzymatických systémech. Pomocí ICP-OES byl sledován obsah zinku, manganu, železa a mědi v různých typech odpadu [33].

Tabulka 8 Koncentrace makroprvků v potravinářském odpadu

Číslo vzorku	1	2	3	4	5	6	7	8	
	c [mg·g ⁻¹]								
Makroprvky	Vápník	3,36	3,08	0,627	5,81	6,18	2,12	0,904	5,61
	Draslík	4,63	56,2	5,63	11,7	42,2	35,8	3,27	5,93
	Hořčík	0,472	1,53	0,538	1,01	1,59	2,03	0,834	1,05
	Sodík	0,478	0,472	0,463	0,866	2,31	0,477	0,420	0,707
	Fosfor	0,337	1,21	0,476	0,751	2,06	1,83	0,493	0,757

Vzorek č. 1= pomerančová kůra, vzorek č. 2= banánová slupka, vzorek č. 3= jablko (slupka, jadřinec), vzorek č. 4= citrónová kůra, vzorek č. 5= mrkvová slupka, vzorek č. 6= bramborová slupka, vzorek č. 7= kávová sedlina, vzorek č. 8= sáčkový čaj.

Měď se nachází jako kofaktor ve všech říších života, kde je zvláště užitečný jako katalyzátor redoxních reakcí. Stejně jako mangan je klíčový pro kyslíkovou fotosyntézu, tak měď je klíčovým prvkem pro aerobní dýchání. [34, 35].

Zinek je nezbytným prvkem pro život a na rozdíl od železa nejsou žádné příklady organismů, které se zcela zbavily požadavku na zinek. Zinek není za biologických podmínek redoxně aktivní a slouží jako elektrofilní katalyzátor (Lewisova kyselina) v řadě enzymů a jako lešení pro organizování proteinových domén [34].

Mangan je vyžadován pro růst mnoha bakterií, i když univerzální požadavek na koncentraci není v žádném případě stanoven, tak při sporulaci se vyžadují stále vyšší hladiny [34].

Železo je nezbytné pro růst téměř všech buněk. V buňkách se železo nachází v hemových proteinech, nosičích elektronů a enzymech obsahující klastr železa a síry (Fe/S). Ve většině typů buněk má železo v buňce několik základních rolí. Jedinými známými výjimkami z tohoto obecného požadavku jsou určité bakterie, které rostou v prostředí se silným omezením železa. Například se předpokládá, že laktobacily a spirochéta *Borrelia burgdorferi* (původce lymfské boreliózy) nevyžadují železo [34].

Tabulka 9 Koncentrace mikroprvků v potravinářském odpadu

Číslo vzorku	c [mg·g ⁻¹]								
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Mikroprvky	Zinek	1,41	0,383	0,140	1,29	1,16	1,59	0,081	0,270
	Měď	3,64	0,473	0,128	0,575	0,554	0,847	0,285	0,856
	Železo	7,60	0,988	1,18	16,1	2,44	56,9	5,25	2,90
	Mangan	16,0	0,315	0,263	8,86	0,725	2,40	0,285	1,35

Vzorek č. 1= pomerančová kůra, vzorek č. 2= banánová slupka, vzorek č. 3= jablko (slupka, jádřinec), vzorek č. 4= citrónová kůra, vzorek č. 5= mrkvová slupka, vzorek č. 6= bramborová slupka, vzorek č. 7= kávová sedlina, vzorek č. 8= sáčkový čaj.

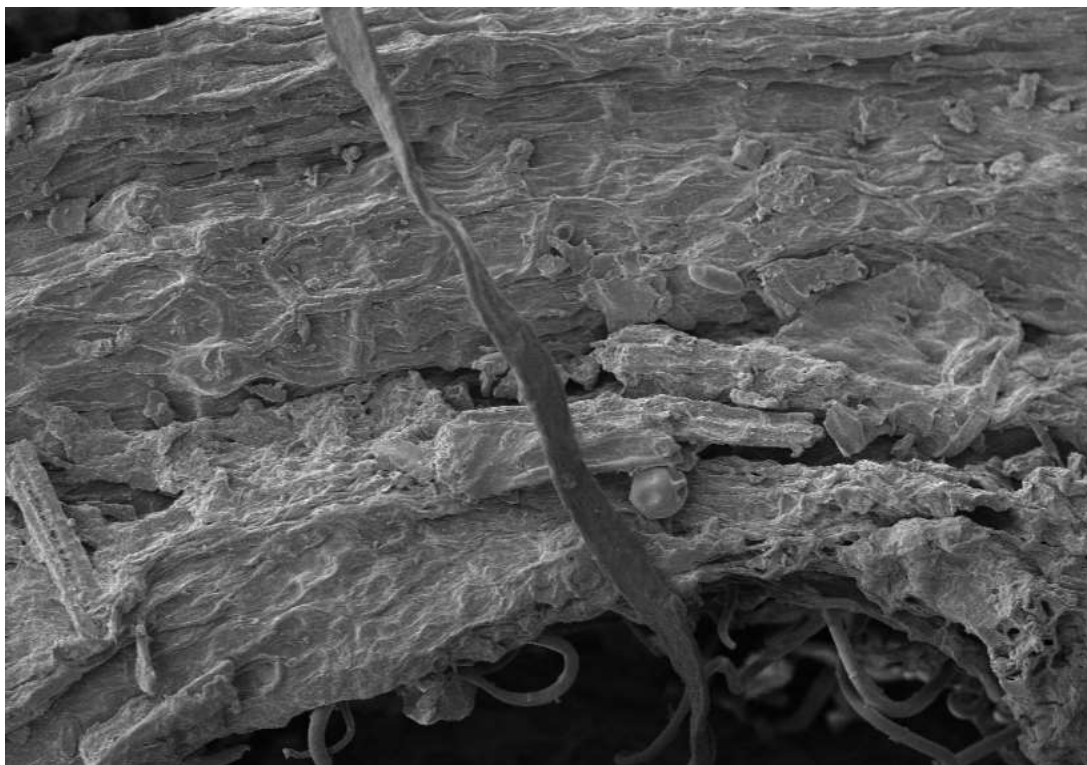
4.2.3 Charakterizace materiálu pomocí rastrovací elektronové mikroskopie

Pomocí SEM bylo možné pozorovat topografii, morfologii a složení materiálu. Při jiném nastavení (urychlovací napětí 15 kV) a s využitím EDS detektoru pak bylo možné analyzovat prvkové složení zkoumaných vzorků.

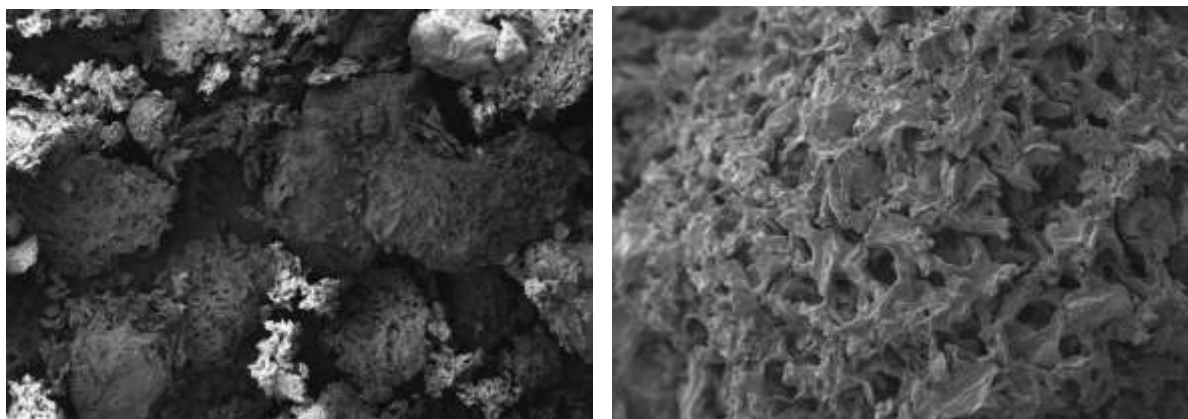
Analýzou vzorků potravinářského odpadu byly získány fotografie, na nichž je možné pozorovat různé tvary a velikosti částic. U vzorku č. 8 (Obr.6, 7) lze například pozorovat celulósová vlákna, která se vytvořila po rozemletí čajového sáčku.



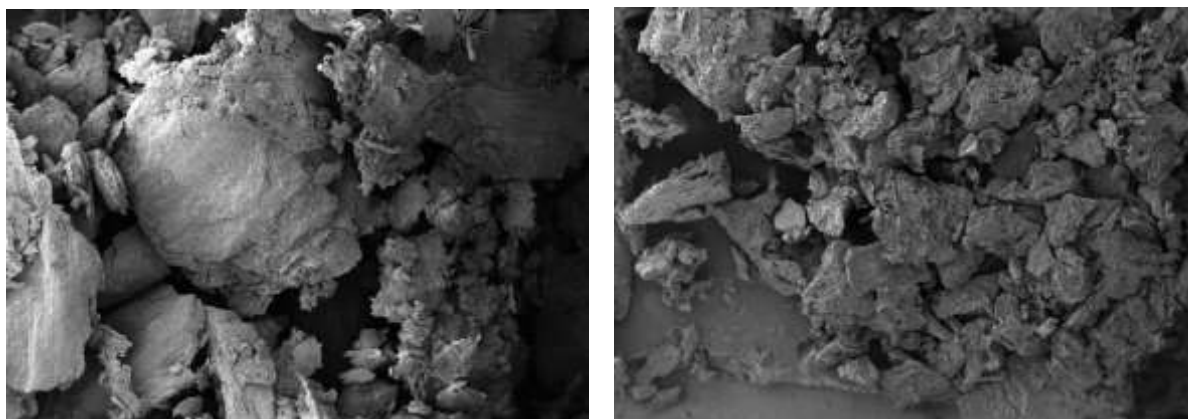
Obr. 6 Snímek SEM vzorku sáčkového čaje (zvětšeno 100krát)



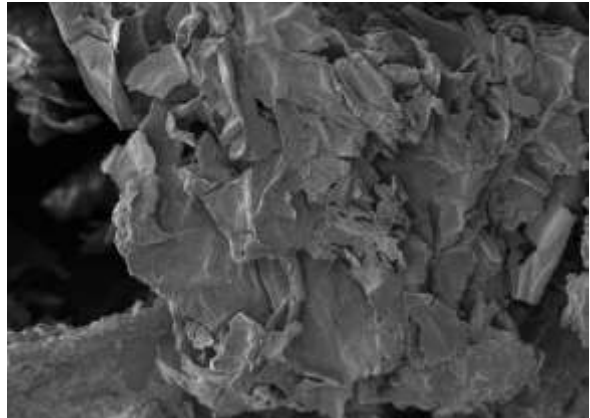
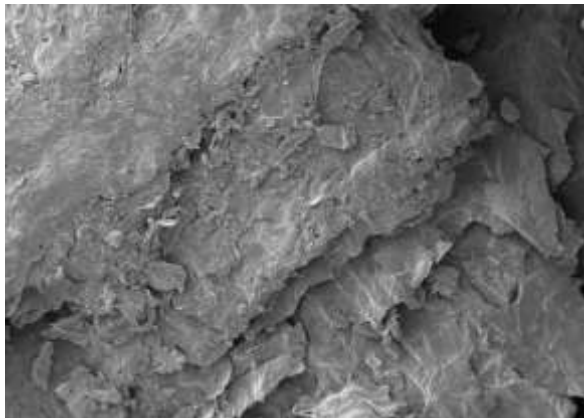
Obr. 7 Snímek SEM vzorku sáčkového čaje (zvětšeno 500krát)



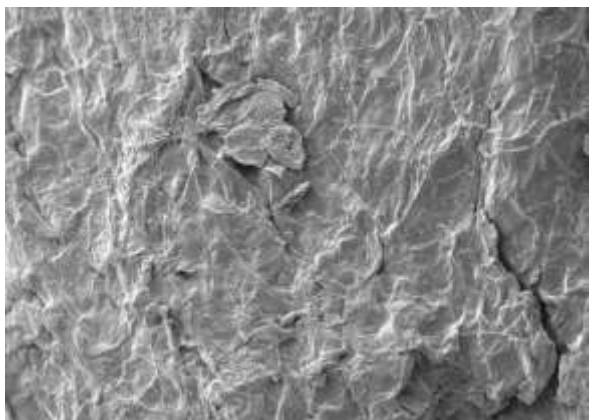
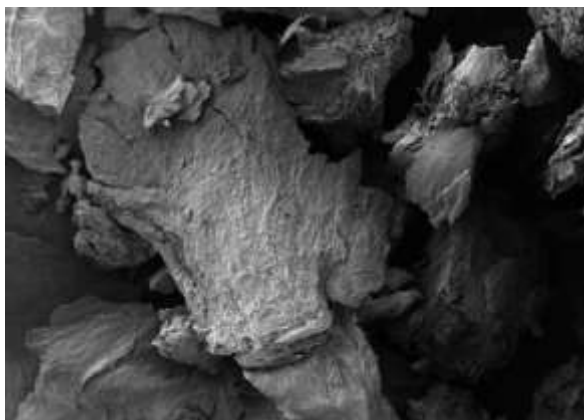
Obr. 8 Snímek SEM vzorku pomerančové kůry (zvětšeno 100krát a 500krát)



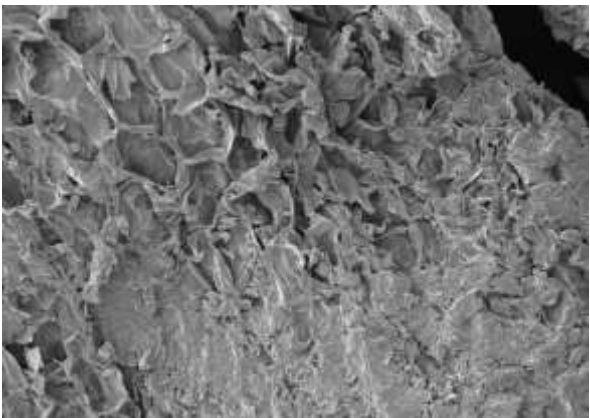
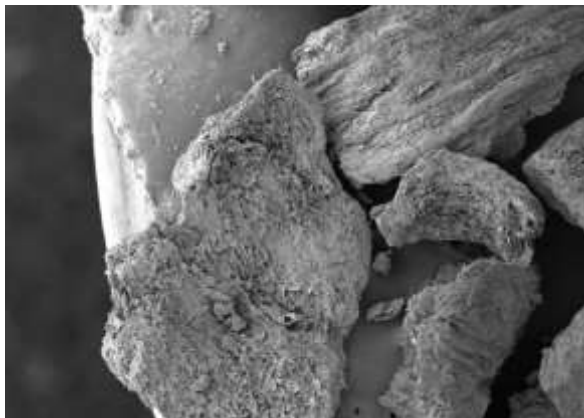
Obr. 9 Snímek SEM vzorku banánové slupky (zvětšeno 100krát a 500krát)



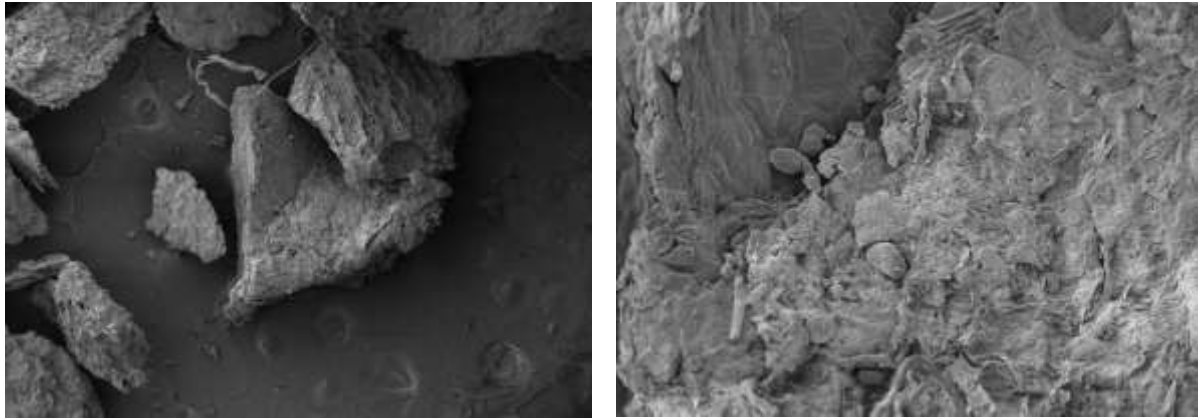
Obr. 10 Snímek SEM vzorku jablečné slupky (zvětšeno 100krát a 500krát)



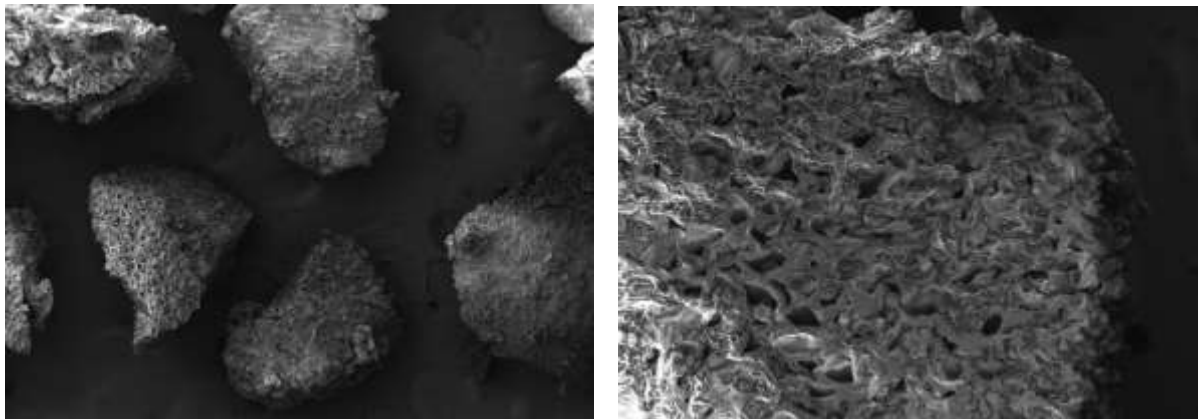
Obr. 11 Snímek SEM vzorku citrónové kůry (zvětšeno 100krát a 500krát)



Obr. 12 Snímek SEM vzorku mrkvové slupky (zvětšeno 100krát a 500krát)



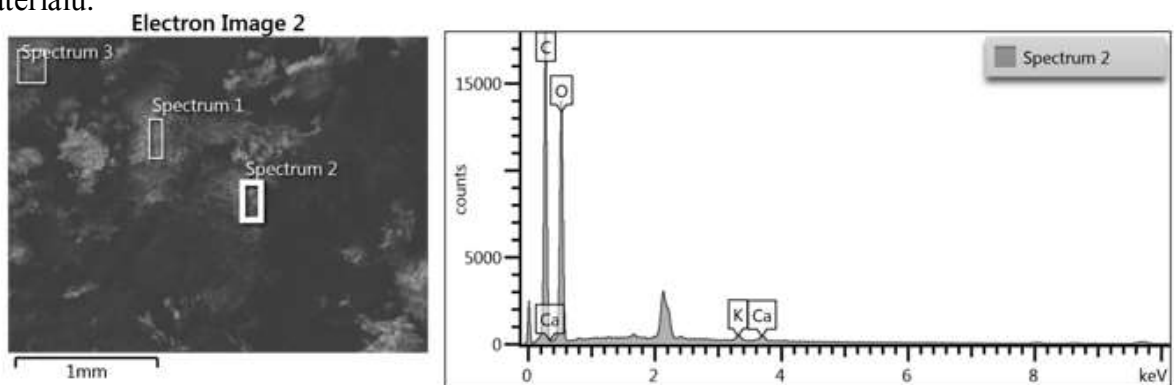
Obr. 13 Snímek SEM vzorku bramborové slupky (zvětšeno 100krát a 500krát)



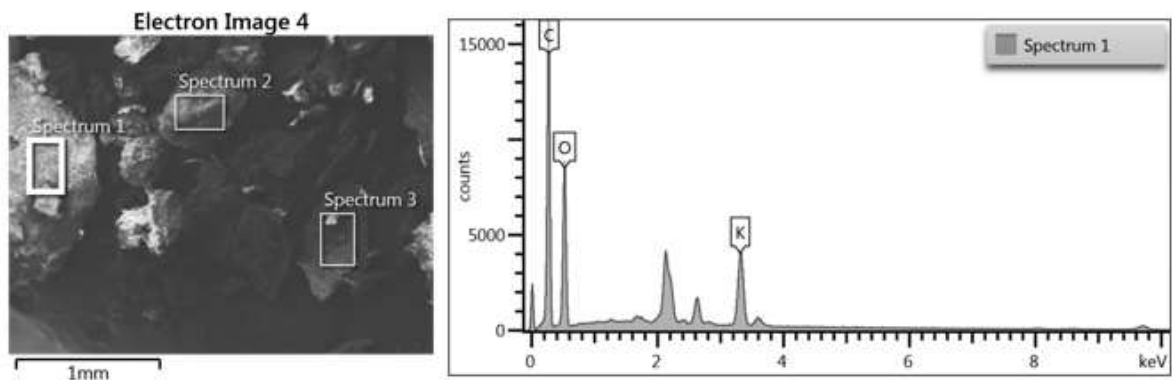
Obr. 14 Snímek SEM vzorku kávové sedliny (zvětšeno 100krát a 500krát)

EDS detektor se používá pro zjištění prvkového složení vzorků na elektronovém mikroskopu. Pro analýzu bylo využito urychlovacího napětí 15 kV. Pro měření byl použit přístroj Zeiss EVO LS 10. Ve spektrech (Obr.8, 9, 10) u všech vzorků jsou píky uhlíku a kyslíku nejvyšší. Potvrdilo se zastoupení i draslíku a vápníku v některých materiálech, a také hořčíku, mědi a železa.

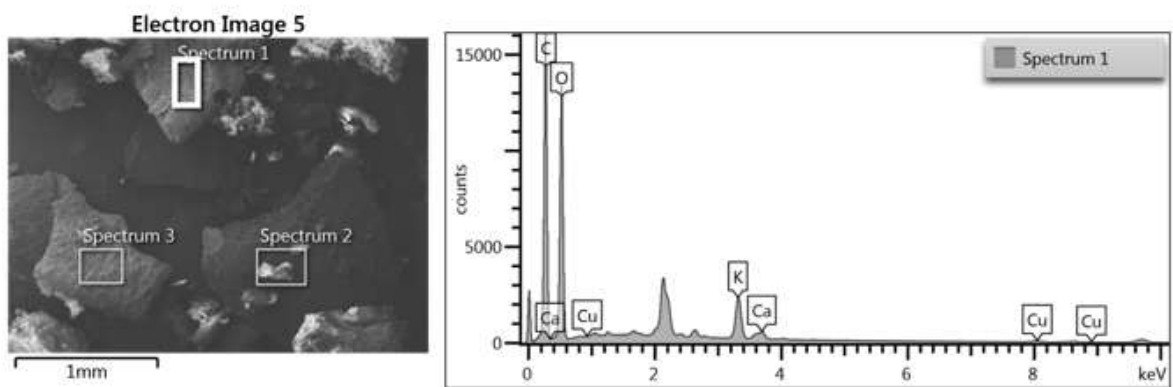
Procentuální zastoupení jednotlivých prvků nelze považovat za správné, pouze za orientační, jelikož se jedná o kvalitativní analýzu, nikoliv kvantitativní. Zastoupení jednotlivých prvků navíc reprezentuje vybranou oblast vzorku, tudíž jen malou část celého materiálu.



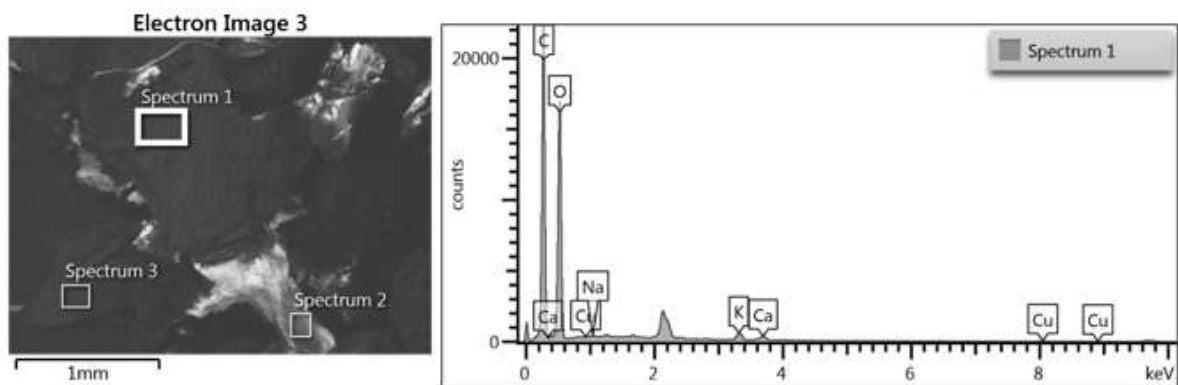
Obr. 15 Prvková analýza s využitím EDS detektoru pro vzorek pomerančové kůry



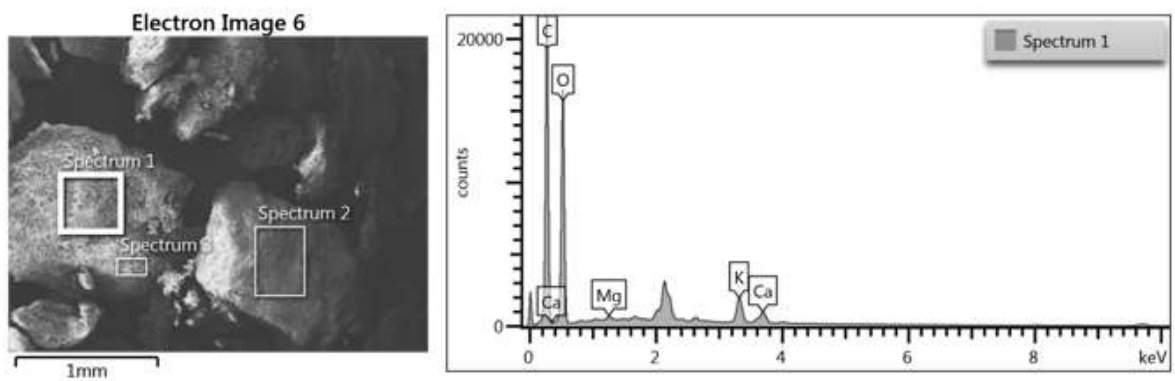
Obr. 16 Prvková analýza s využitím EDS detektoru pro vzorek banánové slupky



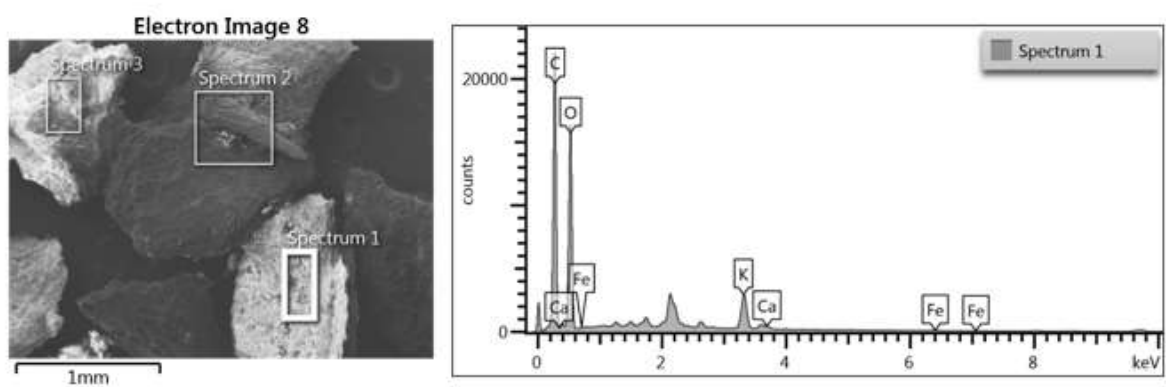
Obr. 17 Prvková analýza s využitím EDS detektoru pro vzorek jablečné slupky



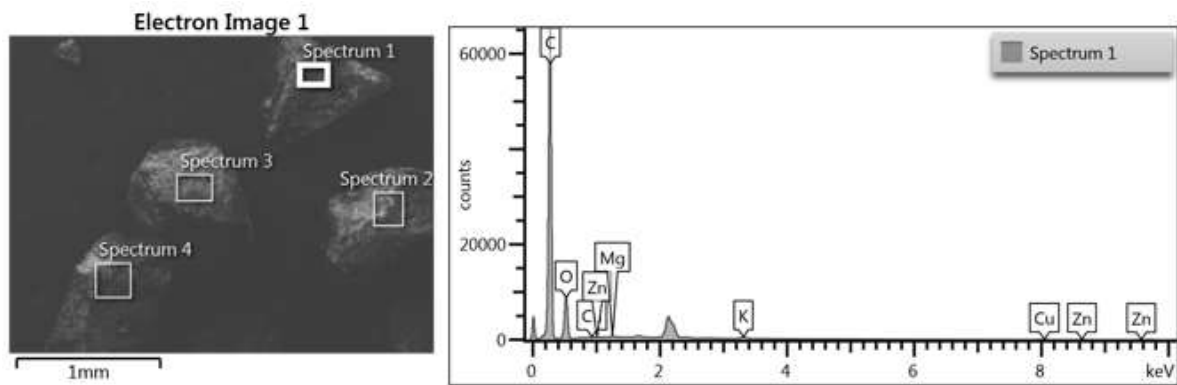
Obr. 18 Prvková analýza s využitím EDS detektoru pro vzorek citrónové kůry



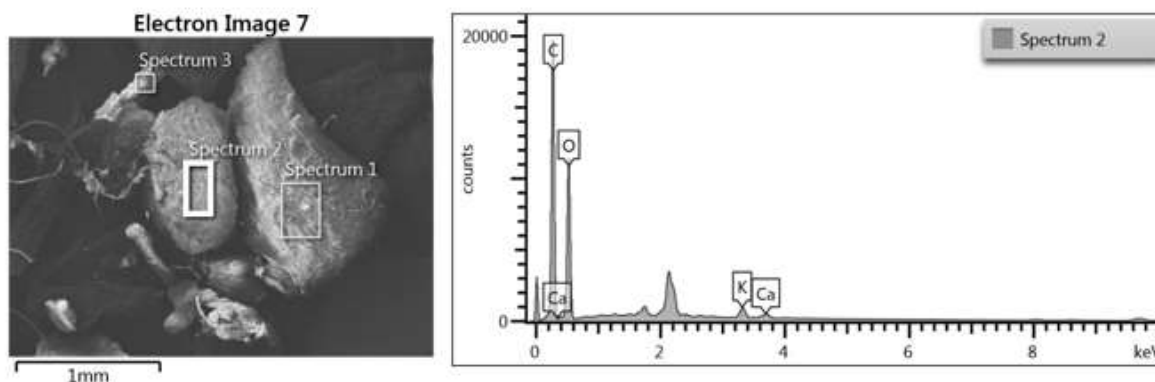
Obr. 19 Prvková analýza s využitím EDS detektoru pro vzorek mrkvové slupky



Obr. 20 Prvková analýza s využitím EDS detektoru pro vzorek bramborové slupky



Obr. 21 Prvková analýza s využitím EDS detektoru pro vzorek kávové sedliny



Obr. 22 Prvková analýza s využitím EDS detektoru pro vzorek sáčkového čaje

4.3 Potenciál pro vznik bioplynu

Potravinářský odpad lze zpracovat anaerobními technologiemi pro výrobu bioenergie. Při anaerobní digesci je pro maximalizaci produkce metanu, který je hlavní složkou bioplynu, nezbytná rovnováha několika parametrů vstupní suroviny. Parametry substrátu, jako jsou makroživiny, mikroživiny, poměr C:N a pH, jsou některé z faktorů ovlivňující produkci methanu [36, 37].

V tabulce (Tab.10) jsou uvedeny hmotnosti jednoho kusu vysušeného odpadního materiálu a jeho procentuální zastoupení v celkovém směsném odpadu. Pro každý odpadní materiál byla ze zjištěného prvkového složení vypočtena teoretická hodnota výtěžku methanu (TBMP) podle rovnice 4. Je však velmi nepravděpodobné, že by se výsledky teoretického výpočtu shodovaly se skutečnými výsledky z bioplynových stanic, protože v praxi žádná reakce nedojde k úplnému dokončení. Použitý výpočtový model předpovídá ideální nastavení, které se v praxi nenachází. Proto byl model upraven limitujícím faktorem (f), aby se ideální podmínky upravily na reálnější. Upravená teoretická hodnota methanu (ATBMP) (Tab.11) pro každý vzorek tedy činí 80 % z celkové teoretické hodnoty methanu. V literatuře se vyskytuje pouze málo informací o teoretické hodnotě výtěžnosti methanu pro bioodpad, který byl studován v této diplomové práci. Nathoa et al. [38] se zabýval zpracováním banánových slupek pomocí anaerobní digesce a stanovil hodnotu ATBMP na $251 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$. Tato hodnota je o polovinu menší než hodnota ATBMP pro banánové slupky stanovená v této diplomové práci. Rozdíl je pravděpodobně způsoben tím, že v této diplomové práci byl použit pro odhad tvorby methanu teoretický výpočet, zatímco hodnota ATBMP stanovená Nathoa et al. [38] byla změřena experimentálně pomocí dvoufázové anaerobní digesce.

Tabulka 10 Hmotnosti a procentuální zastoupení jednotlivých potravinářských odpadů

Číslo vzorku	m [g]	zastoupení ve směsi [%]
1	19,9549	2,34
2	6,2796	2,99
3	10,7510	6,91
4	7,5730	2,23
5	4,0243	7,12
6	4,0168	12,77
7	10,0001	13,07
8	2,2007	21,45

Vzorek č. 1= pomerančová kůra, vzorek č. 2= banánová slupka, vzorek č. 3= jablko (slupka, jádřinec), vzorek č. 4= citrónová kůra, vzorek č. 5= mrkvová slupka, vzorek č. 6= bramborová slupka, vzorek č. 7= kávová sedlina, vzorek č. 8= sáčkový čaj.

Tabulka 11 Hodnoty teoretických a upravených hodnot výtěžku methanu

Číslo vzorku	TBMP [ml·g ⁻¹]	ATBMP [ml·g ⁻¹]	m _d [g]	V (CH ₄) [cm ³]
1	422,8	338,2	562,5	4451,9
2	571,8	457,4	239,4	3273,6
3	439,2	351,4	314,8	7643,3
4	402,8	322,2	203,3	1461,1
5	593,1	474,5	159,1	5375,9
6	421,8	337,5	112,9	4867,8
7	310,9	248,7	207,2	6736,6
8	395,2	316,1	57,9	3929,1

Vzorek č. 1= pomerančová kůra, vzorek č. 2= banánová slupka, vzorek č. 3= jablko (slupka, jádřinec), vzorek č. 4= citrónová kůra, vzorek č. 5= mrkvová slupka, vzorek č. 6= bramborová slupka, vzorek č. 7= kávová sedlina, vzorek č. 8= sáčkový čaj.

Vzhledem k tomu, že bylo známo modelové složení bioodpadu produkovaného v domácnostech, byla spočítána hmotnost jednotlivých odpadních materiálů ve směsném bioodpadu produkovaném v jedné domácnosti za jeden měsíc (m_d, Tabulka 11). Z této hmotnosti byl pomocí známé hodnoty ATBMP korigované procentuálním zastoupením jednotlivého typu bioodpadu ve směsném bioodpadu vypočítán teoretický

objem methanu vzniklý anaerobní digescí směšného bioodpadu vyprodukovaného jednou domácností za jeden měsíc. Tato hodnota dosahovala 37,7 dm³.

4.4 Případová studie pro město Brno

V Brně se podle údajů Českého statistického úřadu z roku 2011 [39] nachází 163 596 domácností. Pokud by každá domácnost produkovala přibližně stejné množství vybraných odpadních substrátů, které bylo zjištěno v této diplomové práci, tak by celková hmotnost bioodpadu vyprodukovaného za jeden měsíc všemi domácnostmi byla 303,8 tun. Množství vzniklého methanu z takového množství bioodpadu by činilo 6174 m³. Při spalování vzniklého methanu v kogenerační jednotce by při uvažované výhřevnosti methanu 35 MJ·m⁻³ a při úvaze že kogenerační jednotka produkuje 60 % tepelné a 30 % elektrické energie bylo možné získat 9,8 MWh elektrické energie. Tuto hodnotu je však potřeba chápat jako orientační, protože pro výpočet byla použita hypotéza, že každá domácnost vyprodukuje stejné množství bioodpadu o stejném složení, zjištěném experimentálně v této diplomové práci, za měsíc.

5 ZÁVĚR

Hlavním cílem této diplomové práce bylo určit množství methanu, které by vzniklo anaerobní digescí potravinářského odpadu produkovaného v domácnostech. Byla provedena analýza vybraných prvků v 8 vzorcích potravinářského odpadu generovaného v domácnosti, konkrétně pomerančové a citrónové kůry, banánové, mrkvové a bramborové slupky, jablka (slupka a jádřinec), kávové sedliny a sáčkového čaje. Získání informací o složení a množství potravinářského odpadu probíhalo v šesti průměrných domácnostech po dobu dvou měsíců.

Zjištěné elementární složení studovaného bioodpadu bylo v souladu s údaji uváděnými v literatuře. Bylo zjištěno, že kromě základních prvků jako je uhlík, dusík, kyslík a vodík bioodpady obsahují významné množství některých makroprvků (například draslík) a mikroprvků (měď, zinek, mangan, železo), což může být výhodné pro činnost mikroorganismů při anaerobní digesci bioodpadu.

Pomocí Buswellovi metody byl vypočten teoretický objem methanu vzniklý anaerobní digescí směsného bioodpadu vyprodukovaného jednou domácností za jeden měsíc. Tato hodnota dosahovala 37,7 dm³. Dále byla provedena případová studie pro město Brno, která za zjednodušeného předpokladu produkce stejného množství a typu bioodpadu v každé domácnosti ukázala, že zpracováním bioodpadu v Brně je možné teoreticky získat 6174 m³ methanu za měsíc. Spalováním takového množství methanu by teoreticky bylo možné získat 9,8 MWh elektrické energie a značné množství tepla.

Výsledky této diplomové práce poskytují cenné informace pro využití bioodpadu, který v dalších letech bude považován za cenný zdroj energie jako alternativa fosilních paliv.

6 ZDROJE

- [1] *Atlas energie: fakta a čísla o obnovitelných zdrojích v Evropě*. Přeložil Petr KURFÜRST. Praha: Heinrich-Böll-Stiftung e.V., kancelář v Praze, 2018. ISBN 978-80-88289-05-0.
- [2] ACHINAS, Spyridon a Gerrit Jan Willem EUVERINK. Theoretical analysis of biogas potential prediction from agricultural waste. *Resource-Efficient Technologies* [online]. 2016, 2(3), 143-147 [cit. 2022-05-10]. ISSN 24056537. Dostupné z: doi:10.1016/j.reffit.2016.08.001
- [3] MATA-ALVAREZ, J, S MACÉ a P LLABRÉS. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology* [online]. 2000, 74(1), 3-16 [cit. 2022-05-11]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/S0960-8524(00)00023-7
- [4] WYMAN, Charles E. a Barbara J. GOODMAN. Biotechnology for production of fuels, chemicals, and materials from biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology* [online]. 1993, 39-40(1), 41-59 [cit. 2022-05-11]. ISSN 0273-2289. Dostupné z: doi:10.1007/BF02918976
- [5] ALI, Shehbaz, Tawaf Ali SHAH, Asifa AFZAL a Romana TABASSUM. Analysis of Agricultural Substrates for Nutritive Values and Biomethane Potential. *Current Science* [online]. 2018, 115(2), 292-299 [cit. 2022-05-11]. ISSN 0011-3891. Dostupné z: doi:10.18520/cs/v115/i2/292-299
- [6] KAUR, Prabhjot, Gargi GHOSHAL a Ashay JAIN. Bio-utilization of fruits and vegetables waste to produce β -carotene in solid-state fermentation: Characterization and antioxidant activity. *Process Biochemistry* [online]. 2019, 76, 155-164 [cit. 2022-05-10]. ISSN 13595113. Dostupné z: doi:10.1016/j.procbio.2018.10.007
- [7] PANESAR, Reeba, Shubhneet KAUR a Parmjit S PANESAR. Production of microbial pigments utilizing agro-industrial waste: a review. *Current Opinion in Food Science* [online]. 2015, 1, 70-76 [cit. 2022-05-11]. ISSN 22147993. Dostupné z: doi:10.1016/j.cofs.2014.12.002
- [8] KURAŠ, Mečislav. *Odpadové hospodářství*. Chrudim: Ekomonitor, 2008. ISBN 978-80-86832-34-0
- [9] *Nový zákon č. 541/2020 Sb., o odpadech: účinnost - 1. ledna 2021*. Praha: Verlag Dashöfer, [2021]. Edice AZ - aktuální úplná znění. ISBN 978-80-7635-056-4
- [10] TÓTHOVÁ, Dominika. *Nástroje pro přechod na oběhové hospodářství: informační, motivační a dobrovolné nástroje pro obce a občany*. Brno: Masarykova univerzita, 2020. ISBN 978-80-210-9749-0
- [11] ZEMÁNEK, Pavel. *Biologicky rozložitelné odpady a kompostování*. Praha: Výzkumný ústav zemědělské techniky, 2010. ISBN 978-80-86884-52-3
- [12] BORKOVCOVÁ, Marie a Markéta ŽÁKOVÁ. *Biologie pro odpadové hospodářství*. Brno: Mendelova univerzita v Brně, 2015. ISBN 978-80-7509-240-3

- [13] PLÍVA, Petr, Vlastimil ALTMANN, Aleš HANČ, Květuše HEJÁTKOVÁ, Amitava ROY, Jiří SOUČEK a Lucie VALENTOVÁ. *Kompostování a kompostárny*. Praha: Profi Press, 2016. ISBN 978-80-86726-74-8
- [14] STRAKA, František a Karel CIAHOTNÝ. *Bioplyn: [příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů]*. 3., zkrác. vyd. Praha: GAS, 2010. ISBN 978-80-7328-235-6
- [15] BRANDEJSOVÁ, Eliška a Zdeněk PŘIBYLA. *Bioplynové stanice: (zásady zřizování a provozu plynového hospodářství)*. Praha: GAS, 2009. GAS. ISBN 978-80-7328-192-2
- [16] SCHULZ, Heinz a Barbara EDER. *Bioplyn v praxi: teorie - projektování - stavba zařízení - příklady*. Ostrava: HEL, 2004. ISBN 80-86167-21-6
- [17] STRAKA, František a Michal DOHÁNYOS. *Bioplyn: [příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů]*. 2., rozš. a dopl. vyd. Praha [i.e. Říčany u Prahy]: GAS, 2006. ISBN 80-7328-090-6
- [18] STUDENÍK, Jiří a Michal SVITAVSKÝ. *Energie větru, vody, biomasy* [online]. 2016, 2016 [cit. 2022-05-11]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/90/19.html>
- [19] TONON, Daniele, Adriano Luiz TONETTI, Bruno CORAUCCI FILHO a Daniel Augusto Camargo BUENO. Wastewater treatment by anaerobic filter and sand filter: Hydraulic loading rates for removing organic matter, phosphorus, pathogens and nitrogen in tropical countries. *Ecological Engineering* [online]. 2015, 82, 583-589 [cit. 2022-05-11]. ISSN 09258574. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecoleng.2015.05.018
- [20] PASTOREK, Zdeněk, Jaroslav KÁRA a Petr JEVIČ. *Biomasa: obnovitelný zdroj energie*. Praha: FCC Public, 2004. ISBN 80-86534-06-5
- [21] YENTEKAKIS, Ioannis V. a Grammatiki GOULA. Biogas Management: Advanced Utilization for Production of Renewable Energy and Added-value Chemicals. *Frontiers in Environmental Science* [online]. 2017, 5 [cit. 2022-05-02]. ISSN 2296-665X. Dostupné z: doi:10.3389/fenvs.2017.00007
- [22] KÁRA, Jaroslav. *Výroba a využití bioplynu v zemědělství*. Praha: VÚZT, 2007. ISBN 978-80-86884-28-8
- [23] BUSWELL, A. M. a H. F. MUELLER. Mechanism of Methane Fermentation. *Industrial & Engineering Chemistry* [online]. 1952, 44(3), 550-552 [cit. 2022-05-10]. ISSN 0019-7866. Dostupné z: doi:10.1021/ie50507a033
- [24] FRIEDEN, Earl. New perspectives on the essential trace elements. *Journal of Chemical Education* [online]. 1985, 62(11) [cit. 2022-05-09]. ISSN 0021-9584. Dostupné z: doi:10.1021/ed062p917
- [25] MERCHANT, Sabeeha S. a John D. HELMANN. Elemental Economy. *Advances in Microbial Physiology* Volume 60 [online]. Elsevier, 2012, 2012, s. 91-210 [cit. 2022-05-09]. Advances in Microbial Physiology. ISBN 9780123982643. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-398264-3.00002-4
- [26] ZAPATA, B., J. BALMASEDA, E. FREGOSO-ISRAEL a E. TORRES-GARCÍA. Thermo-kinetics study of orange peel in air. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2009, 98(1), 309-315 [cit. 2022-05-10]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-009-0146-9

- [27] SUÁREZ-GARCÍA, F, A MARTÍNEZ-ALONSO a J.M.D TASCÓN. Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 2002, 63(2), 283-301 [cit. 2022-05-11]. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/S0165-2370(01)00160-7
- [28] LIANG, Shaobo, Yinglei HAN, Liqing WEI a Armando G. MCDONALD. Production and characterization of bio-oil and bio-char from pyrolysis of potato peel wastes. *Biomass Conversion and Biorefinery* [online]. 2015, 5(3), 237-246 [cit. 2022-05-11]. ISSN 2190-6815. Dostupné z: doi:10.1007/s13399-014-0130-x
- [29] JAVED, Ahsan, Awais AHMAD, Ali TAHIR, Umair SHABBIR, Muhammad NOUMAN a Adeela HAMEED. Potato peel waste-its nutraceutical, industrial and biotechnological applications. *AIMS Agriculture and Food* [online]. 2019, 4(3), 807-823 [cit. 2022-05-11]. ISSN 2471-2086. Dostupné z: doi:10.3934/agrfood.2019.3.807
- [30] PUJOL, D., C. LIU, J. GOMINHO, M.À. OLIVELLA, N. FIOL, I. VILLAESCUSA a H. PEREIRA. The chemical composition of exhausted coffee waste. *Industrial Crops and Products* [online]. 2013, 50, 423-429 [cit. 2022-05-10]. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2013.07.056
- [31] PEREIRA, Leandro de Oliveira, Hamilton Santos GAMA FILHO, Leandro da Conceição LUIZ, et al. Elementary analysis in banana samples using X-Ray Fluorescence. *Research, Society and Development* [online]. 2021, 10(11) [cit. 2022-05-09]. ISSN 2525-3409. Dostupné z: doi:10.33448/rsd-v10i11.1966
- [32] STOJANOVIC, Branka, Snezana MITIC, Milan MITIC, Dusan PAUNOVIC, Biljana ARSIC a Gordana STOJANOVIC. The multielement analysis of the apple peel using ICP-OES method. *Savremene tehnologije* [online]. 2014, 3(2), 96-104 [cit. 2022-05-12]. ISSN 2217-9712. Dostupné z: doi:10.5937/savteh1402096S
- [33] LOŽEK, Otto, Soňa BUGÁŇOVÁ a Vladimír ŠIMANSKÝ. *Vplyv makro a mikroživín na úrodu a kvalitu hrozna v Malokarpatskej vinohradnickej oblas.* Nitra: Slovenská poľnohospodárska univerzita, 2017. ISBN 978-80-552-1774-1.
- [34] ANDREINI, Claudia, Ivano BERTINI a Antonio ROSATO. Metalloproteomes: A Bioinformatic Approach. *Accounts of Chemical Research* [online]. 2009, 42(10), 1471-1479 [cit. 2022-05-09]. ISSN 0001-4842. Dostupné z: doi:10.1021/ar900015x
- [35] RIDGE, Perry G., Yan ZHANG, Vadim N. GLADYSHEV a Jean-Nicolas VOLFF. Comparative Genomic Analyses of Copper Transporters and Cuproproteomes Reveal Evolutionary Dynamics of Copper Utilization and Its Link to Oxygen. *PLoS ONE* [online]. 2008, 3(1) [cit. 2022-05-10]. ISSN 1932-6203. Dostupné z: doi:10.1371/journal.pone.0001378
- [36] HO, Ka Sin a Lee Man CHU. Characterization of food waste from different sources in Hong Kong. *Journal of the Air & Waste Management Association* [online]. 2019, 69(3), 277-288 [cit. 2022-05-10]. ISSN 1096-2247. Dostupné z: doi:10.1080/10962247.2018.1526138

- [37] ÁLVAREZ, J.A., L. OTERO a J.M. LEMA. A methodology for optimising feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes. *Bioresource Technology* [online]. 2010, 101(4), 1153-1158 [cit. 2022-05-10]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2009.09.061
- [38] NATHOA, Chananchida, Ubonrat SIRISUKPOCA a Nipon PISUTPAISAL. Production of Hydrogen and Methane from Banana Peel by Two Phase Anaerobic Fermentation. *Energy Procedia* [online]. 2014, 50, 702-710 [cit. 2022-05-10]. ISSN 18766102. Dostupné z: doi:10.1016/j.egypro.2014.06.086
- [39] *Strategický plán města Plzně: Tematická analýza Obyvatelstvo a bydlení* [online]. Plzeň, 2016 [cit. 2022-05-12]. Dostupné z: https://ukr.plzen.eu/files/ukr/pdf/obyvatelstvo_bydleni.pdf
- [40] Energy Potential of Biogas plants based on wet waste. *INTERNATIONAL JOURNAL OF INNOVATIVE RESEARCH IN TECHNOLOGY* [online]. 2020, 1-6 [cit. 2022-05-12]. ISSN 2349-6002.
- [41] Exploring the Potentials of Banana (*Musa Sapientum*) Peels in Feed Formulation. *International Journal of Advanced Research in Chemical Science* [online]. 2018, 5(5) [cit. 2022-05-12]. ISSN 23490403. Dostupné z: doi:10.20431/2349-0403.0505003
- [42] KOZAK a MAJCHRZYCKA. *Application of biogas for combined heat and power production in the rural region* [online]. 2009, 184-189 [cit. 2022-05-12]. Dostupné z: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/47/013/47013704.pdf

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ABR	Přepážkový reaktor (<i>Anaerobic Baffled Reactor</i>)
ARBC	Anaerobní diskový rotační reaktor (<i>Anaerobic Rotating Biological Contactor</i>)
ATBMP	Upravená teoretická hodnota výtěžku methanu (<i>Adjusted Theoretical Biochemical Methane Potential</i>)
BRO	Biologicky rozložitelný odpad
BRKO	Biologicky rozložitelný komunální odpad
DSFF	Trubkový reaktor s průtokem shora dolů (<i>Downflow Stationary Fixed Film Reactor</i>)
FBR	Anaerobní reaktor s fluidním ložem (<i>Fluidized Bed Reactor</i>)
SBR	Reaktory se semikontinuálním přítokem (<i>Sequencing Batch Reactors</i>)
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
TBMP	Teoretická hodnota výtěžku methanu (<i>Theoretical Biochemical Methane Potential</i>)
UASB	Reaktor s kalovým ložem a vnitřním separátorem biomasy (<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>)