



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV PROCESNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING

MĚŘENÍ VYBRANÝCH FYZIKÁLNÍCH VLASTNOSTÍ ODPADNÍCH VOD Z BIOPLYNOVÝCH STANIC

MEASUREMENT OF SELECTED PHYSICAL PROPERTIES OF THE WASTEWATER FROM BIOGAS PLANTS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Miroslav Rebej

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Mgr. Marek Vondra

BRNO 2016

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav procesního inženýrství
Student:	Miroslav Rebej
Studijní program:	Strojírenství
Studijní obor:	Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce:	Ing. Mgr. Marek Vondra
Akademický rok:	2015/16

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Měření vybraných fyzikálních vlastností odpadních vod z bioplynových stanic

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Nakládání s odpadními vodami z bioplynových stanic je okleštěno množstvím legislativních požadavků, které omezují možnosti provozovatelů na několik málo řešení. Pakliže není tento vedlejší produkt fermentačního procesu využit jako hnojivo na zemědělských pozemcích, bývá zpravidla likvidován jako odpadní voda. Ke snížení souvisejících nákladů by mohlo přispět odvodnění těchto fermentačních zbytků. Bakalářská práce zaměřená na zjištění vybraných fyzikálních vlastností fermentačních zbytků bude využita při vývoji vhodné odvodňovací technologie.

Cíle bakalářské práce:

1. Vypracování teoretického úvodu k problematice odpadních vod a jejich fyzikálních vlastností. Popis vybraných fyzikálních vlastností a představení základních způsobů jejich měření.
2. Plánování experimentu a popis použitých experimentálních metod.
3. Provedení a vyhodnocení experimentu. Srovnání naměřených vlastností odpadní vody s dostupnou literaturou.

Seznam literatury:

Budín, O. Nakládání s odpady z bioplynových stanic. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 42 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Mgr. Marek Vondra.

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

Medek, J., Moláček, M. a Uherek, J.. Experimentální práce. 2. nezměň.vyd. Brno: Fakulta chemická VUT, 1997, 113 s. ISBN 80-21409-69-X.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Petr Stehlík, CSc., dr. h. c.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá odpadními vodami z bioplynových stanic. Práce podává stručný přehled o jejich chemických vlastnostech, využití a zpracování. Hlavním cílem práce je návrh a realizace experimentů ke stanovení fyzikálních vlastností zkoumaných látek. Výsledky experimentů jsou následně porovnávány s dostupnou literaturou. Tato data budou použita při návrhu nové technologie zahušťování odpadních vod.

KLÍČOVÁ SLOVA

bioplynová stanice, bioplyn, odpad, digestát, podíl sušiny, hustota, měrná tepelná kapacita, viskozita

ABSTRACT

This Bachelor's thesis deals with a wastewater from biogas plants. Thesis gives a brief overview of chemical properties, usage and treatment of the wastewater. The main objective is to plan and realize laboratory experiments where physical properties are defined. Discovered results are also compared to available literature.

KEY WORDS

Biogas plant, biogas, waste, digestate, solids, density, specific heat capacity, viscosity

BIBLIOGRAFICKÁ CITÁCIA

REBEJ, M. *Měření vybraných fyzikálních vlastností odpadních vod z bioplynových stanic*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 40 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Mgr. Marek Vondra.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu na tému **Měření vybraných fyzikálních vlastností odpadních vod z bioplynových stanic** vypracoval samostatne a že som uviedol všetku použitú literatúru a iné podklady.

V Brne 27. 5. 2016

.....
Podpis

POĎAKOVANIE

Rád by som poďakoval pánovi Ing. Mgr. Marekovi Vondrovi za vedenie mojej bakalárskej práce, za informácie a rady poskytnuté v priebehu konzultácií.

OBSAH

ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV	10
1 Úvod.....	12
2 Výroba bioplynu	13
2.1 Bioplynová stanica	13
2.1.1 Bioplynové technológie.....	13
2.2 Bioplyn	14
2.2.1 Vznik bioplynu	14
2.2.2 Vstupné suroviny.....	14
2.3 Digestát.....	15
2.3.1 Vlastnosti a zloženie digestátu	15
2.3.2 Rozdelenie digestátu	16
2.3.3 Využitie digestátu.....	16
3 Vybrané fyzikálne vlastnosti.....	18
3.1 Podiel sušiny.....	19
3.2 Hustota.....	21
3.3 Merná tepelná kapacita.....	24
3.4 Dynamická viskozita	28
4 Záver	34
ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV	35
ZOZNAM PRÍLOH	37

ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

Symbol	Veličina	Jednotka
\bar{c}	Stredná hodnota mernej tepelnej kapacity	$[Jkg^{-1}{}^{\circ}C^{-1}]$
$c_{digestát}$	Merná tepelná kapacita digestátu	$[Jkg^{-1}{}^{\circ}C^{-1}]$
c_p	Merná tepelná kapacita pri stálom tlaku	$[Jkg^{-1}{}^{\circ}C^{-1}]$
c_{teleso}	Merná tepelná kapacita telesa	$[Jkg^{-1}{}^{\circ}C^{-1}]$
c_v	Merná tepelná kapacita pri stálom objeme	$[Jkg^{-1}{}^{\circ}C^{-1}]$
c_{voda}	Merná tepelná kapacita vody	$[Jkg^{-1}{}^{\circ}C^{-1}]$
$\Delta Q_{digestát}$	Zmena tepla digestátu	$[J]$
$\Delta Q_{kalorimeter}$	Zmena tepla kalorimetra	$[J]$
ΔQ_{teleso}	Zmena tepla telesa	$[J]$
ΔQ_{voda}	Zmena tepla vody	$[J]$
dF	Elementárna obecná sila	$[N]$
dF_t	Tečná zložka elementárnej sily	$[N]$
dQ	Elementárna zmena tepla	$[J]$
dr	Elementárny polomer	$[m]$
dS	Elementárna plocha	$[m^2]$
dT	Elementárna zmena teploty	$[^{\circ}C]$
dv	Elementárna zmena rýchlosti	$[m \cdot s^{-1}]$
dy	Výška elementárneho prvku	$[m]$
φ	Natočenie rotačného valca	$[rad]$
$\dot{\gamma}$	Šmyková rýchlosť	$[s^{-1}]$
k	Koeficient koexistencie	$[Pa \cdot s]$
K	Tepelná kapacita kalorimetra	$[J^{\circ}C^{-1}]$
L	Výška valca	$[m]$
M	Krútiaci moment	$[Nm]$
m	Hmotnosť	$[kg]$
m_1	Hmotnosť prázdnej misky	$[kg]$
m_2	Hmotnosť naplnenej misky pred sušením	$[kg]$
m_3	Hmotnosť naplnenej misky po sušení	$[kg]$
$m_{digestát}$	Hmotnosť plného pyknometra	$[kg]$

Symbol	Veličina	Jednotka
$m_{pyknometer}$	Hmotnosť prázdneho pyknometra	[kg]
m_{teleso}	Hmotnosť telesa	[kg]
m_{voda}	Hmotnosť vody	[kg]
n	Exponent newtonského toku	[1]
η	Dynamická viskozita	[Pa · s]
ω	Uhlová rýchlosť	[rad · s ⁻¹]
r	Polomer valcovej plochy	[m]
ρ	Hustota	[kg · m ⁻³]
$\bar{\rho}$	Stredná hodnota hustoty	[kg · m ⁻³]
s	Smerodajná odchýlka ¹	
s^2	Rozptyl ²	
$\sigma(r)$	Radiálny profil tečného napätia	[Pa]
t	Teplota v kalorimetri po ustálení	[°C]
t_1	Počiatková teplota demineralizovanej vody	[°C]
t_2	Počiatková teplota pomocného telesa	[°C]
τ	Šmykové napätie	[Pa]
τ_0	Hranica tekutosti	[Pa]
V	Objem pyknometra	[m ³]
x	Podiel sušiny	[% hm.]
\bar{x}	Stredná hodnota podielu sušiny	[% hm.]

Skratka	Význam
BPS	Bioplynová stanica
ČR	Česká republika
DEMI voda	Demineralizovaná voda

¹ Jednotka v prípade podielu sušiny je [% hm.], v prípade hustoty [kg · m⁻³] a v prípade mernej tepelnej kapacity [Jkg⁻¹°C⁻¹]

² Jednotka v prípade podielu sušiny je [(% hm)².], v prípade hustoty [(kg · m⁻³)²] a v prípade mernej tepelnej kapacity [(Jkg⁻¹°C⁻¹)²].

1 Úvod

Bioplynové stanice predstavujú jeden z obnoviteľných zdrojov energie. Tieto stanice produkujú bioplyn, ktorý je často využívaný na výrobu tepla a elektrickej energie. Bioplyn vzniká počas fermentačného procesu kde baktérie rozkladajú organický materiál. Fermentácia ale spolu s bioplynom vytvára aj vedľajší produkt – digestát. Tento fermentačný zvyšok nachádza svoje uplatnenie hlavne ako kvalitné hnojivo.

Európska bioplynová asociácia eviduje v ČR až 554 bioplynových staníc. Celkovo v Európe ich je asi 17 tisíc [1] a spolu vyprodukuje ročne až niekoľko miliónov ton digestátu. Digestát obsahuje veľké množstvo výživných látok, ktoré pri jeho neodbornom používaní môžu spôsobiť rôzne environmentálne problémy ako je napr. znečistenie spodných vôd. V niektorých krajinách je dokonca aplikácia digestátu legislatívne obmedzená na určité časové obdobie. Jeho aplikácia do pôdy preto musí byť riadená a využitie veľkého množstva digestátu môže byť teda problematické. Vhodnou úpravou digestátu, napr. znížením množstva vody alebo oddelením kvapalnej a tuhej zložky, je možné problém s odstránením alebo skladovaním digestátu vyriešiť. Medzi ďalšie výhody úprav patrí aj redukcia transportných nákladov alebo možnosť ponúknuť digestát na trhu vo forme, ktorá je lepšie predajná. Investície do úprav sa preto javia ako ekonomicky výhodné [2].

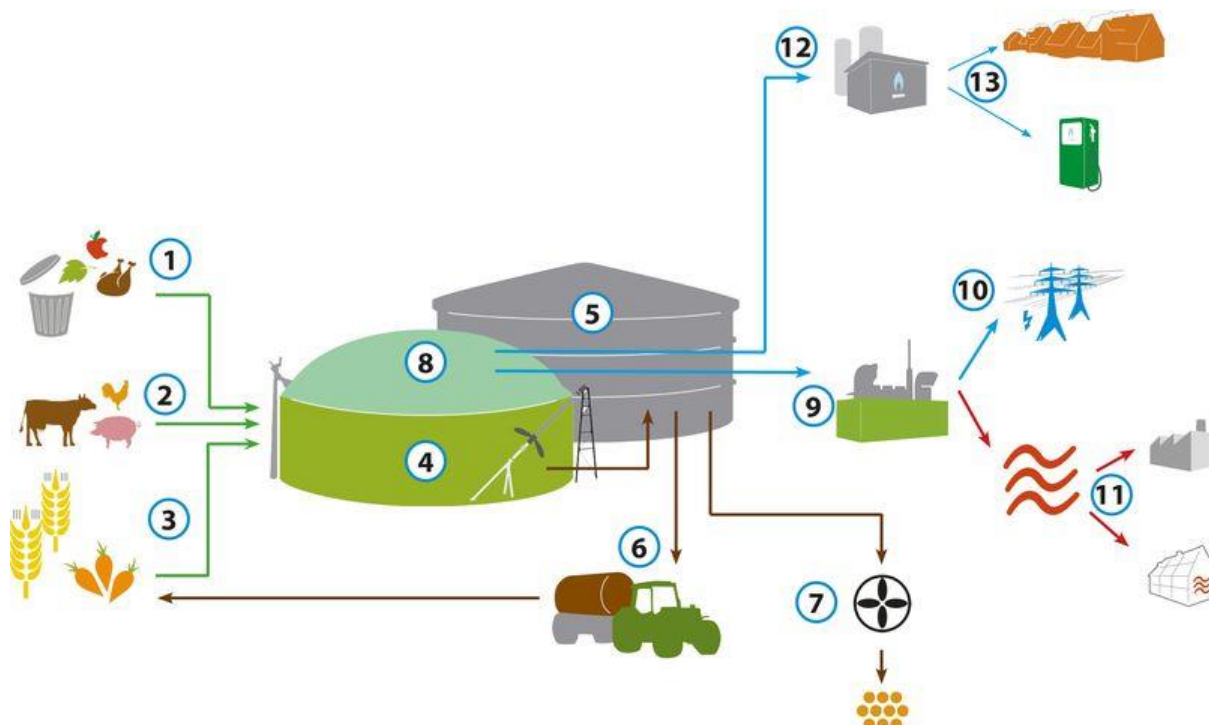
Pre návrh technológie a procesov k úprave digestátu je ale potrebné poznať fyzikálne vlastnosti tohto materiálu. Prvá časť práce je koncipovaná ako teoretický úvod do problematiky odpadov z bioplynových staníc. Druhá časť tejto bakalárskej práce sa zaoberá meraním vybraných fyzikálnych vlastností, ktoré by mali byť vstupom pre inžinierske výpočty pri návrhu novej odvodňovacej technológie. Medzi tieto vlastnosti patrí podiel sušiny, hustota, merná tepelná kapacita a viskozita.

2 Výroba bioplynu

2.1 Bioplynová stanica

Bioplynová stanica (BPS) je zariadenie, ktoré využíva biologicky rozložiteľné odpady, pestované plodiny a iné druhy vsádzky k výrobe bioplynu prostredníctvom anaeróbnej fermentácie. BPS sa delia na tri skupiny: poľnohospodárske, čistiarenské a ostatné BPS. Každá stanica využíva inú technológiu výrobných postupov [3].

Obecný popis činnosti BPS je znázornený na obrázku 1.1. Na vstupe (1, 2, 3) sú potrebné suroviny, ktoré daná BPS spracováva. Tieto suroviny postupujú do fermentora (4) kde sú rozkladané anaeróbnymi baktériami. Hlavný produkt tohto fermentačného procesu, bioplyn, je uchovávaný v hornej časti fermentačnej nádrže (8) odkiaľ sa odoberá a dodáva do kogeneračných jednotiek (9) alebo do plynových staníc (12), ktoré bioplyn ďalej distribuujú. Fermentačný proces ale produkuje aj vedľajší produkt, digestát. Ten sa ukladá do uskladňovacej nádrže (5) pre ďalšie použitie ako tekuté hnojivo (6) alebo je sušený a použitý ako kompost (7) [4].



Obr. 1.1 Schéma BPS [4]

2.1.1 Bioplynové technológie

Existuje niekoľko technologických postupov výroby bioplynu. Tieto postupy sa odlišujú počtom stupňov, plnením, konzistenciou substrátu, dobou vyhnívania, konštrukčným a stavebným riešením [3].

Najpoužívanejšie technológie [5]:

- Dávková metóda (batch process)
- Metóda striedania nádrží
- Prietoková metóda
- Prietoková metóda so zásobníkom na konci
- Metóda so zásobníkom

2.2 Bioplyn

Bioplyn je plynná zmes metánu, oxidu uhličitého a malého množstva prímiesí [6]. Pre jeho vysoký energetický potenciál je využiteľný na výrobu elektrickej energie, tepla a pohon vozidiel a radí sa medzi obnoviteľné zdroje energie. Vyznačuje sa dobrou skladovateľnosťou a upraviteľnosťou a je možné ho distribuovať v rozvodoch zemného plynu [3].

2.2.1 Vznik bioplynu

Bioplyn vzniká činnosťou anaeróbných baktérií, ktoré sú schopné rozložiť takmer každý³ druh organického materiálu. Rozklad organickej hmoty týmito metanogénnymi baktériami prebieha vo vlhkom a tmavom prostredí bez prístupu vzduchu. Interval teplôt tohto procesu je 0 až 70 °C. Celý proces vzniku bioplynu je možné rozdeliť do štyroch častí [3, 5]:

- **Hydrolyza**
Pôsobením hydrolytických enzýmov fermentačných baktérií sú pomocou enzýmov rozkladané makromolekulárne látky na nízkomolekulárne zlúčeniny, ktoré sú rozpustné vo vode.
- **Acidogenéza**
V tejto časti sú rozkladané nízkomolekulárne látky na organické kyseliny. Acidogenéza často prebieha zároveň s hydrolyzou.
- **Acetogenéza**
Z výsledného produktu vytvoria octotvorné baktérie vodík, oxid uhličitý a acetáty.
- **Metanogenéza**
Metanogénne baktérie rozkladajú vzniknuté acetáty na oxid uhličitý, vodu a metán.

2.2.2 Vstupné suroviny

Vsádzku do bioplynových staníc tvoria organické látky, ktoré je možné rozložiť anaeróbnou cestou. Najlepšie rozložiteľná je živočíšna a rastlinná biomasa. Pre zaistenie maximálnej efektivity výroby bioplynu sú ideálne suroviny v kvapalnom alebo mokrom stave, ktorých podiel sušiny je v rozpätí 5 až 15 %. Ďalším dôležitým faktorom, ktorý má značný vplyv na priebeh výroby bioplynu je pomer uhlíku a dusíku. Tento pomer by mal byť v rozpätí 20 : 1 až 40 : 1 [5].

Baktérie počas fermentačného procesu využívajú z celého obsahu vstupných surovín len organickú sušinu. Zvyšná časť vsádzky ostáva vo forme fermentačného zvyšku (digestátu). Množstvo vyrobeného bioplynu zo vstupnej suroviny je teda braný vzhľadom k obsahu sušiny [6].

Najčastejšie používané vstupné suroviny [5, 7]:

- bioodpady z domácností
- odpady zo stravovacích zariadení
- nepredajné potraviny
- bioodpady z podnikateľských prevádzok
- vedľajšie produkty živočíšnej výroby
- zvyšky z výroby bioetanolu a bionafty
- energetické plodiny

³ Rozklad drevnatých materiálov, ktoré obsahujú lignín je náročný [7].

2.3 Digestát

BPS popri bioplyne produkujú aj určité množstvo fermentačného zvyšku. Tento fermentačný zvyšok sa nazýva digestát, ktorý je pre svoj bohatý obsah organickej hmoty a rastlinných mikro a makro živín vynikajúce hnojivo [3, 7].

2.3.1 Vlastnosti a zloženie digestátu

Fyzikálno-chemické zloženie digestátu môže byť veľmi rôznorodé. Silný vplyv má na to povaha vsádzky a priebeh fermentačného procesu. Konečné skupenstvo digestátu je najčastejšie kvapalné s objemom v intervale 90-95 % pôvodného objemu vsádzky. V praxi sa ale používajú aj fermentačné systémy, ktoré produkujú digestát v suchom alebo vláknitom stave. Digestát má v porovnaní s nespracovanými živočíšnymi odpadmi nižší podiel sušiny, organickej hmoty a nižšiu viskozitu. Naopak, vyššia je hodnota pH a obsah amoniaku [7].

Pre úpravu a zlepšenie vlastností digestátu sa do fermentačného procesu pridávajú doplnujúce aditíva, napr. [3]:

- Flukolačné prostriedky
- Stopové prvky
- Enzýmy
- Emulgátory
- Prostriedky proti peneniu
- Komplexotvorné činidlá
- Prostriedky proti vodnému kameňu
- Makronutrienty

Počas fermentačného procesu sa obsah sušiny výrazne znižuje. Výsledný podiel sušiny závisí na substráte a obsahu ľahko digestovateľnej hmoty. Materiály drevnateho charakteru obsahujúce rastlinné polyméry sa vyznačujú nízkou digestovateľnosťou a vsádzky obsahujúce tuky, cukry a alkoholy sa oproti tomu vyznačujú vysokou digestovateľnosťou. Digestát môže obsahovať až 70 % organickej sušiny, ktorá je zastúpená nestálymi látkami [7].

Hodnota pH čerstvého digestátu sa pohybuje v intervale od 7,5 do 8,0 pH. Aj keď druh vsádzky môže ovplyvniť hodnotu pH, tak najvýraznejší vplyv na túto hodnotu má fermentačný proces. Príčinou sú chemické reakcie, ktoré počas tohto procesu prebiehajú a rozklad mastných nenasýtených kyselín. Zvýšenie pH je totiž znakom rozkladu intenzívne zapáchajúcich mastných kyselín [7].

Fermentačný proces rozkladá dusíkaté zlúčeniny a uvoľňuje pri tom amoniak. Obsah amoniaku v digestáte je priamo závislý na obsahu dusíku vo vsádzke. Procesné parametre fermentačného procesu ako sú napríklad prívod vody a úroveň miešania majú podobne výrazný vplyv na celkovú koncentráciu dusíku [7].

Na rozdiel od dusíkatých zlúčenín, fermentácia nemá vplyv na zlúčeniny fosforu. Podiel fosforu je úplne závislý na zložení vsádzkového substrátu [7].

Na prítomnosť nečistôt a kontaminantov vo fermentačnom zvyšku má vplyv kvalita substrátu. Dané prvky môžu byť fyzického, chemického ale aj biologického charakteru. Biologické kontaminanty, napr. patogény, je možné eliminovať počas fermentačného procesu. Účinnosť tohto kroku je ovplyvnená trvaním fermentácie a teploty, pri ktorej prebieha. Fyzické a chemické nečistoty dokážu odolať fermentácii a v digestáte môžu byť zastúpené nedotknuté. Prítomnosť takýchto nečistôt môže predstavovať potenciálne environmentálne nebezpečenstvo a má rozsiahly dopad na jeho kvalitu. Preto existujú kvalitatívne a hygienické štandardy a regulácie, ktoré určujú nakladanie s takýmito látkami [7].

2.3.2 Rozdelenie digestátu

Digestáty je nutné rozlišovať podľa druhu vsádzky, pretože ako vstupné suroviny je možné použiť veľké množstvo materiálov ako napr. hnoj, rastlinné suroviny, kaly a pod. Z tohto dôvodu je naň potrebné klásť určité požiadavky [8].

- Digestáty z BPS, v ktorých sú vstupné suroviny statkové hnojivá a materiály rastlinného pôvodu

Vstupnými surovinami pre tieto digestáty sú napr. slama, trávna biomasa alebo kukuričná siláž. Podľa zákona č. 185/2001 Sb., o odpadoch digestáty z týchto BPS nesmú používať ako vstup odpady a ani vedľajšie živočíšne produkty [8].

- Digestáty, v ktorých jednou zo vstupných surovín sú odpady

Pre tieto digestáty je možné použiť okrem statkových hnojív a materiálov rastlinného pôvodu aj určité biologicky rozložiteľné odpady. Zoznam takýchto odpadov je uvedený vo vyhláške č. 341/2008 Sb., o podrobnostiach nakladania s biologicky rozložiteľnými odpadmi a sú to napr. odpady zo spracovania dreva, záhradníctva, odpady z výroby a spracovania potravín a iné [8].

- Digestáty, v ktorých jednou zo vstupných surovín sú vedľajšie živočíšne produkty

Vstupnými surovinami sú napr. kuchynské odpady, zmetkové potraviny alebo hnoj. BPS, ktorá využíva takúto vsádzku sa musí riadiť Nariadením ES č. 1069/2009 [9].

2.3.3 Využitie digestátu

Digestát (obr. 1.2c) ako látka bohatá na živiny je často používaný ako kvalitné hnojivo pri pestovaní plodín a nahrádza tak umelé hnojivá a surový hnoj. Medzi hlavné výhody digestátu pri takomto použití patrí redukcia finančných nákladov, efektívnejšie obohatenie pôdy živinami, zníženie zápachu a minimum škodlivých patogénov a baktérií. Ďalšou výhodou je, že aplikácia digestátu do pôdy si nevyžaduje špeciálne prístroje a vybavenie. K tomuto účelu je možné použiť bežnú techniku určenú k aplikácii surových hnojív [2].

Digestát môže byť do pôdy aplikovaný buď neupravený alebo separovaný na kvapalnú (fugát) a pevnú (separát) zložku. Fugát (obr. 1.2a), z dôvodu vysokého obsahu vody, je možné aplikovať pomocou zavlažovacieho systému. Jeho používanie by ale malo byť kontrolované [2]. Aby sa zabezpečil optimálny prísun výživných látok, sú potrebné pravidelné analýzy zeminy a fugátu. Použitie fugátu v čase nízkeho rastu plodín, t. j. na jeseň a v zime, môže totiž viesť k úniku a strate výživných látok v pôde a znečisteniu podzemných vôd [10].

Separát (obr. 1.2b) je prevažne vláknitý materiál a predstavuje 10 – 40 % pevných častíc z pôvodného digestátu. Je to v podstate vedľajší produkt, ktorý vzniká odstránením pevných látok, ktoré by upchali zavlažovací systém. Separát nachádza uplatnenie ako kompost na úpravu kvality pôdy a je často ďalej sušený a prevzdušňovaný aby sa urýchlil rozklad lignínu [2].

K úprave a oddeleniu kvapalnej a pevnej zložky digestátu slúžia separačné technológie. Tie využívajú mechanické (separácia stlačením alebo odstredivou silou), tepelné (separácia odparením) alebo membránové technológie (separácia reverznou osmózou). Vhodnosť použitia a účinnosť týchto technológií je závislá na zložení digestátu a charakteristikách látok, ktoré odolali fermentačnému rozkladu [2].



a)



b)



c)

Obr. 1.2 a) Fugát [3], b) Separát [3], c) Digestát

Takáto úprava digestátu si síce vyžaduje ďalšie náklady ale môže priniesť celú radu výhod. Oddelená kvapalná zložka má napríklad nižšie nároky na výkon čerpadla a rozmery potrubných systémov [2]. Ako ďalšiu výhodu možno uviesť zjednodušenie skladovania alebo možnosť samostatného predaja zložiek [10]. Za najnáročnejšiu úpravu digestátu možno považovať jeho odvodnenie, pretože táto technológia vyžaduje značné finančné investície na návrh a prevádzku. Jej veľkou výhodou ale je výrazná úspora transportných nákladov [2].

Cieľom tejto bakalárskej práce je práve poskytnúť údaje o parametroch a vlastnostiach digestátu. Zistené hodnoty by mali byť použité na návrh novej odvodňovacej technológie, ktorá pomôže znížiť finančné náklady na transport digestátu a prevádzku BPS a zvýši tak jej finančný výnos.

3 Vybrané fyzikálne vlastnosti

Poznať digestát z fyzikálneho hľadiska je veľmi dôležité pre jeho optimálne a ekologické využitie ako hnojivo. Znalosť jeho fyzikálnych vlastností je podobne dôležitá pri návrhu a výbere technológie na spracovanie a techniky, s ktorou táto látka prichádza do kontaktu. Rozmanitosť bioplynových technológií a možnosť použiť ako vsádzku širokú škálu materiálov má za následok veľkú variabilitu vlastností. Požadované dáta je tak náročné dohľadať a je potrebné si ich určiť vhodným meraním. Určenie fyzikálnych vlastností digestátu ale komplikuje jeho charakter. Je to suspenzia, teda heterogénna zmes, kde v kvapalnom prostredí (voda) sú rozptýlené pevné častice z fermentačného procesu. Tieto častice ale môžu byť rozmerovo dosť odlišné a môžu tak spôsobiť veľkú odchýlku merania. Ďalší problém predstavuje penenie digestátu.

Skúmaný digestát (obr. 2.1) bol v kvapalnej forme s nízkym obsahom sušiny a jeho sediment bol podobný jemnému piesku. Digestát sa vyznačoval miernym zápachom a bol tmavo hnedej až čiernej farby. Použité vzorky digestátu boli odobrané z jednej uskladňovacej nádrže do kanistrov. Prvá vzorka, F4a, pochádza z vrchnej časti nádrže a preto je predpoklad, že bude obsahovať najmenej sušiny. Vzorka F4c bola odobraná zo spodnej časti, ktorá je zaplnená sedimentmi a reprezentuje tak digestát s vysokým podielom sušiny. Vzorka F4b vznikla zmiešaním F4a a F4c. Prehľad chemického zloženia je uvedený v tab. 2.1. Výsledok chemického rozboru z 04/2015 je priložený ako príloha A. Odber z nádrže bol vykonaný v období 05/2015.

Dusík	7410 mg/l	Horčík	14,7 mg/l
Fosfor	212 mg/l	Draslík	3960 mg/l
Vápnik	221 mg/l	CHSK Cr	30 400 mg/l
Rozpustené látky	30 200 mg/l	Nerozpustené látky	5400 mg/l

Tab. 2.1 Prehľad chemického zloženia digestátu



Obr. 2.1 Skúmaný digestát

Pre návrh novej technológie zahusťovania odpadných vôd na báze vákuového odparovania boli vykonané nasledujúce merania: podiel sušiny, hustota, merná tepelná kapacita a dynamická viskozita. Všetky merania boli uskutočnené v Analytickom laboratóriu palív a odpadov v NETME Centre, FSI VUT v Brne. Vývoj technológie, v ktorej budú údaje využité, prebieha dlhodobo v Laboratóriu energeticky náročných procesov NETME Centre v spolupráci so spoločnosťou PBS POWER EQUIPMENT, s.r.o.

3.1 Podiel sušiny

Princíp stanovenia podielu sušiny digestátu spočíval v odparení jeho tekutej zložky v sušiarňi Venticell 55 Standart. Digestát bol do tejto sušiarne vložený v keramických miskách (obr. 2.2). Každý druh digestátu bol zastúpený troma vzorkami. Pred samotným naplnením bolo ale potrebné tieto misky zbaviť vlhkosti. Misky boli teda vložené do danej sušiarne ohriatej na teplotu 105 °C na dobu 10 minút. Po ich ochladení boli vložené do skleneného exsikatora, ktorý ich zbavil zvyšnej vlhkosti a zamedzil ich opätovnému navlhčeniu. Misky boli následne z exsikatora postupne vyberané a naplnené. Vážená bola ich prázdna a plná hmotnosť. Naplnené misky boli potom vložené do sušičky pri teplote 105 °C na dobu 4h. Po ich ochladení bola zaznamenaná ich zmenená hmotnosť.



Obr. 2.2. Príprava digestátu na sušenie

Výsledný podiel sušiny x bol stanovený podľa vzťahu:

$$x = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 \% \text{ hm.} \quad (1)$$

kde m_1 [kg] je hmotnosť prázdnej misky, m_2 [kg] je hmotnosť naplnenej misky pred sušením a m_3 [kg] je hmotnosť naplnenej misky po sušení.

K získanému štatistickému súboru boli následne vypočítané stredné hodnoty obsahu sušiny \bar{x} [% hm.]

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2)$$

a základné charakteristiky variability ako je rozptyl s^2 [(% hm.)²]

$$s^2 = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2 \right) - \bar{x}^2 \quad (3)$$

a smerodajná odchýlka s [% hm.] [11]

$$s = \sqrt{s^2}. \quad (4)$$

Namerané údaje sú uvedené v prílohe B. Vypočítané stredné hodnoty obsahu sušiny sú uvedené v tab. 2.2.

Číslo merania	F4a Obsah sušiny [% hm.]	F4b Obsah sušiny [% hm.]	F4c Obsah sušiny [% hm.]
1	2,29	3,81	10,74
2	2,33	3,95	11,16
3	2,37	4,11	10,93
\bar{x}	2,33	3,96	10,94
s	0,033	0,123	0,172

Tab. 2.2 Podiel sušiny

S rastúcim množstvom sušiny sa zvyšovala aj chyba merania. Túto chybu mohla spôsobiť nehomogenita digestátu. Teda rôzne množstvo vody a sušiny v každej miske. Vzorka F4a, ktorá obsahuje najviac vody vykazuje najmenšiu chybu pravdepodobne preto, že obsah sušiny je veľmi nízky a v kvapaline podobnej vode je ho možné ľahko rozptýliť. Presnosť výsledkov by bolo možné zlepšiť ďalším opakovaním alebo použitím väčšieho objemu.

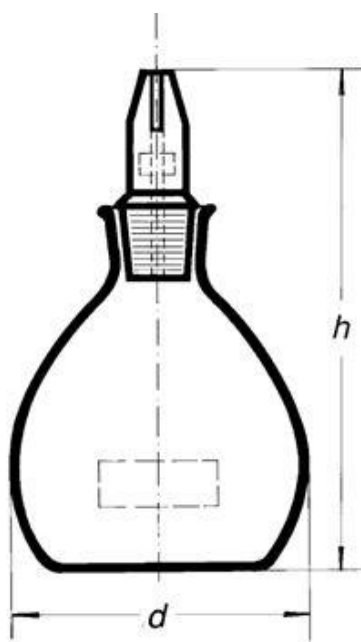
Získané stredné hodnoty ale odpovedajú očakávaným výsledkom. Publikácia [7] uvádza podiel sušiny v rozsahu 3 – 15 % hm. Článok [13] uvádza podiel sušiny u surových kalov 3,97 – 4,4 % hm., u pasterizovaného odpadu 2,93 % hm. A u digestátu 3,03 – 3,47 % hm. Chemický rozbor skúmaného digestátu (príloha A) uvádza obsah sušiny 3,37 % hm. Tento rozbor ale obsahuje len jednu vzorku, ktorej zloženie nemusí reprezentovať zloženie celého digestátu.

3.2 Hustota

Hustota je skalárna fyzikálna veličina. Je definovaná ako podiel celkovej hmotnosti a objemu. Základnou jednotkou v sústave SI je kilogram na meter kubický [kg/m^3]. Hustota sa niekedy tiež označuje aj ako merná hmotnosť. Hustota látky je závislá na tlaku a teplote [11].

Určenie hustoty u tuhých telies je v porovnaní s kvapalinami (a obzvlášť s plynmi) pre ich nestlačiteľnosť jednoduché. Pre výpočet hustoty je nutné teleso odvážiť vhodnou váhou a zmerať jeho rozmery meradlom, ktorého presnosť je adekvátne k presnosti váhy [11].

Určenie hustoty kvapaliny komplikuje potreba vážiť kvapalinu v určitom a známom objeme. K určeniu objemu kvapaliny sa používa pyknometer (obr. 2.3). Je to sklenená nádoba tvaru banky o určitom objeme, na ktorý je pyknometer kalibrovaný pri určitej teplote (zvyčajne 20°C). Dôležitou časťou pyknometra je zabrúsená zátka s kapilárkou, ktorá zabezpečuje vždy presné naplnenie pyknometra [11].



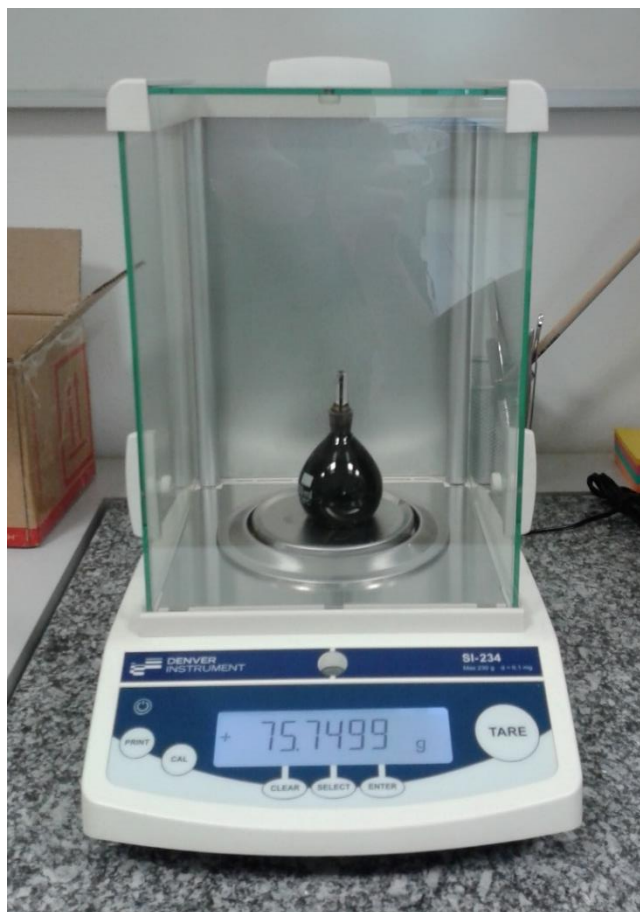
Obr. 2.3 Pyknometer podľa Gay – Lussaca [12]

Pri stanovení hustoty digestátu bol použitý pyknometer s objemom 50 ml., resp. 25 ml pre vzorku F4c z dôvodu nedostatku pyknometrov s objemom 50 ml. Presnosť pyknometra s objemom 50 ml bola 3 ml, resp. 2 ml v prípade pyknometra s objemom 25 ml. Meranie prebehlo pri 20°C a normálnom tlaku. Pri vyšších teplotách hustota nebola zisťovaná. Presnosť takýchto meraní by bola ovplyvnená penivosťou digestátu. Pre plánované výpočty by malo byť dostatočne poznať hustotu pri 20°C .

K určeniu hustoty bolo potrebné poznať hmotnosť prázdneho a plného pyknometra. Všetko váženie bolo vykonané na analytickej váhe SI-234 (obr. 2.4b), ktorej presnosť je 0,1 mg. Po naplnení a uzavretí pyknometra prebytočný digestát vytekol cez kapiláru. Po zotretí tohto zbytku pyknometer obsahoval stanovený objem látky a bolo ho možné v takto naplnenom stave (obr. 2.3a) odvážiť. Tento postup bol opakovaný pre každú vzorku trikrát.



a)



b)

Obr. 2.4 a) Pyknometer naplnený digestátom, b) Pyknometer na analytickej váhe SI-234

Výsledná hustota ρ [$kg \cdot m^{-3}$] bola stanovená podľa vzťahu [11]:

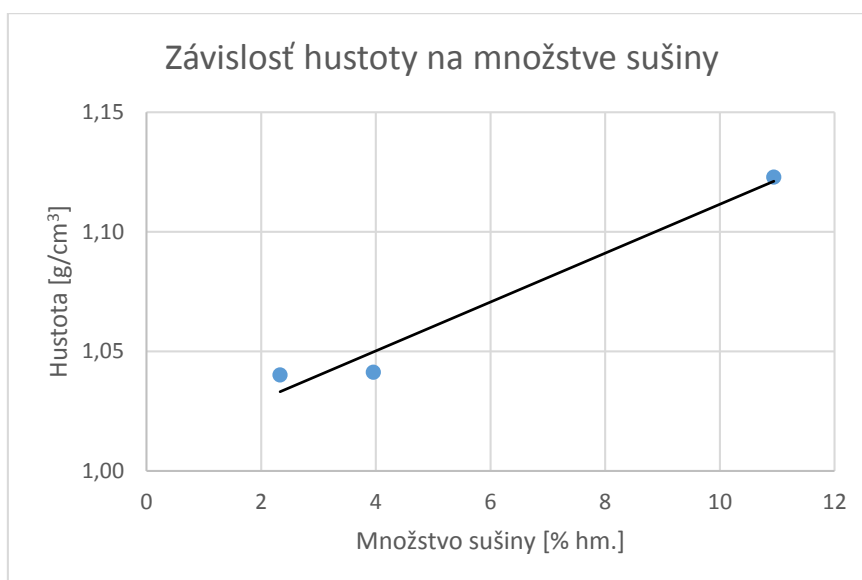
$$\rho = \frac{m_{digestát} - m_{pyknometer}}{V} \quad (5)$$

kde $m_{digestát}$ [kg] je hmotnosť plného pyknometru, $m_{pyknometer}$ [kg] je hmotnosť prázdneho pyknometru a V [m^3] je jeho objem.

Získaný štatistický súbor na určenie hustoty bol spracovaný podobne ako štatistický súbor obsahu sušiny s využitím rovníc (2), (3) a (4). Pre každú vzorku digestátu bola určená stredná hodnota hustoty $\bar{\rho}$ [$kg \cdot m^{-3}$], rozptyl s^2 [$(kg \cdot m^{-3})^2$] a smerodajná odchýlka s [$kg \cdot m^{-3}$]. Vypočítaná hustota je uvedená v tab. 2.3, namerané hodnoty sú v prílohe C.

Číslo merania	F4a Hustota [g/cm^3]	F4b Hustota [g/cm^3]	F4c Hustota [g/cm^3]
1	1,0485	1,0391	1,1185
2	1,0386	1,0599	1,1263
3	1,0333	1,0247	1,1235
$\bar{\rho}$	1,0401	1,0412	1,1228
s	0,0063	0,0144	0,0032

Tab. 2.3 Hustota



Obr. 2.5 Závislosť hustoty na množstve sušiny

Pri meraní hustoty predstavovalo problém penenie roztoku a vznik vzduchových bublín. S cieľom aby odobrané množstvo digestátu maximálne reprezentovalo danú vzorku a pevné častice tak boli rovnomerne rozptýlené v objeme, bol digestát v kanistroch pred odberom do pyknometrov zamiešaný. Naplnený pyknometer mal preto v objeme a na povrchu drobné bubliny, ktoré ovplyvnili výsledok tohto merania. U vzorky F4a, ktorá sa vyznačuje nízkou viskozitou, bubliny dokázali jednoducho vystúpiť na povrch a bolo ich tak možné odstrániť pomocou zátky s kapilárou. Podobne na tom bola vzorka F4c, kde rozdiel medzi hustotou vzduchu a digestátu bol dostatočný na to aby vzduch vystúpil z objemu na povrch odkiaľ ho bolo možné odstrániť kapilárou. U vzorky F4b bol s odstránením bublín, ktoré vznikli pri naplňaní pyknometra problém. Povrchová pena sa dala odstrániť kapilárou ale bubliny, ktoré boli v objeme na povrch nevystúpili a teda skutočný objem digestátu v pyknometru neodpovedal jeho normovanému objemu. Výsledná hodnota merania je preto zaťažená väčším rozptylom a pre presnejší výsledok by bolo vhodné rozšíriť štatistický súbor.

Článok [13] pojednáva o určovaní hustoty odpadných vôd. Jedná sa o zmiešané surové kaly, pasterizované kaly a digestát. Uvedené sú dva spôsoby určenia hustoty: pomocou pyknometra alebo pomocou areometra (hustomeru). Použitie areometra ale nie je vhodné pre nízku viskozitu daných látok. Presnejšie výsledky boli dosiahnuté pyknometrom. V tomto prípade bol ale podobný problém s intenzívnym penením a vznikom bublín pri vyšších teplotách. Bolo zistené, že digestát s podielom sušiny 3,74 % má hustotu približne 1,024 g/cm³ a digestát s podielom sušiny 3,03 % má hustotu asi 1,019 g/cm³.

3.3 Merná tepelná kapacita

Merná tepelná kapacita je fyzikálna veličina, ktorá má veľký význam pre chemicko-inžinierske výpočty. Táto veličina predstavuje množstvo tepla dQ ktoré je potrebné na ohriatie jednotkového množstva látky o 1 K, resp. 1 °C. Merná tepelná kapacita sa udáva pri stálom tlaku (c_p) a stálom objeme (c_v). Pretože kvapaliny (a tuhé látky) považujeme za dokonale nestlačiteľné rozdiel medzi c_p a c_v je možné v tomto prípade zanedbať. Podľa uvedeného teda platí [11]:

$$c_p = c_v = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad [Jkg^{-1}{}^{\circ}C^{-1}] \quad (6)$$

Hodnoty merných tepelných kapacít pre väčšinu látok sú uvedené v chemicko-fyzikálnych tabuľkách. Pre menej známe látky je hodnotu potrebné určiť príslušným meraním. K určeniu mernej tepelnej kapacity sa používa kalorimeter. Kalorimeter je tepelne izolovaná nádoba, v ktorej danej látke o známej hmotnosti a počiatočnej teplote dodávame určité množstvo tepla a sledujeme zmenu teploty. Pre získanie relevantných výsledkov je nutné dbať na to aby v kalorimetri dochádzalo iba k ohrevu skúmanej látky. Medzi nežiadúce javy môžu patriť fázové premeny, zmena hmotnosti meranej látky alebo chemické reakcie [11].

Merná tepelná kapacita digestátu bola stanovená kalorimetrom, ktorý používa Dewarovú nádobu. Je to sklenená nádoba, ktorá je od okolitého prostredia oddelená vákuom. Účelom tohto vzduchoprázdna je obmedziť šírenie tepla vedením. Vákuum ale umožňuje tepelné žiarenie. Z tohto dôvodu sú steny nádoby ešte postriebrené. Ako zdroj tepla bolo použité pomocné nerezové teleso o hmotnosti 301,8 g s mernej tepelnej kapacity $c_{teleso} = 500 Jkg^{-1}{}^{\circ}C^{-1}$. Teplota telesa bola po ohreve v rozsahu 50 až 55 °C. Rozmery telesa sú uvedené v obr. 2.6a.

Pred samotným experimentom bolo ale nutné určiť tepelnú kapacitu kalorimetru. Termín tepelná kapacita kalorimetra predstavuje množstvo tepla, ktoré je potrebné k ohrevu kalorimetra (resp. jeho stien, ktoré sú v kontakte s danou látkou) o 1 °C. Aby bol celý experiment zaťažený jednou chybou, bola tepelná kapacita kalorimetra stanovená obdobným spôsobom ako merná tepelná kapacita skúmaného digestátu. Zdrojom tepla bolo pomocné nerezové teleso o známych parametroch a ako plniace médium kalorimetra bola použitá demineralizovaná voda, ktorej merná tepelná kapacita je $c_{voda} = 4180 Jkg^{-1}{}^{\circ}C^{-1}$.

Ohrev pomocného telesa prebiehal mimo kalorimetra v sklenenej valcovej nádobe s vodou o teplote cca 90 °C. Pomocné teleso malo tvar valca a bolo umiestnené do stredu nádoby tak, že ich osi boli rovnobežné (obrázok 2.6). Takéto rozloženie umožnilo využiť maximálnu plochu na výmenu tepla medzi pomocným telesom a vodou. Pretože nádoba na ohrev telesa nebola odizolovaná od okolitého prostredia tak po ochladení vody na cca 60 °C bola vykonaná výmena vody za novú o teplote 90 °C. To zabezpečilo rovnomerné ohriatie telesa naprieč jeho celým prierezom. Po opätovnom ochladení vody na 50 až 55 °C bolo teleso vložené do kalorimetra naplneného DEMI vodou, ktorej teplota a hmotnosť boli odmerané tesne pred vložením. Po ustálení teplôt bola vypočítaná tepelná kapacita kalorimetra.

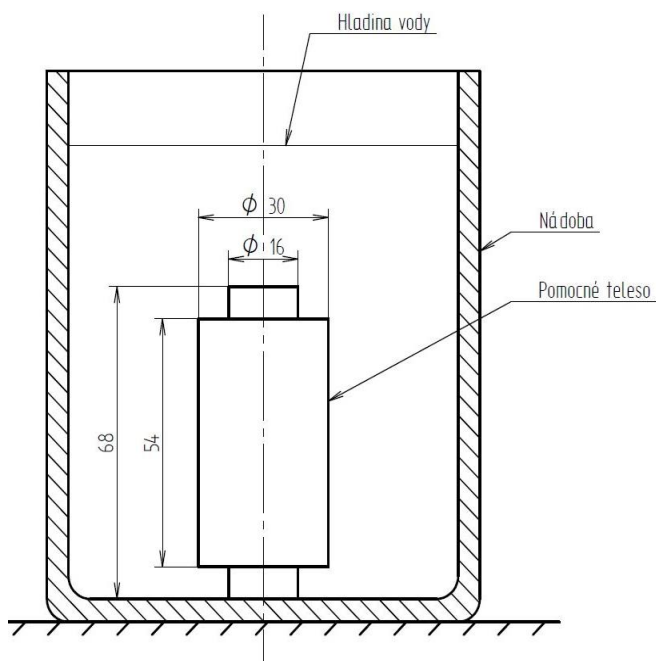
Výpočet vychádza z nasledujúcej tepelnej bilancie: súčet zmeny tepla telesa ΔQ_{teleso} [J], vody ΔQ_{voda} [J] a kalorimetra $\Delta Q_{kalorimeter}$ [J] je rovný nule. Bilanciu popisujú nasledujúce rovnice:

$$\Delta Q_{teleso} + \Delta Q_{voda} + \Delta Q_{kalorimeter} = 0 \quad (7)$$

$$m_{teleso}c_{teleso}(t - t_2) + m_{voda}c_{voda}(t - t_1) + K(t - t_1) = 0 \quad (8)$$

kde t_1 [°C] je počiatková teplota DEMI vody a kalorimetra, t_2 [°C] je počiatková teplota pomocného telesa, t [°C] je výsledná teplota a K [$J \cdot ^\circ C^{-1}$] je tepelná kapacita kalorimetra, pre ktorú po úprave platí:

$$K = m_{teleso}c_{teleso} \frac{t_2 - t}{t - t_1} - m_{voda}c_{voda} \quad (9)$$



Obr. 2.6 a) Schéma uloženia pomocného telesa, b) Ohrev telesa

K určeniu tepelnej kapacity kalorimetra boli vykonané tri nezávislé merania. V každom meraní bolo použité rovnaké množstvo vody (cca 305 g) a rovnaké počiatkové teploty (cca 22 °C) a prebehlo vždy pri rovnakej teplote a tlaku okolia. Cieľom tohto bolo zamedziť vzniku chyby merania. Ohrev pomocného telesa trval približne 60 minút a doba do vyrovnania teplôt v kalorimetri bola 16 až 18 minút. Namerané údaje sú uvedené v tab. 2.4.

Meranie	1	2	3
t_1 [°C]	22,9	21,6	21,8
t_2 [°C]	52,5	52	52,5
t [°C]	25,6	24,4	24,6
m_{voda} [kg]	0,305	0,3055	0,3025
K [$J \cdot ^\circ C^{-1}$]	228,51	210,45	227,87

Tab. 2.4 Určenie tepelnej kapacity kalorimetra

Z vypočítaných hodnôt konštant kalorimetra $K [J \cdot ^\circ C^{-1}]$ bola určená stredná hodnota tepelnej kapacity $\bar{K} [J \cdot ^\circ C^{-1}]$, rozptyl $s^2 [(J \cdot ^\circ C^{-1})^2]$ a smerodajná odchýlka $s [J \cdot ^\circ C^{-1}]$. Výsledná hodnota tepelnej kapacity kalorimetra je $\bar{K} = 222,28 \pm 7,88 J \cdot ^\circ C^{-1}$.

Po stanovení hodnoty tepelnej kapacity kalorimetra bolo možné uskutočniť samotné meranie mernej tepelnej kapacity digestátu.

Výpočet mernej tepelnej kapacity digestátu vychádzal z podobnej tepelnej bilancie ako (7): súčet zmeny tepla telesa ΔQ_{teleso} , kalorimetra $\Delta Q_{kalorimeter}$ a digestátu $\Delta Q_{digestát}$ je rovný nule.

$$\Delta Q_{teleso} + \Delta Q_{digestát} + \Delta Q_{kalorimeter} = 0 \quad (10)$$

$$m_{teleso}c_{teleso}(t - t_2) + m_{digestát}c_{digestát}(t - t_1) + K(t - t_1) = 0 \quad (11)$$

kde $t_1 [^\circ C]$ je počiatočná teplota digestátu a kalorimetra, $t_2 [^\circ C]$ je počiatočná teplota pomocného telesa, $t [^\circ C]$ je výsledná teplota, $K [J \cdot ^\circ C^{-1}]$ je stredná tepelná kapacita kalorimetra a $c_{digestát} [Jkg^{-1}^\circ C^{-1}]$ je merná tepelná kapacita digestátu, pre ktorú po úprave platí:

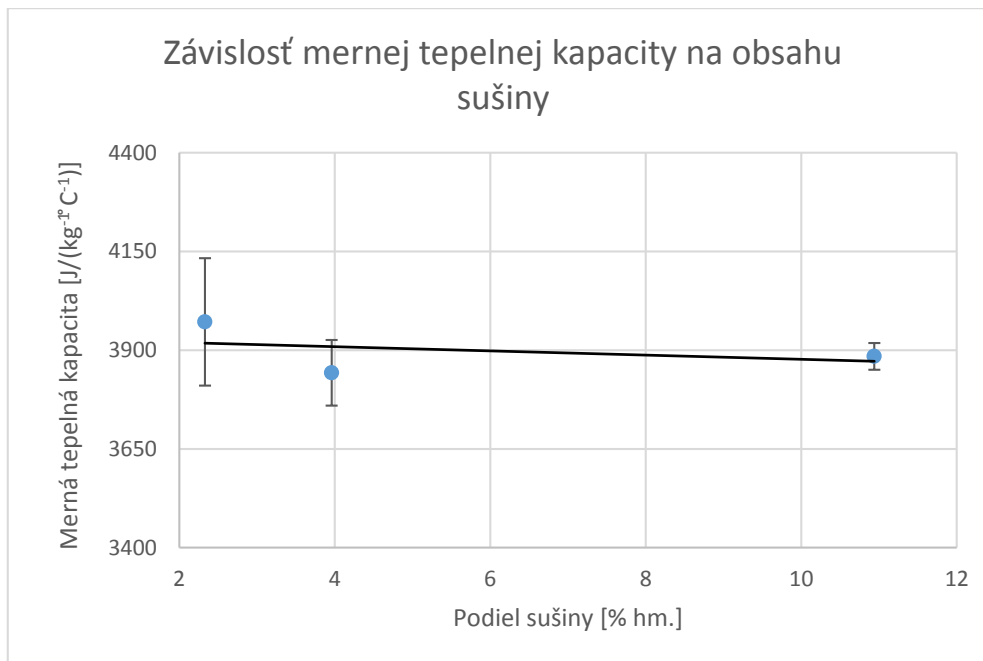
$$c_{digestát} = \frac{m_{teleso}}{m_{digestát}} c_{teleso} \frac{t_2 - t}{t - t_1} - \frac{K}{m_{digestát}} \quad (12)$$

Priebeh týchto meraní prebiehal podobne ako pri určení konštanty kalorimetra. Pre každú vzorku digestátu bolo vykonaných 3 až 4 nezávislých meraní, ohrev pomocného telesa prebehol mimo kalorimeter v 2 krokoch a trval približne 60 minút a doba do vyrovnania teplôt v kalorimetri bola v intervale 20 až 25 minút.

Hodnoty merných tepelných kapacít sú uvedené v tab. 2.5. Konkrétne hodnoty, ktoré boli namerané sú v prílohe D.

Meranie č.	F4a [$Jkg^{-1}K^{-1}$]	F4b [$Jkg^{-1}K^{-1}$]	F4c [$Jkg^{-1}K^{-1}$]
1	4113,33	3967,88	3902,5
2	3765,37	3790,39	3913,75
3	3864,11	3749,29	3837,03
4	4144,03	3863,45	-
\bar{c}	3971,71	3842,75	3884,43
s	161,17	83,01	33,83

Tab. 2.5 Vypočítané hodnoty merných tepelných kapacít



Obr. 2.7 Graf závislosti mernej tepelnej kapacity na obsahu sušiny

Meranie prebehlo pri 20 °C a normálnom tlaku. Na určenie teplôt bol použitý ortuťový teplomer. Presnosť teplomera k určeniu teploty vody bola 0.5 °C a presnosť teplomera k určeniu teploty digestátu bola 0.1 °C. Použitá metóda bola veľmi citlivá na správne odčítanie teploty telesa t_2 a rovnovážnej teploty t zo stupnice teplomera. Pred samotným meraním bolo preto vykonaných niekoľko pokusných meraní, na ktorých sa experiment optimalizoval. Ako už bolo uvedené, ohrev pomocného telesa bol v dvoch krokoch. Dôvodom boli straty, pretože nádoba nebola izolovaná a veľké množstvo tepla vody teda prešlo do okolia. Za rovnovážnu teplotu bola považovaná teplota, ktorá bola dosiahnutá po cca 20 minútach. Po uplynutí tohto času bol ďalší pokles teploty nízky (asi 0,5 °C za 5 minút). Z dôvodu nedokonalosti kalorimetra bolo predpokladané, že v tomto momente už dochádza len k výmene tepla medzi obsahom kalorimetra a okolím a experiment bol ukončený.

Získané hodnoty merných tepelných kapacít sa pohybujú v blízkosti mernej tepelnej kapacity vody. Tá, podľa merania obsahu sušiny, bola v skúmanom digestáte zastúpená podielom vyše 90 %. Z uvedených výsledkov ďalej vyplýva, že rozdiel stredných merných tepelných kapacít u jednotlivých vzoriek je do $150 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Podiel sušiny v rozsahu 2 – 12 % hm. teda nevykazuje výrazný vplyv na zmenu hodnoty tejto veličiny.

Článok [13] obsahuje výsledky merania mernej tepelnej kapacity podobných odpadných vôd. Podiel sušiny tvoril u surových kalov 3,97 – 4,4 % hm., u pasterizovaného odpadu 2,93 % hm. a u digestátu 3,03–3,47 % hm. Z výsledkov uvedených v článku podobne vyplýva, že takto nízky obsah sušiny výrazne neovplyvňuje mernú tepelnú kapacitu. Hodnoty tejto veličiny sa v danom článku pohybujú v intervale od 3800 do $4200 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$.

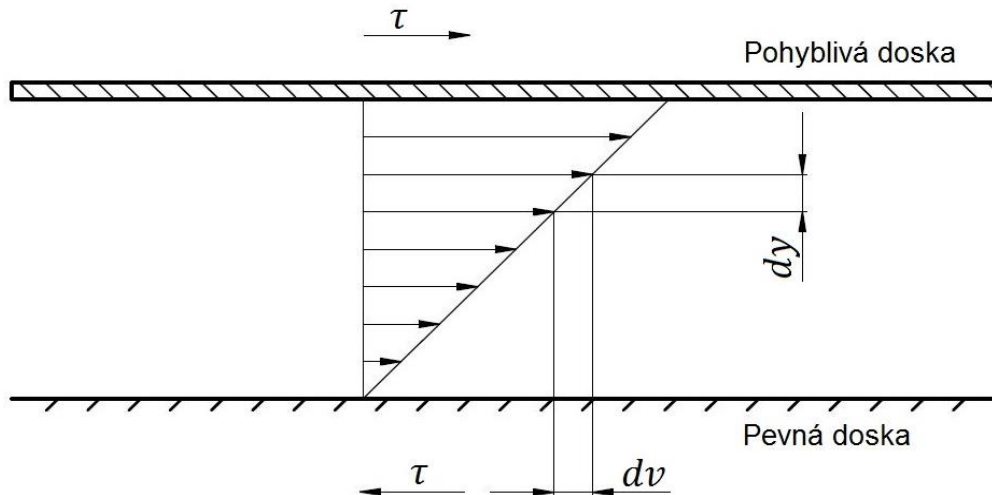
3.4 Dynamická viskozita

Vlastnosti kvapalín určujú ich atómy a molekuly, ktoré nie sú nijak viazané na konkrétne rovnovážne polohy. Kvapaliny sú charakteristické konštantným objemom v otvorenej nádobe, tvorbou hladiny a odporom proti pohybu pri prúde (viskozitou) [11, 14].

Pri pôsobení obcej sily dF na plochu dS spôsobuje tečná zložka sily dF_t v kvapaline posun častíc a šmykové napätie τ (obr. 2.8). V elementárnom prvku o výške dy platí pre šmykové napätie τ [Pa] podľa Newtonovho zákona:

$$\tau = \frac{dF_t}{dS} = \eta \frac{dv}{dy} \quad (13)$$

kde dv/dy je rýchlostný gradient a η je dynamická viskozita [Pa · s]. Pre newtonské kvapaliny je táto hodnota konštantná a je ju teda možné nájsť vo fyzikálnych a chemických tabuľkách. Dynamická viskozita je obecné závislá na tlaku a teplote. Vplyv tlaku je ale často zanedbateľný [14].



Obr. 2.8 Prúdenie kvapaliny medzi pevnou a pohyblivou doskou – Couettovo prúdenie [15]

V chemickom a procesnom inžinierstve sa ale často vyskytujú kvapaliny, ktoré sa riadia iným obecným zákonom. Takéto kvapaliny sa nazývajú nenewtonské kvapaliny a ich dynamická viskozita nie je konštanta ale funkcia šmykového napätia [16].

Závislosť šmykového napätia a šmykovej rýchlosti u nenewtonských kvapalín sa znázorňuje do reogramu (obr. 2.9) a je ju možné popísať vzťahom:

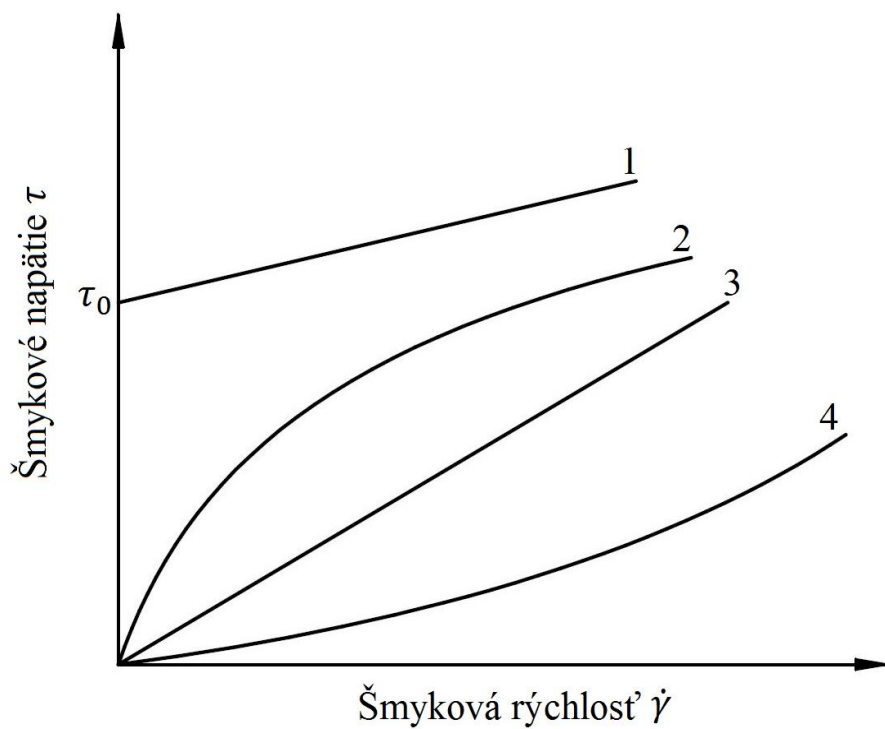
$$\tau = \tau_0 + k \left(\frac{dv}{dy} \right)^n \quad (14)$$

kde τ [Pa] je šmykové napätie, τ_0 [Pa] je hranica tekutosti, k [Pa · s] je koeficient koexistencie a n [1] je exponent nenewtonského toku.

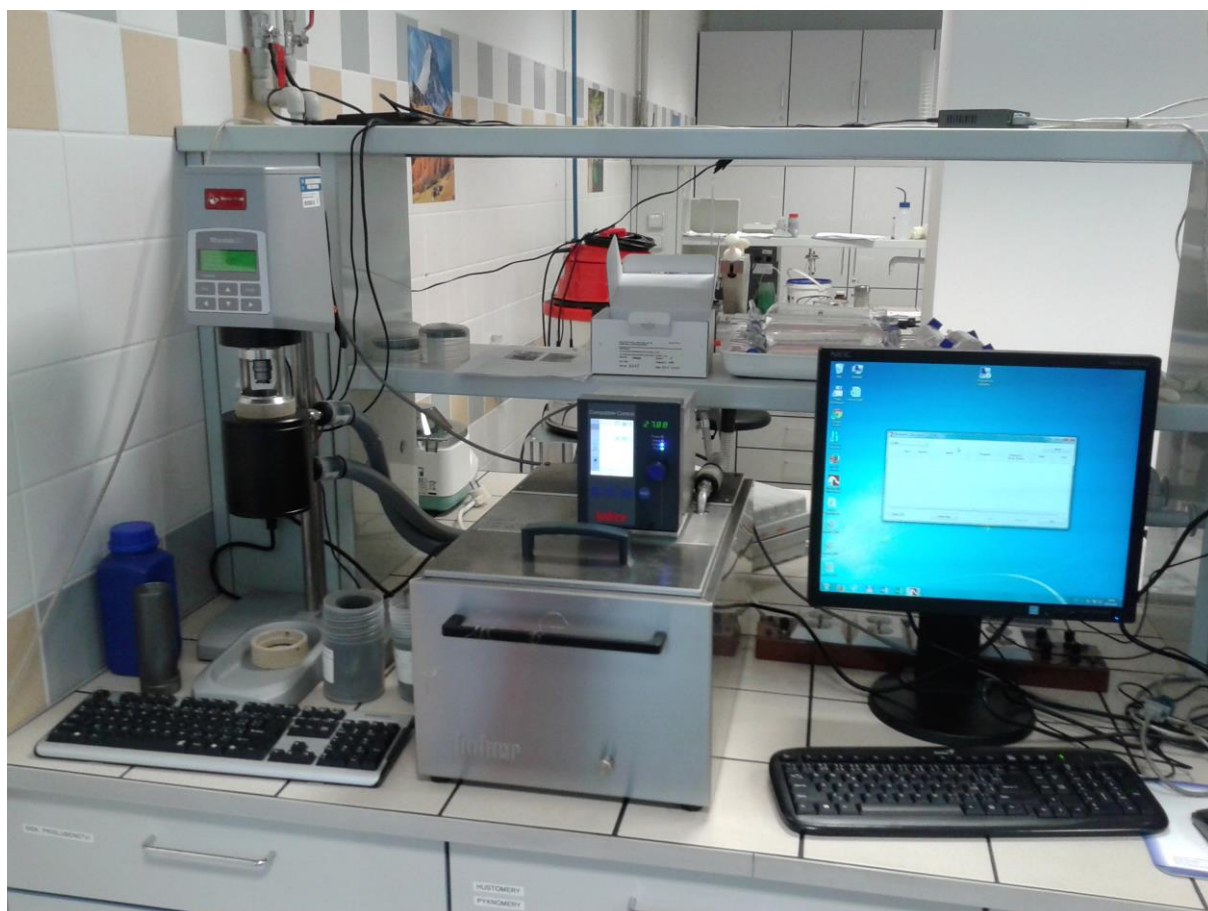
Poznáme niekoľko typov nenewtonských kvapalín:

- Pseudoplastické $\tau_0 = 0, n < 1$, napr. farby
- Binghamské $\tau_0 \neq 0, n = 1$, napr. zubná pasta
- Dilatantné $\tau_0 = 0, n > 1$, napr. zmes kukuričného škrobu a vody

Pre newtonské kvapaliny je $k = \eta, \tau_0 = 0$ a $n = 1$ [14].



Obr. 2.9 Tokové krivky kvapalín. 1 – Binghamská kvapalina, 2 – pseudoplastická kvapalina, 3 – Newtonská kvapalina, 4 – dilatantá kvapalina. [14]



Obr 2.10 Použité prístroje k meraniu dynamickej viskozity

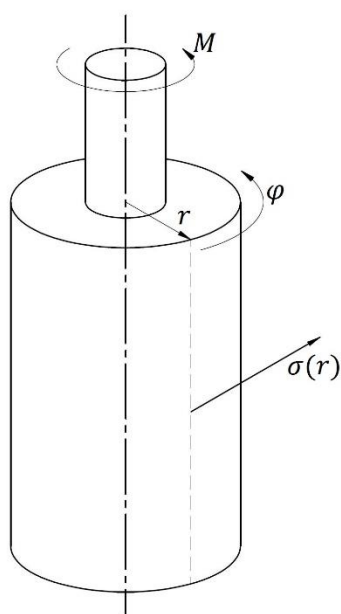
K určení závislosti smykového napätia u digestátu bol použitý rotačný reometer (obr. 2.10 vľavo). Tieto reometre používajú ako nedeformovateľné plochy, medzi ktorými prúdi kvapalina, kombináciu dvoch valcových plôch, alebo kombináciu dvoch rovnobežných dosiek. V tomto meraní bola použitá kombinácia valec-valec. Princíp určenia šmykového napätia u tohto druhu reometra vychádza z momentovej rovnováhy (obr. 2.9). Na rotujúci valec pôsobí moment, ktorý je vyvolaný motorom reometra. Proti tomuto momentu pôsobí vo valcovej ploche tečné napätie, ktoré je vyvolané laminárnym prúdením kvapaliny medzi nehybnou plochou a plochou, ktorá sa pohybuje rovnomernou rýchlosťou. Ide o tzv. Couettovo prúdenie. Radiálny profil tečného napätia $\sigma(r)$ [Pa] popisuje rovnica

$$\sigma(r) = \frac{M}{2\pi r^2 L} \quad (15)$$

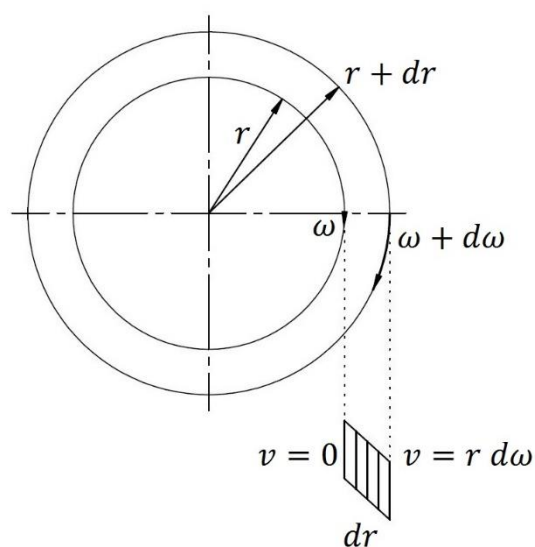
kde $\sigma(r)$ [Pa] je tečné napätie pôsobiace na valcovej ploche s polomerom r [m], M [Nm] je krútiaci moment a L [m] je výška valca [16, 17].

Pre určenie smykových rýchlostí na valcovej ploche je možné rýchlostné pole charakterizovať radiálnym profilom uhlových rýchlostí $\omega = \omega(r)$ [17]. Šmykovú rýchlosť $\dot{\gamma}$ [s^{-1}] na rotujúcej valcovej ploche s polomerom r potom popisuje vzťah

$$-\dot{\gamma} = r \frac{d\omega}{dr} \quad (16)$$



Obr. 2.9 Momentová rovnováha na valcovom plášti [17]



Obr. 2.10 Šmyková rýchlosť pri rotačnom toku [17]

Určenie závislosti šmykového napätia na šmykovej rýchlosti digestátu bolo vykonané použitím rotačného reometra RheolabQC od firmy Anton Paar a systému meracích valcov CC39. Parametre reometra sú uvedené v tab. 2.6.

Otáčky	0,01 – 1200 1/min
Krútiaci moment	0,2 – 75 mNm
Šmykové napätie	0,5 Pa až 30 kPa
Šmyková rýchlosť	0,01 – 4000 1/s
Viskozita	1 – 10 ⁹ mPa · s
Teplotný rozsah	-20 až 180 °C
Uhlové rozlíšenie	2 μrad

Tab. 2.6 Parametre prístroja Anton Paar RheolabQC [18]

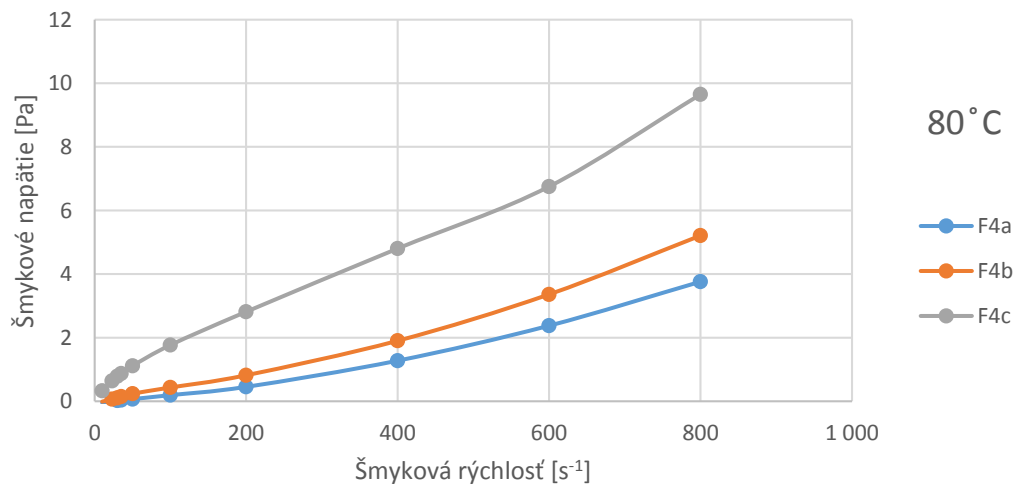
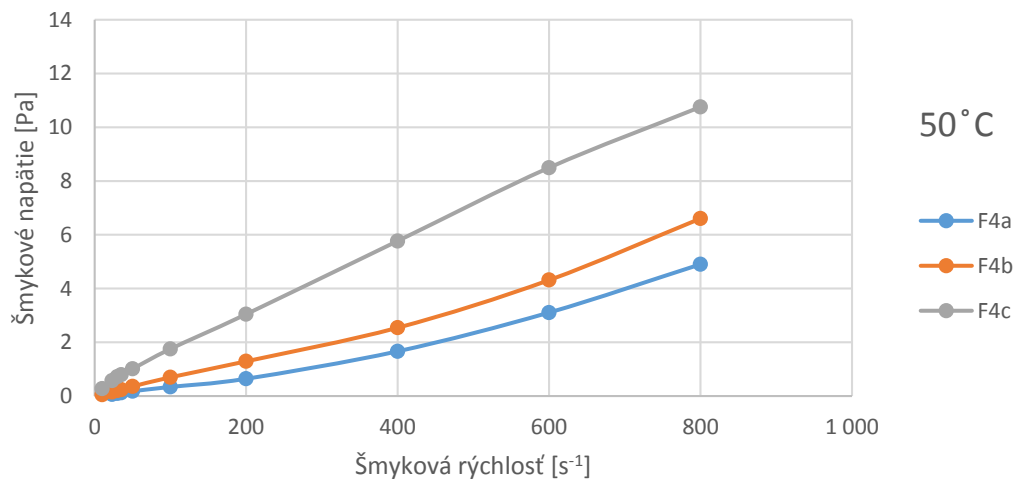
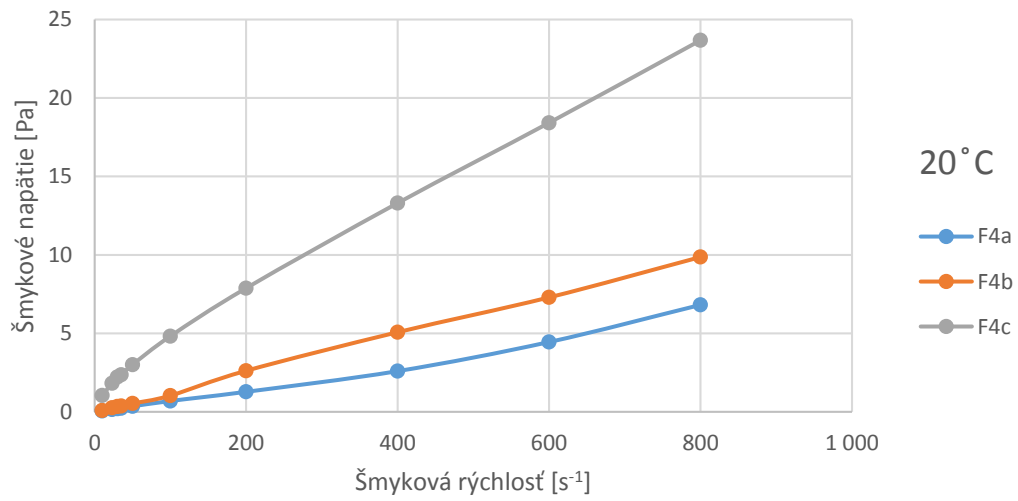
Požadovaná závislosť šmykového napätia bola meraná pri teplote 20 °C, 50 °C a 80 °C. Tieto teploty boli udržiavané obtekaním valcovej nádoby vodou, ktorej teplota bola regulovaná prídavným temperovacím zariadením. Meranie prebehlo najprv pri teplote 20 °C a potom pri 50 °C. Pred meraním pri 80 °C bola vzorka digestátu vymenená, pretože pri vystavení digestátu teplote 50 °C po dobu niekoľkých minút mohlo dôjsť k jeho znehodnoteniu. Pri každej teplote bolo vykonaných 10 meraní pri šmykových rýchlostiach od 10 po 800 1/s. Použitý program snímal šmykové napätie v interval 4 sekundy (resp. 2 sekundy v prípade vyšších šmykových rýchlostí) pri konštantnej šmykovej rýchlosti. Výsledkom každého merania bolo 50 hodnôt a ich priemerná hodnota bola použitá na konštrukciu výsledného reogramu, ktorý zobrazuje závislosť šmykového napätia na šmykovej rýchlosti. Výstup z prístroja tvorili aj údaje o viskozite.

Z obr. 2.11 a obr. 2.12 je jasné, že na výsledné šmykové napätie a viskozitu má veľký vplyv podiel sušiny. Pevné častice totiž pri prúde kvapaliny kladú väčší odpor. Namerané šmykové napätie pri danej rýchlosti u vzorky s najnižším podielom sušiny (F4a) predstavuje asi 15 až 25 % hodnoty šmykového napätia vzorky s najvyšším podielom (F4c). Vyššie množstvo vody teda zníži straty vyvolané trením.

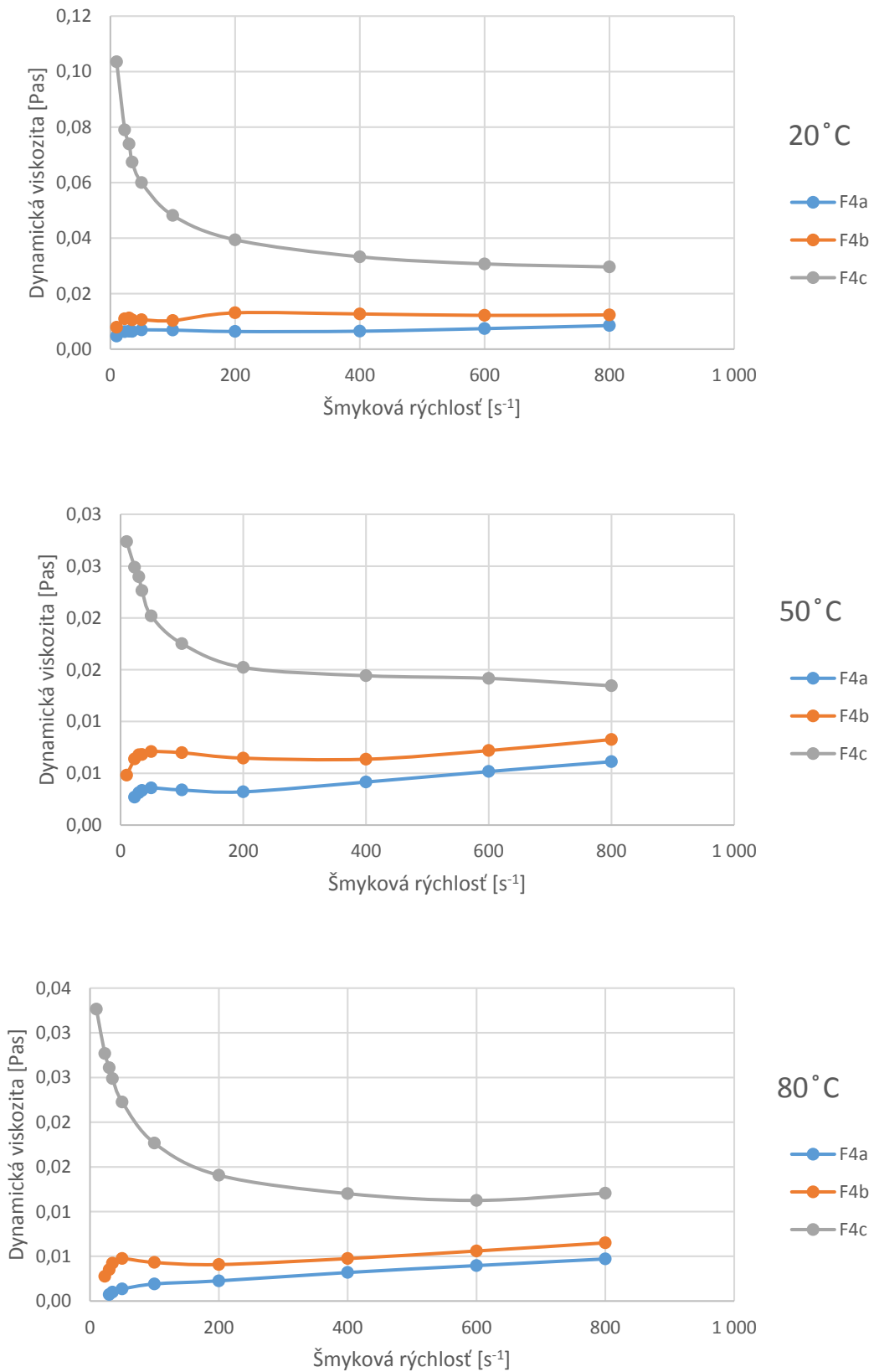
Z grafov rovnako vyplýva závislosť na teplote. Šmykové napätie pri 80 °C klesne približne o 50 % oproti hodnote pri 20 °C. Nárast teploty preto bude mať výrazný vplyv na pokles trecích strát pri prúde. Ďalej je možné si všimnúť zmenu priebehu závislosti u F4c vplyvom teploty. Pri 20 °C je priebeh podobný pseudoplastickým kvapalinám ale s rastúcou teplotou sa priebeh viac podobá kvapalinám dilatantným.

Problém pri meraní závislosti šmykového napätia na prístroji RheolabQC predstavoval jeho merací rozsah. Minimálna hodnota viskozity, ktorú je možné týmto prístrojom spoľahlivo zaznamenať je 1 mPa · s. Skúmaný digestát ale z veľkej časti tvorí voda, ktorej dynamická viskozita je 10⁻³ mPa · s. Preto pri nižších šmykových rýchlostiach jeho viskozita nedosahovala požadované minimum a namerané výsledky pri týchto rýchlostiach nemusia byť dostatočne presné. Riešením tohto problému by mohla byť zmena meracieho systému. Výrobca odporúča k skúmaniu odpadných vôd použiť buď systém CC39 alebo CC27. Systém CC27 je ale určený pre viskóznejšie látky a pre daný prípad by bol teda ešte viac nepoužiteľný. Systém CC10, ktorý bol dostupný v laboratóriu je zasa určený pre pastovité látky. Vhodným riešením je zmena meracieho prístroja, ktorého rozsah začína na hodnote nižšej ako je 1 mPa · s.

Rotačný viskozimeter bol použitý aj v prípade [13]. Odpadné vody boli skúmané pri šmykových rýchlostiach v rozsahu 1,7 s⁻¹ až 1021,4 s⁻¹ pri teplotách od 20 °C do 50 °C a podľa výsledkov sa vždy javia ako pseudoplastické. Tomuto priebehu odpovedá digestát, ktorý je skúmaný v tejto bakalárskej práci len v jednom prípade: pri teplote 20 °C a najvyššom obsahu sušiny. Vlastnosti digestátu môžu byť ale rôzne a tak táto zmena nemusí byť spôsobená chybou merania.



Obr. 2.11 Závislosť šmykového napätia na šmykovej rýchlosti



Obr. 2.12 Závislosť dynamickej viskozity na šmykovej rýchlosti

4 Záver

Podstata tejto práce spočíva v stanovení vybraných fyzikálnych vlastností odpadných vôd z bioplynových staníc. Pri neustále sa zvyšujúcom počte týchto zariadení vzniká problém pri riešení likvidácie ich odpadu – digestátu. Výsledky práce budú preto využité pri návrhu nového zariadenia na zahusťovanie tejto látky v Laboratóriu energeticky náročných procesov v NETME Centre. Vývoj tohto zariadenia prebieha v spolupráci s PBS POWER EQUIPMENT, s.r.o. a malo by pomôcť tento aktuálny problém riešiť.

Bioplynové stanice sú schopné počas fermentačného procesu spracovávať širokú škálu organických materiálov. Produkujú pri tom vedľajší produkt, ktorého fyzikálne vlastnosti sú preto veľmi rôznorodé. Digestáty z rôznych BPS sa od seba môžu odlišovať obsahom sušiny a prítomnosťou tuhých kontaminantov, viskozitou alebo aj množstvom amoniaku. Na zložení digestátu je závislá aj vhodnosť jeho dodatočných úprav.

K meraniu vlastností digestátu boli vybrané: podiel sušiny, hustota, merná tepelná kapacita a viskozita. Dostupné boli tri vzorky, ktoré reprezentovali digestát s rôznym podielom sušiny. Rozsah obsahu sušiny bol od 2,33 do 10,94 % hm. Zistený rozsah odpovedá rozsahu, ktorý je uvedený v publikácii [7]. Najväčší podiel vykazovala vzorka zo spodnej časti nádrže a najväčším množstvom sedimentov. Nameraná hustota bola v intervale 1,04 až 1,13 g/cm³, pričom z experimentu vyplýva, že hustota rastie s rastúcim obsahom sušiny. Zistená hustota odpovedá dostupnej literatúre a faktu, že vzorky obsahujú okolo 90 % vody.

U skúmaných vzoriek bola nameraná merná tepelná kapacita 3842,75 až 3971,71 Jkg⁻¹K⁻¹. Rozdiel stredných hodnôt merných tepelných kapacít u jednotlivých vzoriek bol nízky. Preto je možné usúdiť, že vyššie uvedený obsah sušiny nemá výrazný vplyv na mernú tepelnú kapacitu. Táto skutočnosť ale nebude platiť pri vyššom množstve sušiny. V kontraste s týmto výsledkom je výsledok merania viskozity. Tá totiž okrem teploty vykazuje závislosť aj na množstve sušiny. Z nameraných hodnôt je náročné určiť o aký typ newtonskej kvapaliny ide. F4c sa pri teplote 20 °C javí ako pseudoplastická kvapalina ale s rastúcou teplotou sa jej závislosť šmykového napätia mení a kvapalina sa tvári ako dilatantná. Vzorky F4a a F4b závislosť nijak výrazne nemeňia. Ich priebeh odpovedá dilatantným kvapalinám.

Výstupné hodnoty fyzikálnych veličín sú namerané s určitou chybou. Cieľom tejto práce ale nebolo stanoviť tabuľkové hodnoty. Určiť takéto hodnoty by bolo pre rôznorodosť a charakter digestátu veľmi náročné. Získané hodnoty vo všetkých prípadoch odpovedajú predpokladom a sú aj porovnateľné s výsledkami v dostupnej literatúre. Presnosť získaných výsledkov by teda mala byť pre inžinierske výpočty dostatočná a výsledky môžu byť použité pri návrhu spomínanej technológie.

ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] EBA Biomethane & Biogas Report 2015 published!. *European Biogas Association* [online]. Brussels: European Biogas Association, 2015 [cit. 2016-05-24]. Dostupné z: european-biogas.eu/2015/12/16/biogasreport2015/
- [2] Digestate. *The practical guide to AD* [online]. London: ADBA, 2013, s. 82-91 [cit. 2016-05-23]. Dostupné z: adbioresources.org/wp-content/uploads/2013/06/81-92_chapter6_v3.pdf
- [3] BUDÍN, O. *Nakládání s odpady z bioplynových stanic*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 42 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Mgr. Marek Vondra.
- [4] How does biogas work? *WELTEC BIOPOWER* [online]. Nemecko: WELTEC BIOPOWER, 2016 [cit. 2016-05-23]. Dostupné z: www.weltec-biopower.com/How-does-a-biogas-plant-work.1080.0.html
- [5] SCHULZ, Heinz, EDER, Barbara. *Bioplyn v praxi: Teorie – projektování – stavba zařízení – příklady*. Přeložila Marie Šedivá; redigoval Miroslav Hrdina. 1. vydání. Ostrava: HEL, 2004. 168s. ISBN 80-86167-21-6.
- [6] Technologie bioplynových stanic. *ENVITON* [online]. Prštice (Brno - venkov): ENVITON, 2008 [cit. 2016-05-23]. Dostupné z: www.bioplynovestanice.cz/technologie-tps/
- [7] DROSG, Bernhard et al. *Nutrient Recovery by Biogas Digestate Processing* [online]. Ireland: IEA Bioenergy, 2015 [cit. 2016-05-23]. ISBN 978-1-910154-16-8. Dostupné z: www.iea-biogas.net/files/daten-redaktion/download/Technical%20Brochures/NUTRIENT_RECOVERY_RZ_web1.pdf
- [8] Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně. Institut celoživotního vzdělávání ve spolupráci s Ústavem zemědělské, potravinářské a environmentální techniky.: *Příručka pro nakládání s digestátem a fugátem*. [online]. Brno, 2008. [cit. 27. 5. 2016]. Dostupné z: eagri.cz/public/web/file/32326/ETAPA_IV_Metodika_digestt_FV.pdf
- [9] NAŘÍZENÍ EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (ES) č. 1069/2009 ze dne 21. října 2009 o hygienických pravidlech pro vedlejší produkty živočišného původu a získané produkty, které nejsou určeny k lidské spotřebě, a o zrušení nařízení (ES) č. 1774/2002 (nařízení o vedlejších produktech živočišného původu), In.: *Úřední věstník Evropské unie L 300 ze dne 14. 11. 2009*. Lucemburk: Úřad pro publikace, ISSN 1725-5074.
- [10] LUKEHURST, Clare, Peter FROST a Teodorita AL SEADI. *Utilisation of digestate from biogas plants as biofertiliser* [online]. IEA Bioenergy, 2010 [cit. 2016-05-23]. Dostupné z: www.iea-biogas.net/files/daten-redaktion/download/publi-task37/Digestate_Brochure_Revised_12-2010.pdf
- [11] MEDEK, Jaroslav, Miloš MOLÁČEK a Josef UHEREK. *Experimentální práce*. Brno: Ediční středisko VUT, 1987, 114 s.
- [12] Pyknometer podľa Gay - Lussaca. *Marconi* [online]. [cit. 2016-05-23]. Dostupné z: www.marconi.sk/?katid=35&cms=Pyknometer
- [13] ELSÄBER, T., L. HOUDKOVÁ, J. BORÁŇ, J. SPONAR a P. STEHLÍK. *Thermal dependences of physical aspects of sewage sludge*. Brno.

- [14] ŠOB, František. *Hydromechanika*. Brno: Akademické nakladatelství CERM s.r.o, 2002, 238 s. : il. ISBN 80-214-2037-5.
- [15] Introduction to Momentum Transfer: Couette flow. *Thermal-Fluids Central* [online]. Thermal-Fluids Central, 2010 [cit. 2016-05-24]. Dostupné z: www.thermalfluidscentral.org/encyclopedia/index.php/Introduction_to_Momentum_Transfer
- [16] MEDEK, Jaroslav. *Hydraulické pochody*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004, 339 s. : obr., tabulky, grafy. ISBN 80-214-2640-3.
- [17] WEIN, Ondřej. *Úvod do reologie*. Brno: Fakulta chemická VUT, 1996, 84 s.
- [18] Rotational Rheometer: RheolabQC: Technical Specifications. *Anton Paar* [online]. Anton Paar, 2016 [cit. 2016-05-24]. Dostupné z: www.anton-paar.com/corp-en/products/details/quality-control-rheometer-rheolabqc/

ZOZNAM PRÍLOH

Príloha	Popis
Príloha A	Chemický rozbor digestátu
Príloha B	Namerané hodnoty pri určení podielu sušiny
Príloha C	Namerané hodnoty pri určení hustoty
Príloha D	Namerané hodnoty pri určení mernej tepelnej kapacity



LABTECH s.r.o., Zkušební laboratoře č. 1147 akreditovaná ČIA

zkušební laboratoř Brno
Polní 23/340, 639 00 Brno



L 1147

PROTOKOL O ZKOUŠCE č. B 4468/2015

Strana: 1
Stran celkem: 1

Zákazník: Vysoké učení technické v Brně
Fakulta strojního inženýrství
Ústav procesního a ekologického inženýrství
Technická 2896/2
616 69 Brno

Analyzovaný materiál: odpadní voda

Datum příjmu: 2.4.2015

Datum analýz: 2.4.2015 - 10.4.2015

Odběr provedl: Zákazník

Č. vzorku

Označení vzorku

B2536

D1 (1 litr, odebráno 1.4. 2015, 13:00)

Parametr	jednotka	č.vzorku: B2536	NM	Identifikace zkušební metody	Akr
Rozpuštěné látky	mg/l	30200	12%	GRA 01:ČSN 757346,ČSN EN 872,ČSN 757347, ČSN 757350	(1) A
Nerozpuštěné látky	mg/l	5400	12%	GRA 01:ČSN 757346,ČSN EN 872,ČSN 757347, ČSN 757350	(1) A
CHSK Cr	mg/l	30400	10%	VOL 05:ČSN ISO 6060	(1) A
Dusík celkový	mg/l	7410	20%	SPE 23:ČSN EN ISO 11905-1	(1) A
Fosfor celkový	mg/l	212	12%	SPE 04:ČSN EN ISO 6878	(1) A
Sušina původního vzorku (105°C)	%	3,37	10%	GRA 03A:ČSN 720102,ČSN EN 14346,ČSN EN 480-8	(1) A
Vápník	mg/l	221	20%	ICP 02:ČSN EN ISO 11885	(1) A
Hořčík	mg/l	14,7	20%	ICP 02:ČSN EN ISO 11885	(1) A
Draslík	mg/l	3960	20%	ICP 02: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.

RL,NL = 400 x ředěno, CHSK Cr = 200x ředěno, N celk. = 500x ředěno, P celk. = 4000x ředěno., KOVY - rozklad jako pevný vz., nelze přepočítat na pův. suš., zapsáno v mg/l

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-Labtech Klatovy, Pod Nemocnicí 683,339 01 Klatovy

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 uplatněným 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:
14.4.2015

Ing. Pavel Hradil
vedoucí Zkušební laboratoře Brno

Príloha B: Namerané hodnoty pri určení podielu sušiny

	F4a			F4b			F4c		
m_1 [g]	16,844	17,302	15,711	15,655	15,900	18,805	14,184	15,928	15,411
m_2 [g]	18,022	18,505	16,807	16,942	16,912	19,876	15,516	17,425	16,765
m_3 [g]	16,871	17,330	15,737	15,704	15,940	18,849	14,327	16,095	15,559
x [%]	2,29	2,33	2,37	3,81	3,95	4,11	10,74	11,16	10,93

Príloha C: Namerané hodnoty pri určení hustoty

	F4a			F4b		
$m_{pyknometer}$ [g]	26,1735	23,6450	24,3315	25,5612	24,7980	26,5600
$m_{digestát}$ [g]	78,5981	75,5752	75,9966	77,5153	77,7912	77,7970
ρ [$g \cdot cm^{-3}$]	1,0485	1,0386	1,0333	1,0391	1,0599	1,0247

	F4c		
$m_{pyknometer}$ [g]	17,0911	17,3030	17,3764
$m_{digestát}$ [g]	45,0541	45,4606	45,4649
ρ [$g \cdot cm^{-3}$]	1,1185	1,1263	1,1235

Príloha D: Namerané hodnoty pri určení mernej tepelnej kapacity

	F4a			
t_1 [°C]	22,5	21,3	21,3	20,8
t_2 [°C]	52	52	51,5	50,5
t [°C]	25,2	24,3	24,2	23,5
$m_{digestát}$ [g]	310,1	311	310,1	310,5
$c_{digestát}$ [$Jkg^{-1}°C^{-1}$]	4113,33	3765,37	3864,11	4144,03

	F4b			
t_1 [°C]	18,8	19,5	19,2	20
t_2 [°C]	53	51,5	53	53,5
t [°C]	22	22,6	22,5	23,2
$m_{digestát}$ [g]	312,4	312,5	312,7	312,3
$c_{digestát}$ [$Jkg^{-1}°C^{-1}$]	3967,88	3790,39	3749,29	3863,45

F4c			
t_1 [°C]	18,7	18,7	19,1
t_2 [°C]	52,5	51,5	53,5
t [°C]	21,9	21,8	22,4
$m_{digestát}$ [g]	312,8	312,6	312,7
$c_{digestát}$ [Jkg ⁻¹ °C ⁻¹]	3902,50	3913,75	3837,03