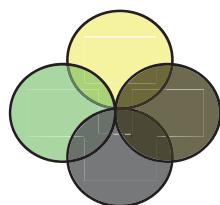


ASOCIACE PRO VODU ČR



ODBORNÁ SKUPINA KALY A ODPADY



ASOCIÁCIA ČISTIARENSKÝCH EXPERTOV SR



Sborník přednášek a posterů z 28. konference

KALY A ODPADY 2018

20. – 21. června 2018

Brno – hotel Myslivna

Tribun EU
Brno 2018



SHRNUTÍ DOSAVADNÍCH VÝSLEDKŮ VÝZKUMU V OBLASTI ZPRACOVÁNÍ KAPALNÉ FRAKCE FERMEN- TAČNÍHO ZBYTKU NITRIFIKACÍ A NÁSLEDNÝM TEPEL- NÝM ZAHUŠTĚNÍM

Pavel Míchal, Liz Mabel Vargas Cáceres, Pavel Tlustoš, Pavel Švehla

*Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin, Česká zemědělská univerzita v Praze,
Kamýcká 129, Praha 6 - Suchdol*

ABSTRAKT

Příspěvek se zabývá vyhodnocením dlouhodobého provozu laboratorního nitrifikačního reaktoru zpracovávajícího kapalnou frakci fermentačního zbytku (tzv. fugátu) s jeho následným tepelným zahuštěním a dále se zabývá vyhodnocením ztrát dusíku při dlouhodobém skladování surového fugátu oproti dlouhodobému skladování nitrifikovaného fugátu v laboratorních podmínkách, přičemž jsou porovnávány rozdíly ve ztrátách dusíku mezi těmito variantami. Prezentovány jsou základní charakteristiky dlouhodobého provozování laboratorního modelu a na něj navazujících experimentů tepelného zahušťování a sledování ztrát dusíku. V rámci laboratorních analýz byly sledovány parametry jako pH, koncentrace N-amon, N-NO₃⁻ a N-NO₂⁻. Při dlouhodobém monitorování nitrifikačního reaktoru bylo zjištěno, že koncentrace amoniakálního dusíku na odtoku nepřesahují 20 mg/l, koncentrace dusitanového dusíku i přes určité výkyvy nepřesahovala 300 mg/l a v reaktoru je dosahováno koncentrací N-NO₃⁻ kolem 5 000 mg/l, který při tepelném zahušťování zůstává zakoncentrován v tepelně zahuštěném produktu. Při simulaci dlouhodobého skladování surového a nitrifikovaného fugátu bylo zjištěno, že u surového fugátu dochází ke ztrátě více než 87 % amoniakálního dusíku (6-7 % týdně), naopak u nitrifikovaného fugátu jsou ztráty dusičnanového dusíku minimální.

KLÍČOVÁ SLOVA

Bioplynová stanice, fermentační zbytek, fugát, nitrifikace, ztráty dusíku

ÚVOD

Anaerobní digesce (AD) efektivně převádí biologicky rozložitelné odpady (BRO) na bioplyn sestávající převážně z methanu, který se používá k výrobě elektriny a tepla v kogeneračních jednotkách. Na konci procesu zůstává tzv. fermentační zbytek (digestát) se sušinou okolo 10 % (Nko, 2014; Tlustoš *et al.*, 2014). V důsledku podpory obnovitelných zdrojů energie (OZE) a v důsledku skutečnosti, že produkce metanu prostřednictvím AD spadá mezi účinné způsoby snižování emisí skleníkových plynů (Holm-Nielsen *et al.*, 2009; Möller, 2015), se počet bioplynových stanic (BPS) v Evropě v průběhu posledního desetiletí neustále zvyšuje. V celé EU se nachází přibližně 17 tisíc BPS a z toho je jich provozováno v ČR 554, přičemž 383 z nich spadá do kategorie zemědělských BPS (AEBIOM, 2016). Přestože bioplyn představuje velkou příležitost k výrobě energie z OZE, ekologická účinnost výroby bioplynu závisí také na udržitelném hospodaření s digestátem (Fuchs and Drosig, 2013; Vaneekhaute *et al.*, 2017).



Tento zbytek je v některých provozech BPS separován na dvě složky: na pevnou složku (tzv. separát) a na kapalnou frakci (tzv. fugát). Separát se vyznačuje vysokou sušinou 20 – 30 % a může být využit pro řadu účelů (hnojivo, stelivo, pěstební substrát či jeho složka apod.). Z celkové hmotnosti digestátu zaujímá separát pouze 10 až 20 % a je v něm koncentrováno přibližně 60 % fosforu (Wellinger *et al.*, 2013). Naopak fugát se vyznačuje nízkou sušinou 0,8 – 4 %, přičemž obsahuje relativně vysoké koncentrace živin – zejména amoniakálního dusíku (5-15 % sušiny; koncentrace v jednotkách g/l), draslíku, ale i fosforu (cca 1 % sušiny, většinou desítky až stovky mg/l) (Kolář *et al.*, 2010; Straka *et al.*, 2010). Z celkového množství představuje fugát 80-90 % hmotnosti digestátu (Wellinger *et al.*, 2013).

Vysoký obsah balastní vody ve fugátu se odráží ve vysokých nárocích na skladování, které je nejvíce problematické v období zákazu hnojení. Nejběžnějším využitím fugátu je jeho přímá aplikace na zemědělskou půdu. Jeho použití je však omezeno nitrátovou směrnicí. Jelikož se fugát vyznačuje hodnotou pH v rozmezí 7,5 – 8,5, je jeho aplikace na půdu problematická v důsledku vysokého volatilizačního potenciálu amoniakálního dusíku (Botheju *et al.*, 2010). Z tohoto důvodu je úprava pH do mírně kyselých hodnot žádoucím požadavkem jak pro přímou aplikaci na půdu, tak i pro následné tepelné zahušťování. Úpravou pH následně dochází k omezení úniku těkavého NH₃ jak do ovzduší (při přímé aplikaci na půdu), tak i do kondenzační kapaliny (Chiumenti *et al.*, 2013) vznikající v rámci tepelného zahušťování, která může sloužit jako např. procesní voda k různým oplachům či k ředění vstupních materiálů do BPS. Této úpravy pH může být dosaženo přídavkem minerálních kyselin, jejichž aplikace však zvyšuje provozní náklady (Botheju *et al.*, 2010). Alternativním postupem vedoucím k úpravě pH fugátu je nitrifikace (Švehla *et al.*, 2017), tedy biochemicalní oxidace amoniakálního dusíku na dusičnan (NO₃⁻). Ty jsou charakteristické tím, že jsou stabilnější a mobilnější zdrojem dusíku pro rostliny než N-amon (Botheju *et al.*, 2010).

Tento příspěvek se zabývá dlouhodobým provozem laboratorního nitrifikačního reaktoru zpracovávajícího fugát při nízkých hodnotách pH, následným tepelným zahuštěním nitrifikovaného fugátu a porovnáním ztrát dusíku při dlouhodobém skladování surového fugátu oproti dlouhodobému skladování nitrifikovaného fugátu v laboratorních podmínkách, přičemž je kladen důraz na rozdíly mezi výše uvedenými variantami. Dále se tento příspěvek zaměřuje na ověření proveditelnosti kombinace nitrifikace a následného tepelného zahušťování fugátu za účelem zakoncentrování živin a dalších chemických sloučenin v zahuštěném fugátu.

METODIKA

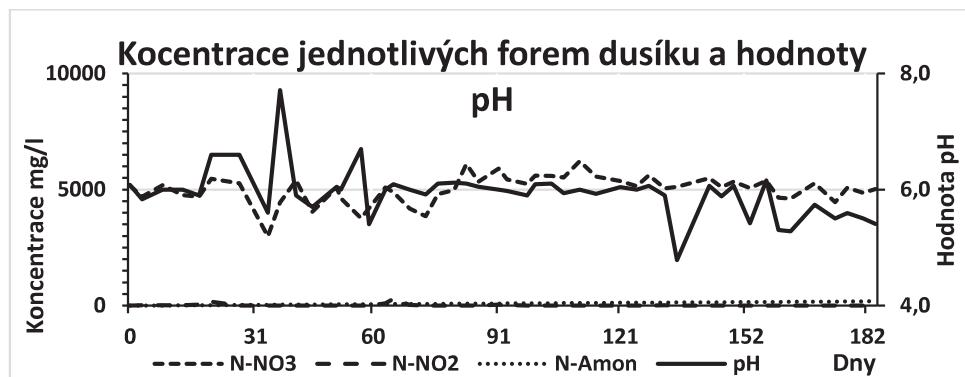
V rámci pokusů byla v prvním kroku realizována nitrifikace fugátu v laboratorním reaktoru o provozním objemu 5 litrů. Tento fugát pocházel z BPS, která zpracovává bioodpady a BRO z kuchyní a stravoven (gastroodpady), přičemž v reaktoru bylo v jednotlivých etapách provozu udržováno pH na hodnotě okolo 6,0, resp. 5,5. V navazujícím kroku byly takto získané vzorky tepelně zahuštěny přibližně na 50 % původního objemu. Zbývajících 50 % původního objemu fugátu přešlo do destilátu (kondenzované vody). Ve fázi tepelného zahušťování bylo použito 200 ml předem znitrifikovaného fugátu. K tepelnému zahuštění byla využita odparka BÜCHI Rotavapor R-215 s vakuovou pumpou V-700 a regulátorem podtlaku V-850. Výsledky zaznamenané u vzorků zahuštěného fugátu byly vždy srovnány s původním fugátem po nitrifikaci. Odpařování probíhalo za sníženého tlaku (300 mBar) s využitím vodní lázně temperované na teplotu 95 °C. Testy sledující úniky amoniaku byly realizovány v osmi skleněných kádinkách naplněných 750 mL surového fugátu (volatilizační testy) a dále 750 mL nitrifikovaného fugátu (denitrifikační testy). V každém modelu byly simulovány různé podmínky skla-



dování, přičemž teploty byly udržovány při pokojové teplotě a při teplotě 10,0 °C. U každé z teplotních variant byl objem jedné z testovacích nádob míchán za použití magnetického míchadla (Velp Scientifica) s rychlosí míchání 100 ot./min, aby se ověřilo chování vzorku za mírně větrných podmínek. V rámci chemických rozborů byly stanovovány hodnoty těchto parametrů dle Horákové et al. (2003): hodnota pH, koncentrace rozpuštěného kyslíku [mg/l], koncentrace N-amon, N-NO₃⁻, N-NO₂⁻ [mg/l], chemická spotřeba kyslíku [mg/l], elektrická vodivost (konduktivita) [mS/cm]. Taktéž byly sledovány koncentrace nižších mastných kyselin v surovém fugátu, fugátu po nitrifikaci a v produktech tepelného zahušťování pomocí plynového chromatografu Thermo Fischer scientific Trace 1300 s FID detektorem.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Graf 1 popisuje dlouhodobý chod nitrifikačního reaktoru, ve kterém bylo cca 150 dnů udržováno pH na hodnotě okolo 6,0, následně došlo ke snížení pH na hodnotu 5,5. Z grafu je dále patrné, že z dlouhodobého hlediska dochází k transformaci vstupního amoniakálního dusíku na dusičnanovou formu, jejíž koncentrace byla dlouhodobě udržována na hodnotě kolem 5000 mg/l. Koncentrace amoniakálního dusíku byly udržovány do 20 mg/l, přičemž z pokusu je dále patrné, že pouze v několika málo případech došlo ke krátkodobému zvýšení koncentrace dusitanového dusíku. Ani v těchto fázích však jeho koncentrace neprekročila 287 mg/l.



Graf 1. Koncentrace jednotlivých forem dusíku a hodnoty pH v dlouhodobém sledování

Na základě výsledků presentovaných v Tabulce 1 můžeme vidět rozdíly v charakteristikách nitrifikovaného fugátu a jednotlivých produktů tepelného zahušťování. Z tabulky je patrné, že v důsledku tepelného zahušťování dochází k nárůstu koncentrací jednotlivých forem dusíku na více než dvojnásobné hodnoty oproti vlastnímu nitrifikovanému fugátu. Dále je zřejmé, že do destilátu přechází velmi malé množství jednotlivých forem dusíku.

Tabulka 1. Průměrné koncentrace anorganického dusíku v nitrifikovaném fugátu a v produktech tepelného zahušťování

	nitrifikovaný	zahušťený	destilát
N-NO₃⁻ (mg/L)	5634.0 ± 24.5	13281.6 ± 2668.7	1.5 ± 0.5
N-NO₂⁻ (mg/L)	0.5 ± 0.2	1.4 ± 0.5	0.0 ± 0.0
N-Amon (mg/L)	8.0 ± 2.6	15.0 ± 5.6	3.0 ± 0.5
Σ Nanorg (mg/L)	5642.4 ± 21.6	13298.0 ± 2666.0	4.6 ± 0.7



Volatilizační testy byly prováděny přibližně 100 dnů, přičemž všechny vzorky obsahovaly vysoké počáteční koncentrace N-amon (až 5200 mg/L). Výsledky experimentů kvantifikujících ztráty dusíku při skladování surového neupraveného fugátu naznačují, že ve sledovaném období došlo k odvětrání přibližně 87 % N-amon původně obsaženého ve fugátu skladovaném při pokojové teplotě. To představuje pokles z počáteční koncentrace z 5200 mg/L na přibližně 700 mg/L na konci experimentu, přičemž u nemíchaných vzorků skladovaných při pokojové teplotě došlo ke snížení amoniakálního dusíku o 91% a o 96 % u vzorků skladovaných při teplotě 10 °C. Z výsledků dále vyplývá, že každý týden došlo ke ztrátě přibližně 6 % N-amon u míchaných vzorků, respektive 7 % u nemíchaných vzorků. Při simulaci dlouhodobého skladování nitrifikovaného fugátu byla dominantní forma dusíku v podobě N-NO₃, ztráty v důsledku přirozené denitrifikace zde činily přibližně 0,1% až 0,3% N týdně.

ZÁVĚR

V rámci dlouhodobého experimentu zaměřeného na zpracování kapalné frakce fermentačního zbytku bylo zjištěno, že nitrifikace v podmínkách zpracování fugátu vede k převedení amoniakálního dusíku do dusičnanové formy i při dlouhodobě nízké hodnotě pH dosahující cca 6,0, resp. 5,5. Z výsledků je dále zřejmé, že v důsledku tepelného zahušťování takto upraveného fugátu dochází v daných podmínkách k zakoncentrování dusíkaté živiny na více než dvojnásobné koncentrace, přičemž koncentrace N-NO₂⁻ a N-amon jsou u zahuštěného fugátu prakticky nulové. Do destilátu přechází velmi malé množství všech forem dusíku (jednotky mg). Testy simulující dlouhodobé skladování surového fugátu prokázaly riziko vysoké intenzity úniku amoniaku do ovzduší (87 – 96 %). Tento závěr však bude zapotřebí konfrontovat s kvantifikací ztrát dusíku v reálných podmínkách panujících v objektech BPS, neboť je možno předpokládat, že v tomto případě budou ztráty výrazně menší, resp. bude k nim docházet podstatně pomaleji. V každém případě realizované experimenty naznačují, že v případě skladování nitrifikovaného fugátu budou ztráty dusíku minimální.

PODĚKOVÁNÍ

Příspěvek vznikl za finanční podpory Národní agentury pro zemědělský výzkum, číslo projektu QK1710176. Autoři příspěvku děkují poskytovateli dotace za finanční podporu výzkumu. Autoři by také rádi poděkovali panu Behnadovi Ahmarimu za pomoc při laboratorních analýzách.

SEZNAM LITERATURY

- Botheju D., Svalheim Ø., Bakke R. (2010) Digestate Nitrification for Nutrient Recovery. *The Open Waste Management Journal*, 3. 1–12.
- European Biomass Association. 2016. AEBIOM statistical report. AEBIOM. Brussels. p. 334.
- Fuchs W., Drosg B. (2013) Assessment of the state of the art of technologies for the processing of digestate residue from anaerobic digesters. *Water Science and Technology*, 67, 9, 1984–1993.
- Holm-Nielsen J. B., Al Seadi T., Oleskowicz-Popiel P. (2009) The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresource Technology*, 100, 22, 5478–5484.
- Horáková M. (ed.) (2003) *Analytika vody*, VŠCHT, Praha.
- Chiumenti A., Borso F., Chiumenti R., Teri F., Segantini P. (2013) Treatment of digestate from a co-digestion biogas plant by means of vacuum evaporation: Tests for process optimization and environmental sustainability. *Waste Management*, 33, 6, 1339–1344.



- Kolář L., Kužel S., Peterka J., Borová-Batt J. (2010) Agrochemical value of the liquid phase of wastes from fermenter during biogas production. *Plant Soil and Environment*, 56, 1, 23-27.
- Möller K. (2015) Effects of anaerobic digestion on soil carbon and nitrogen turnover, N emissions, and soil biological activity. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 35, 3, 1021–1041.
- Nkoa R. 2014. Agricultural benefits and environmental risks of soil fertilization with anaerobic digestates: A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 34, 2, 473–492.
- Straka F., Ciahotný K., Dohányos M., Jeníček P., Kajan M., Lacek P., Zábranská J. (2010) Bioplyn - Příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů. GAS s.r.o., Říčany.
- Švehla P., Radechovská H., Pacek L., Michal P., Hanč A., Tlustoš P. (2017) Nitrification in a completely stirred tank reactor treating the liquid phase of digestate: The way towards rational use of nitrogen. *Waste Management*, 64, 96–106.
- Tlustoš P., Kaplan L., Dubský M., Bazalová M., Száková J. (2014) Stanovení fyzikálních a chemických vlastností pevných a kapalných složek digestátu bioplynových stanic. ČZU v Praze, Praha.
- Vaneeckhaute C., Lebuf V., Michels E., Belia E., Vanrolleghem P.A., Tack F. M. G., Meers E. (2017) Nutrient Recovery from Digestate: Systematic Technology Review and Product Classification. *Waste and Biomass Valorization*, 8, 21 – 40.
- Wellinger A., Murphy J., Baxter D. (2013) The biogas handbook - Science, production and applications. Woodhead Publishing, Cambridge.



Sborník přednášek a posterů z 28. konference
KALY A ODPADY 2018

Vydal a vytiskl Tribun EU s. r. o.
Cejl 892/32, 602 00 Brno

V Tribunu EU vydání první
Brno 2018

ISBN 978-80-263-1408-0

www.knihovnicka.cz