

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE
Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin

CZECH UNIVERSITY OF LIFE SCIENCES PRAGUE
Department of Agro-Environmental Chemistry and Plant Nutrition



Sborník z 23. mezinárodní konference

RACIONÁLNÍ POUŽITÍ HNOJIV

*zaměřené na význam
agrochemických rozborů půd*

Proceedings of 23rd International Conference on

REASONABLE USE OF FERTILIZERS

*dedicated to the importance of
agrochemical soil tests*

30. 11. 2017, ČZU v Praze

TEPELNÉ ZAHUŠŤOVÁNÍ UPRAVENÉHO FUGÁTU JAKO CESTA K RACIONÁLNÍMU VYUŽITÍ FERMENTAČNÍHO ZBYTKU

(Thermal Thickening of the Treated Liquid Fraction of the Digestate as the Way
to Rational Use of the Fermentation Residue)

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

Department of Agro-Environmental Chemistry and Plant Nutrition, Faculty of Agrobiology,
Food and Natural Resources, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129,
165 00 Prague – Suchbátka, Czech Republic, michalp@af.czu.cz

Abstract

The article is focused on the treatment of the liquid fraction of the fermentation residue (fugate) generated by the operation of biogas stations using a two-stage method consisting of nitrification and subsequent thermal thickening. The basic characteristics of raw fugate, oxidised fugate and particular products of thermal thickening (thickened fugate and distillate) are presented. The results proved that thermal thickening led to enhance of the nitrogen content in the fugate which is suitable for the application of fugate as fertilizer. Simultaneously, the produced distillate seems to be useful as the source of process water for the operation of biogas plants.

Key words: liquid fraction of digestate; fugate; process water; biogas plant; thermal thickening; distillate

Problematika bioplynových stanic (BPS) jako obnovitelného zdroje energie je vysoce diskutovaným tématem jak v České republice, tak i v Evropské unii. V ČR je v současné době v provozu 554 bioplynových stanic, z čehož je 383 zemědělských. V celé Evropské unii se nachází přibližně 12 tisíc zemědělských BPS z celkového počtu 17 tisíc. Zbývající BPS jsou nainstalované na čistírnách odpadních vod, skládkách komunálních odpadů a dalších průmyslových provozech [1]. Vedle energeticky bohatého bioplynu jsou vedlejším produktem anaerobní digesce velké objemy suspenze, která již prošla anaerobním rozkladem. Jedná se o tekutý materiál se sušinou obvykle okolo 10 %, který je označován jako digestát, respektive fermentační zbytek. 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 poměrně vysokou sušinou 20 – 30 % a může být následně využit pro řadu účelů (stelivo, pěstební substrát či jeho složka apod.). Fugát se naopak i při relativně vysokém obsahu živin [2] vyznačuje nízkou sušinou v rozmezí 0,8 – 4 % [3], přičemž představuje 80 – 90 % hmotnosti digestátu [2].

Velké objemy fugátu vyžadují zvýšené nároky na skladování, hlavně pak v období zákazu jeho aplikace na půdu. V Evropě se požadavky na skladování

digestátu velmi různí a záleží na legislativních úpravách jednotlivých států, přičemž zákaz aplikace na zemědělskou půdu se pohybuje v rozmezí od 4 do 9 měsíců [2]. Zároveň i doprava digestátu či jeho kapalné frakce do vzdálenějších oblastí (více jak 20 km) neúměrně prodražuje ekonomiku celého provozu, a tím omezuje využívání tohoto materiálu jako hnojiva [4]. Vysoké obsahy balastní vody a snaha o racionální využití živin podporují rozvoj nových metod nakládání s fugátem.

Za účelem dosažení optimální sušiny materiálu vstupujícího do anaerobního reaktoru BPS je zpravidla substrát pro výrobu bioplynu potřeba ředit. To platí zejména při zpracování substrátů s vyšší sušinou. V celém procesu anaerobní digesce tak má významnou úlohu voda, jejíž dostatečný přísun je potřeba zajistit. Jako ředící medium bývá též používán právě fugát, jehož neustálá recirkulace v systému však může vést k provozním problémům způsobeným nárůstem koncentrace N-NH_4^+ či jiných látek až na úroveň inhibující fermentační proces [2]. Nabízí se tedy možnost zakonzentrovat živiny obsažené ve fugátu do jedné komponenty a druhou (prakticky čistou vodu) použít jako ředící medium pro úpravu sušiny substrátu či k jiným účelům (čištění technologických součástí BPS, užitková voda pro obsluhu BPS atd.). S ohledem na výše zmíněné obsahy sušiny ve fugátu (fugát obsahuje minimálně 96 % vody) je tedy zřejmé, že část této vody je možné vhodným postupem odseparovat [5], avšak rizikem termální úpravy je vysoká koncentrace N-NH_4^+ a jeho snadné těkání. Potenciálně vhodným řešením problému spojeného s nakládáním s kapalným zbytkem se jeví kombinace biologické nitrifikace fugátu, která sníží pH do slabě kyselé oblasti (6,0 či méně) a zároveň jej obohatí o nitrátový dusík [6] s následným využitím odpadního tepla z BPS k zahuštění takto upraveného kapalného zbytku, při kterém dochází k odpařování balastní vody [2].

Cílem tohoto příspěvku je vyhodnotit přeměnu amonného N ve fugátu, který byl v rámci předúpravy podroben nitrifikaci, a jeho akumulaci během tepelného zahuštění, včetně kvality oddestilované vody.

Metodika

V rámci pokusů byla postupem uvedeným Švehlou *et al.* [6] nejprve realizována nitrifikace fugátu v laboratorním reaktoru o provozním objemu 5 litrů. Tento fugát pocházel z BPS, která zpracovává bioodpady a tzv. gastroodpady, přičemž v reaktoru bylo dlouhodobě udržováno pH na hodnotě 6,0. V navazujícím kroku byly tyto vzorky tepelně zahuštěny přibližně na 50 % původního objemu a odpařená voda jímána ve formě destilátu (kondenzované vody). K experimentům bylo použito 200 ml fugátu upraveného nitrifikací. K tepelnému zahuštění byla využita odparka BÜCHI Rotavapor R-215 s vakuovou pumpou V-700 a regulátorem podtlaku V-850. Odpařování probíhalo za sníženého tlaku (300 mBar) s využitím vodní lázně temperované na teplotu 95 °C. V rámci chemických rozborů byly ve vzorcích surového, nitrifikovaného a zahuštěného fugátu (destilačního zbytku) i destilátu dle Horákové *et al.* [7]

stanovovány hodnoty těchto parametrů: pH, N-NH_4^+ , N-NO_3^- , N-NO_2^- [mg/l], chemická spotřeba kyslíku [mg/l] (CHSK), elektrická vodivost [mS/cm]. Dále byly sledovány koncentrace nižších mastných kyselin (NMK) v surovém fugátu, fugátu po nitrifikaci a v produktech tepelného zahušťování nitrifikovaného fugátu plynovou chromatografií s FID detektorem (Thermo Fischer Scientific, USA). Výsledky prezentované v tabulkách jsou průměry hodnot ze tří měření.

Výsledky a diskuse

Výsledky prezentované v tabulkách I a II ukazují rozdíly v charakteristikách surového fugátu, nitrifikovaného fugátu a jednotlivých produktů procesu tepelného zahuštění. Z tabulky I je patrné, že v důsledku nitrifikace dochází u fugátu k poklesu hodnoty pH a koncentrace N-NH_4^+ a dále k poklesu hodnoty CHSK_{RL} (CHSK kvantifikující organické rozpuštěné látky). Na druhé straně můžeme pozorovat radikální nárůst koncentrace N-NO_3^- . Dále zřejmé, že v důsledku tepelného zahušťování dochází k významnému nárůstu koncentrace N-NO_3^- i hodnoty CHSK_{RL} z $2\,417 \pm 185$ mg/l na $10\,902 \pm 599$ mg/l, respektive z $5\,654 \pm 307$ mg/l až na $14\,472 \pm 908$ mg/l. Hodnoty koncentrace N-NH_4^+ v jednotlivých vzorcích jsou srovnatelné s literárními údaji [8]. Z tabulky je dále patrné, že do destilátu přechází poměrně malé množství organických látek kvantifikovaných jako CHSK. Poměrně významnou část těchto látek patrně představují NMK (tab. II). Ve shodě s Chiumenti *et al.* [9] je zároveň zřejmé, že do destilátu přechází při těchto podmínkách velmi malé množství jednotlivých forem dusíku.

I. Základní charakteristiky jednotlivých vzorků fermentačního zbytku

Parametr	Surový fugát	Nitrifikovaný fugát	Zahuštěný fugát	Destilát
CHSK_{RL} (mg/l)	$11\,982 \pm 820$	$2\,417 \pm 185$	$10\,902 \pm 599$	$108 \pm 2,6$
N-NH_4^+ (mg/l)	$3\,601 \pm 256$	$5,9 \pm 2,4$	$10,6 \pm 4,8$	$2,3 \pm 1,3$
N-NO_3^- (mg/l)	-	$5\,654 \pm 307$	$14\,472 \pm 908$	$1,9 \pm 0,6$
N-NO_2^- (mg/l)	-	$0,34 \pm 0,1$	$0,99 \pm 0,6$	$0,03 \pm 0,02$
Vodivost (mS/cm)	$33,7 \pm 3,2$	$49,8 \pm 2,7$	$99,0 \pm 8,3$	$0,02 \pm 0,00$
pH	$8,4 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,2$	$7,2 \pm 0,2$

Tabulka II zobrazuje koncentrace hodnocených NMK. Je z ní patrné, že surový fugát před nitrifikací obsahoval vysoké koncentrace karboxylových kyselin s nízkým počtem uhlíků a v důsledku aerobní přeměny organické hmoty v nitrifikačním reaktoru došlo k významnému poklesu jejich koncentrace, což je ve shodě s Delgado *et al.* [10], kteří ve své práci uvádějí pokles koncentrace NMK v důsledku nitrifikace až o 90 %. Koncentrace jednotlivých NMK v zahuštěném fugátu, respektive v destilátu, se lišila podle počtu uhlíků. Kyseliny s nižším počtem C se zpravidla zadržely v zahuštěném fugátu s výjimkou kyseliny octové a izomáselné, kyseliny s vyšším počtem C se během zahušťování degradovaly. Jedná se však pouze o prvotní výsledky, které bude potřeba ověřit

v rámci probíhajícího výzkumu, jelikož problematika koncentrace NMK v produktech tepelné úpravy fugátu nebyla dosud řešena.

II. Koncentrace nižších mastných kyselin jednotlivých vzorků fermentačního zbytku (v mg/l)

Kyselina	Surový fugát	Nitrifikovaný fugát	Zahuštěný fugát	Destilát
k. octová	3555±240	16,4±2,5	16,0±16,0	7,5±7,5
k. propionová	731±35	0	43,0±43,0	0
k. izomáselná	144±15	15,5±1,5	4,5±4,5	10,0±0,0
k. máselná	448±24	0	6,5±6,5	0
k. izovalerová	296±20	19,5±3,0	0	0
k. valerová	36±5	19,0±5,0	0	0
k. kapronová	18±5	0	0	0

Závěr

V rámci prvotních experimentů zaměřených na tepelné zahušťování nitrifikovaného fugátu bylo zjištěno, že během nitrifikace dochází k významnému poklesu koncentrace amoniakálního dusíku (z 3 601 mg/l na 5,9 mg/l) a nižších mastných kyselin, jejichž koncentrace v nitrifikovaném fugátu se pohybují v jednotkách mg/l. Z výsledků je dále zřejmé, že do destilátu (potenciální procesní kapaliny) přechází poměrně malé množství jak jednotlivých forem dusíku, tak i organických látek. Ty zůstávají v zahuštěném fugátu. Z těchto předběžných výsledků vyplývá, že má smysl se i nadále zabývat možností využívat odpadní teplo kogeneračních jednotek BPS k zahušťování nitrifikovaného fugátu s jeho využitím jako komplexního kapalného hnojiva a destilátu jako procesní vody v provozu bioplynové stanice. Navazující experimenty budou zaměřené na kvantifikaci ztrát dusíku u digestátu či fugátu a jejich oxidovaných forem.

Príspevek vznikl za finanční podpory NAZV QK1710176.

Použitá literatura

- [1] C. Calderón, *et al.*, *AEBIOM Statistical Report*, AEBIOM, Brussels 2016.
- [2] A. Wellinger, *et al.*, *The Biogas Handbook – Science, Production and Application*, Woodhead Publishing, Cambridge 2013.
- [3] P. Tlustoš, *et al.*, *Stanovení fyzikálních a chemických vlastností pevných a kapalných složek digestátu bioplynových stanic – certifikovaná metodika*, ČZU v Praze, Praha 2014.
- [4] M. Kraume, in *Energy from Biomass and Biogas*, LitBioma, Vilnius 2014.
- [5] M. Ruiz-Hernando, *et al.*, *Chem. Eng. J.* 2013, 230, 102.
- [6] P. Švehla, *et al.*, in *Kaly a odpady 2016*, 27, ACE SR, Senec 2016.
- [7] M. Horáková, *et al.*, *Analytika vody*. VŠCHT, Praha 2003.
- [8] E. Tampio, *et al.*, *J. Clean. Prod.* 2016, 125, 22.
- [9] A. Chiumenti, *et al.*, *Waste Manage.* 2013, 33, 1399.
- [10] A. Delgado, *et al.*, *Environ. Technol.* 2004, 25, 413.

Author:	Collective of authors
Name:	REASONABLE USE OF FERTILIZERS Conference Proceedings
Editor in Chief:	Prof. Ing. Václav Vaněk, CSc.
Editors:	Prof. Ing. Jiří Balík, CSc., dr. h. c. Prof. Ing. Pavel Tlustoš, CSc.
Handling Editors:	Ing. Michal Jakl, Ph.D. Prof. Ing. Daniela Pavlíková, CSc.
Conference Name:	23 rd International Conference REASONABLE USE OF FERTILIZERS
Location:	CULS Prague, November 30, 2017
Publisher:	Czech University of Life Sciences Prague Faculty of Agrobiolgy, Food and Natural Resources Department of Agro-Environmental Chemistry and Plant Nutrition
Print:	Powerprint s.r.o., Prague
Number of Pages:	110
Publication Year:	2017
Edition:	first
ISBN:	978-80-213-2793-1

Název: RACIONÁLNÍ POUŽITÍ HNOJIV
Sborník z konference
konané na ČZU v Praze dne 30. 11. 2017

Vydala: Česká zemědělská univerzita v Praze
Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů
Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin

Autor: Kolektiv autorů

Lektor: Prof. Ing. Václav Vaněk, CSc.
Prof. Ing. Jiří Balík, CSc., dr. h. c.
Prof. Ing. Pavel Tlustoš, CSc.

Do tisku
připravili: Ing. Michal Jakl, Ph.D.
Prof. Ing. Daniela Pavlíková, CSc.

Tisk: Powerprint s.r.o., Praha

Náklad: 220 výtisků

Počet stran: 110

Rok vydání: 2017

Vydání: první

Dopor. cena: neprodejné

ISBN: 978-80-213-2793-1