



The Czech Water Association

12. bienální konference VODA 2017

Poděbrady, 20. – 22. září 2017

Sborník přednášek a posterových sdělení

Editori

Ing. Andrea Benáková, Ph.D.

Ing. Iveta Růžičková, Ph.D.

Prohlášení

Za věcnou správnost, obsahovou, jazykovou a grafickou úroveň příspěvků v tomto sborníku zodpovídají autoři. Stanoviska a doporučení obsažená v příspěvcích jsou názory a doporučení jejich autorů a nemusí nezbytně vyjadřovat stanoviska CzWA.

© kolektiv autorů, 2017

Editors © Andrea Benáková, 2017; Iveta Růžicková, 2017

This edition © Tribun EU, 2017

ISBN 978-80-263-1322-9

ZHODNOCENÍ MOŽNOSTI ZÍSKÁVAT PROCESNÍ VODU PŘI TEPELNÉM ZAHUŠŤOVÁNÍ KAPALNÉ FRAKCE FERMENTAČNÍHO ZBYTKU

Míchal P., Švehla P., Vargas C. L. M., Tlustoš P.

*Česká zemědělská univerzita v Praze, Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin,
Kamýcká 129, 165 00 Praha 6 – Suchbátar
E-mail: michalp@af.czu.cz*

ABSTRAKT

Příspěvek se zabývá problematikou zpracování kapalnó frakce fermentačního zbytku vznikajícího při provozu bioplynových stanic – tzv. fugátu dvoustupňovou úpravou spočívající v nitrifikaci a následném tepelném zahuštění. Důraz je kladen zejména na možnost využití kondenzačního zbytku (destilátu) vznikajícího při tepelné úpravě nitrifikovaného fermentačního zbytku jako procesní vody pro provoz bioplynových stanic. Prezentovány jsou základní charakteristiky nitrifikovaného fugátu i jednotlivých produktů tepelného zahušřování (destilát a zahušřený fugát). V těchto frakcích byly sledovány parametry jako pH, obsah N-amon, N-NO₃ a N-NO₂, zároveň došlo i k stanovení elektrické vodivosti.

KLÍČOVÁ SLOVA

Bioplynová stanice, destilát, fermentační zbytek, fugát, procesní voda, tepelné zahušřování.

ÚVOD

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 (AEBIOM, 2016). 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 (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 a kol., 2010). Z celkového množství představuje fugát 80-90 % hmotnosti digestátu (Wellinger *et al.*, 2013).

Hlavní důvod pro úpravu fugátu je ten, že kapalnó podíl obsahuje relativně velké množství živin, ale zároveň i velké objemy balastní vody. Tyto velké objemy suspenze pak vyžadují zvýšené nároky na skladování, hlavně pak v období zákazu hnojení. V Evropě se požadavky na skladování digestátu velmi různí a záleží na legislativních úpravách jednotlivých států, přičemž maximální přípustná doba skladování se pohybuje od 4 do 9 měsíců (Wellinger *et al.*, 2013), zároveň i doprava digestátu či jeho kapalnó frakce do vzdálenějších oblastí (více jak 20 km) neúměrně prodražuje ekonomiku celého provozu a tím omezuje využívání tohoto materiálu jako hnojiva (Kraume, 2014). Dalším významným faktorem podporujícím snahu o nalezení

vhodných variant úpravy fugátu je vysoký obsah organicky vázaného dusíku přítomného v různých organických substrátech (hnůj, kejda či jateční odpady), které vedou k vysokým koncentracím amoniakálního dusíku během anaerobní fermentace (Guštin et Logar, 2011). Amoniakální dusík zahrnuje amonný iont (NH_4^+) a nedisociovaný amoniak (NH_3). Zastoupení obou forem je dáno fyzikálně-chemickými podmínkami, za kterých proces probíhá, velký význam má v tomto ohledu hodnota pH a teplota. Zastoupení těkavého NH_3 se zvyšuje s rostoucí hodnotou pH a s rostoucí teplotou (Anthoniesen *et al.*, 1976; Pitter, 1999; Park *et Bae*, 2009), přičemž fugát je charakteristický mírně zásaditou hodnotou pH, která se pohybuje v rozmezí 7,5 až 8,5 (Straka a kol., 2010). Při aplikaci fugátu na zemědělskou půdu i při jeho skladování dochází k uvolňování NH_3 do ovzduší, což má také negativní vliv na lidské zdraví (Butterbach-Bahl *et al.*, 2011). Zároveň dochází i ke ztrátám dusíkaté živiny, která je nezbytná pro vývoj rostlin.

Vysoké obsahy balastní vody a snaha o racionalizaci využití živin podporují rozvoj nových metod nakládání s fermentačním zbytkem, respektive s fugátem. Za účelem dosažení optimální sušiny materiálu vstupujícího do anaerobního reaktoru BPS je zpravidla substrát 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 zpravidla bývá používán právě fugát, jehož neustálá recirkulace v systému však může vést k provozním problémům způsobeným nárůstem koncentrace N-amon či jiných látek až na úroveň inhibující proces (Wellinger *et al.*, 2013). Nabízí se tedy možnost zakoncentrovat živiny obsažené ve fugátu do jednoho proudu a druhý proud (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.). Při pohledu na sušinu fugátu je tedy zřejmé, že část vody (teoreticky až 96 % obsahu vody) je možné vhodným postupem odseparovat (Ruiz-Hernando *et al.*, 2013), přičemž frakce, ve které je zakoncentrována většina živin i jiných látek může mít charakter pevné hmoty. Na druhou stranu je však v některých případech vhodnější koncentrovaný proud vznikající úpravou fugátu produkovat ve formě kapaliny. Kraume (2014) například uvádí, že optimální je situace, kdy cca 50 % původního objemu připadne na kapalný zahuštěný proud a zbylých 50 % představuje dále využitelná „čistá voda“. Potenciálně vhodnou možností řešení problému spojeného s nakládáním s fugátem tak může představovat kombinace biologických metod – nitrifikace, která sníží pH do mírně kyselé oblasti (6,0 či méně) a obohatí tak fugát o nitrátový dusík (Švehla *et al.*, 2016) s následným využitím odpadního tepla z BPS k zahuštění takto připraveného fugátu, při kterém dochází k odpařování balastní vody (Wellinger *et al.*, 2013). Kombinací těchto předúprav tak lze snížit pH a tím omezit únik amoniaku do ovzduší. Cílem tohoto příspěvku je vyhodnotit možnosti využití destilátu vznikajícího při tepelném zahušťování nitrifikovaného fugátu jako procesní vody využitelné v areálu BPS.

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 biologicky rozložitelné odpady z kuchyní a stravoven (gastroodpady), přičemž v reaktoru bylo dlouhodobě udržováno pH na hodnotě 6,0. 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, přičemž výsledky prezentované v níže uváděných tabulkách jsou průměry hodnot ze tří měření. 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. V rámci chemických rozborů byly ve vzorcích surového nitrifikovaného fugátu, zahuštěného fugátu (destilačního zbytku) i destilátu stanovovány hodnoty těchto parametrů dle Horákové a kol. (2003):

- hodnota pH
- koncentrace N-amon, N-NO₃, N-NO₂ [mg/l]
- chemická spotřeba kyslíku [mg/l]
- elektrická vodivost (konduktivita) [mS/cm]

Byly taktéž sledovány koncentrace nižších mastných kyselin (NMK) v surovém fugátu, fugátu po nitrifikaci a v produktech tepelného zahušťování nitrifikovaného fugátu pomocí plynového chromatografu Thermo Fischer scientific Trace 1300 s FID detektorem.

VÝSLEDKY

Na základě výsledků presentovaných v Tabulce 1 a v Tabulce 2 můžeme vidět základní rozdíly v charakteristikách surového nitrifikovaného fugátu a jednotlivých produktů procesu tepelného zahuštění. Z Tabulky 1 je patrné, že v důsledku nitrifikace dochází k poklesu hodnoty pH a koncentrace N-amon či k významnému poklesu hodnoty CHSK_{RL} (tedy CHSK odstředěného vzorku kvantifikující organické rozpuštěné látky). Na druhé straně můžeme pozorovat nárůst konduktivity z 33,7 mS/cm na 49,8 mS/cm a v neposlední řadě je z tabulky i patrný nárůst koncentrace NO₃⁻ i NO₂⁻. Dále zřejmé, že v důsledku tepelného zahušťování dochází k významnému nárůstu hodnoty CHSK_{RL} a obsahu NO₃⁻ v tepelně zahuštěném fugátu z 2 417 mg/l na 10 902 mg/l, respektive z 5 654 mg/l až na 14 472 mg/l. Z tabulky je dále patrné, že do destilátu přechází poměrně malé množství CHSK, které může být zapříčiněno přítomností NMK v destilátu (viz tabulka 2) a dále je patrné, že do destilátu přechází velmi malé množství jednotlivých forem dusíku, dále u destilátu dochází k poklesu konduktivity.

Tabulka 1. Základní charakteristiky jednotlivých frakcí

Parametr	Vzorek			
	Surový fugát	Nitrifikovaný fugát	Zahuštěný fugát	Destilát
CHSK _{RL} (mg/l)	11 982	2 417	10 902	108
N-NH ₄ ⁺ (mg/l)	3 601	5,88	10,6	2,28
N-NO ₃ ⁻ (mg/l)	-	5 654	14 472	1,86
N-NO ₂ ⁻ (mg/l)	-	0,34	0,99	0,03
Kond. (mS/cm)	33,7	49,8	99,0	0,02
pH	8,4	6,1	5,79	7,19

Tabulka 2 zobrazuje koncentrace NMK. Je z ní patrné, že surový fugát před nitrifikací obsahoval vysoké koncentrace jednotlivých kyselin a v důsledku aerobního rozkladu organické hmoty v nitrifikačním reaktoru došlo k rapidnímu poklesu jejich koncentrace. Koncentrace jednotlivých NMK v zahuštěném fugátu, respektive v destilátu je s ohledem na jejich nízký obsah v nitrifikovaném fugátu před zahuštěním poměrně vysoká. Zajímavá je také změna v zastoupení jednotlivých NMK v produktech zahuštění ve srovnání s původním nitrifikovaným fugátem. Toto zjištění může indikovat průběh chemických změn organické hmoty při procesu tepelného zahušťování. Jedná se však pouze o prvotní výsledky, které bude potřeba ověřit v rámci navazujícího výzkumu.

Tabulka 2. Koncentrace nižších mastných kyselin u jednotlivých forem fermentačního zbytku

Parametr (koncentrace v mg/l)	Surový fugát	Nitrifikovaný fugát	Zahuštěný fugát	Destilát
k. octová	3555	16,4	16,0	7,60
k. propionová	731	0	43,0	0
k. izomásečná	144	15,5	4,50	9,90
k. másečná	448	0	6,50	0
k. izovalerová	296	19,5	0	0
k. valerová	36	19,0	0	0
k. kapronová	18	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 105,5 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 včetně nižších mastných kyselin. Z těchto předběžných výsledků vyplývá, že má smysl se i nadále zabývat možností využívat tuto kapalinu v provozu bioplynové stanice například k ředění vstupních surovin.

PODĚKOVÁNÍ

Projekt vznikl za finanční podpory Národní agentury pro zemědělský výzkum QK1710176.

SEZNAM LITERATURY

- Anthonisen, A.C., Loehr, R.C., Prakasam, T.B.S., Srinath, E.G. (1976). Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J Water Pollut Control Fed.* 48 (5). 835-852.
- Butterbach-Bahl, K., Gundersen, P., Ambus, P., Augustin, J., Beier, C., Boeckx, P. (2011). Nitrogen processes in terrestrial ecosystems. In: *The European Nitrogen Assessment*, Sutton, M.A., Howard, C.M., Erisman, J.W., Billen, G., Bleekes, A., Grenfelt, P., van Grimsven, H., Grizzetti, B. (ed.), University Press, Cambridge.
- European Biomass Association (2016). *AEBIOM statistical report*. AEBIOM, Brussels.
- Guštin S., Logar R. (2011). Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent. *PROCESS SAF ENVIRON.*, 89, 61-66.
- Horáková, M. a kol. (2003). *Analytika vody*. VŠCHT, Praha.
- 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 Environ.* 56 (1).
- Kraume M., Fechter M. (2014). Treatment of digestate from biogas production – status and trends. In: *Energy from biomass and biogas*.
- Park, S., Bae, W. (2009). Modeling kinetics of ammonium oxidation and nitrite oxidation under simultaneous inhibition by free ammonia and free nitrous acid. *Process Biochem.* 44 (6). 631-640.
- Pitter, P. (1999). *Hydrochemie*. VŠCHT, Praha.
- Ruiz-Hernando M., Martinez-Elorza G., Labanda J., Llorens J. (2013) Dewaterability of sewage sludge by ultrasonic, thermal and chemical treatments. *CHEM ENG J.*, 230, 102-110.
- Straka, F., Ciahotný, K., Dohányos, M., Jeníček, P., Kaján, M., Lacey, P., Zábranská, J. (2010). Bioplyn. Příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů. GAS s.r.o., Říčany.
- Švehla P., Radechovská H., Michal P., Pácek L., Tlustoš P. (2016). Řízení procesu nitrifikace kapalné frakce fermentačního zbytku s ohledem na další postup zpracování tohoto materiálu. In: *Kaly a odpady 2016*. Senec.
- Wellinger A., Murphy, J., Baxter D. (2013). *The biogas handbook - Science, production and application*. ns. Woodhead Publishing, Cambridge.

**Sborník přednášek a posterových sdělení z 12. bienální konference
a výstavy VODA 2017**

Editoři: Andrea Benáková, Iveta Růžičková
Vydal a vytiskl Tribun EU, s.r.o.
Cejl 892/32, 602 00 Brno

V Tribunu EU vydání první
Brno 2017

ISBN 978-80-263-1322-9