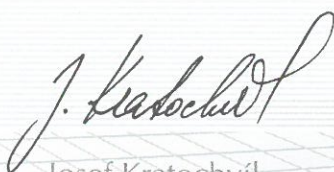




ČESKÁ REPUBLIKA
ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ



PATENTOVÁ LISTINA



Josef Kratochvíl
předseda
Úřadu průmyslového vlastnictví

Úřad průmyslového vlastnictví
udělil podle § 34 odst. 3 zákona č. 527/1990 Sb., v platném znění,

PATENT

číslo

307725

na vynález uvedený v přiloženém popisu.



V Praze dne 21.3.2019

Za správnost:

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized, overlapping loops and strokes, representing the name Jan Mrva.

Ing. Jan Mrva
vedoucí oddělení rejstříků

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

307 725

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C02F 3/34 (2006.01)
C02F 3/30 (2006.01)
C02F 101/16 (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2017-470**
(22) Přihlášeno: **15.08.2017**
(40) Zveřejněno: **27.03.2019**
(Věstník č. 13/2019)
(47) Uděleno: **13.02.2019**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **27.03.2019**
(Věstník č. 13/2019)

(56) Relevantní dokumenty:
P. Svehla, H. Radechovska, L. Pacek, P. Michal, A. Hanc, P. Tlustos, "Nitrification in a completely stirred tank reactor treating the liquid phase of digestate: The way towards rational use of nitrogen", Waste Management 64 (2017) 96–106, online 3.4.2017; P. ŠVEHLA, P. JENÍČEK, J. HABART, A. HANČ, J. ČERNÝ, "Využití akumulace dusitanů při biologickém čištění odpadních vod", Chem. Listy 101, 776–781 (2007); A. Chiumenti, F. da Borso, R. Chiumenti, F. Teri, P. Segantin, "Treatment of digestate from a co-digestion biogas plant by means of vacuum evaporation: Tests for process optimization and environmental sustainability", Waste Management 33 (2013) 1339–1344.

(73) Majitel patentu:
Česká zemědělská univerzita v Praze, Praha 6,
Suchbát, CZ

(72) Původce:
Pavel Švehla, Praha 4, Krč, CZ
Pavel Michal, Havlíčkův Brod, CZ
Lukáš Pacek, Libčice nad Vltavou, CZ
Pavel Tlustoš, Praha 4, Krč, CZ
Jan Habart, Karlík, CZ

(74) Zástupce:
HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52,
170 00 Praha 7, Holešovice

(54) Název vynálezu:
**Dvoustupňová úprava kapalné frakce
fermentačního zbytku ze zemědělských
bioplynových stanic nitrifikací a následným
tepelným zahuštěním**

(57) Anotace:
Předkládané řešení se týká způsobu zpracování kapalné frakce fermentačního zbytku, kdy se kapalná frakce fermentačního zbytku nejprve okyselí biochemickou oxidací v ní obsaženého amoniakálního dusíku na dusičnany a/nebo dusitany pomocí nitratačních a nitratačních mikroorganismů, a následně se z této kapalné frakce fermentačního zbytku tepelným zahuštěním odstraní 20 až 80 % vody v ní obsažené.

CZ 307725 B6

Dvoustupňová úprava kapalné frakce fermentačního zbytku ze zemědělských bioplynových stanic nitrifikací a následným tepelným zahuštěním

5 Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká způsobu zpracování kapalné frakce fermentačního zbytku, tzv. fugátu, který vzniká separací fermentačního zbytku (digestátu) z bioplynové stanice, biologickou nitrifikací a následným tepelným zahuštěním. Předkládaný vynález se dále týká použití tohoto způsobu.

Dosavadní stav techniky

15 Fermentační zbytek (často označovaný též jako digestát) produkovaný v rámci provozu bioplynových stanic je v řadě případů separován na dvě složky: na pevnou fázi (tzv. separát) a na kapalnou frakci (tzv. fugát). Separát může být následně dosoušen a využit pro řadu účelů (hnojivo, stelivo, pěstební substrát či jeho složka, surovina pro výrobu kompostu či vermikompostu apod.). Fugát, charakteristický sušinou max. 5 %, představuje v tomto případě v
20 podstatě odpadní proud, přičemž nakládání s ním je spojeno s řadou problémů při jeho skladování v uskladňovacích nádržích a následné aplikaci na zemědělskou půdu. Fugát obsahuje relativně velké množství živin, zejména amoniakálního dusíku (N-amon). Poměrně vysoký je ve fugátu i obsah draslíku, hořčíku a vápníku. N-amon se vyskytuje ve dvou disociačních formách, kterými jsou amonný kationt (NH_4^+) a nedisociovaný amoniak (NH_3 , free ammonia - FA).
25 Distribuce těchto dvou forem dusíku je dána fyzikálně-chemickými podmínkami, přičemž zásadní význam má v tomto ohledu zejména hodnota pH a teplota. Zastoupení těkavého NH_3 se zvyšuje s rostoucí hodnotou pH a s rostoucí teplotou. Jelikož fugát je charakteristický mírně zásaditou hodnotou pH (cca 7,5 až 8,5), je již za těchto podmínek zastoupení nedisociovaného NH_3 v rámci N-amon poměrně vysoké a v závislosti na teplotě činí cca 4 až 20 %.

30 Protože amoniak (NH_3) je těkavý, při skladování fugátu i přímo během jeho aplikace na půdu uniká NH_3 vzhledem k současnému přístupu k nakládání s fugátem do ovzduší, což je nežádoucí jak z environmentálního, tak z ekonomického hlediska (ztráta dusíkaté živiny). Podíl ztrát N-amon může činit až 30 % z jeho množství obsaženého v surovém fugátu. Živiny jsou navíc i přes
35 relativně vysoké koncentrace N-amon, fosforečnanů a dalších látek ve fugátu rozptýleny v poměrně velkém množství balastní vody, což navyšuje náklady na přepravu a následnou aplikaci tohoto materiálu na půdu. Navíc, vysoká frekvence pojezdů zemědělské techniky aplikující velké objemy fugátu je spojena se zvýšeným rizikem ztuhnutí půdy. Fugát tedy i přes své výhodné složení a zastoupení živin nemůže být efektivně využíván v zemědělství a možnosti využívající separaci digestátu na separát a fugát v objektech současných bioplynových stanic (BPS) jsou
40 značně omezené.

Optimalizovat využití živin obsažených ve fugátu je možno různými přístupy, které jsou zpravidla založeny na zakoncentrování živin či jejich získání v relativně čisté podobě. Známé
45 jsou fyzikálně-chemické metody vedoucí k získání amonného dusíku, popřípadě k současnému získávání amonného dusíku a fosforu – například stripování amoniaku, srážení struvitu či sorpce (Al Seadi T., Drosch B., Fuchs W., Rutz D., Janssen R.: The Biogas Handbook - Science, Production and Applications. Chapter 12 – Biogas digestate quality and utilization. Woodhead Publishing Limited (2013); Došek M., Holba M., Černý M.: Sborník z konference Odpadové
50 Fórum 2015, příspěvek č. (033); <http://www.odpadoveforum.cz/TVIP2015/index.html>. (2015)). Čistě biologickou metodou je převedení živin obsažených ve fugátu do biomasy řas či vyšších rostlin (Prajapati S. K., Kumar P., Malik A., Vijay V. K.: Bioresource Technol., 2014, 158, 174). Zmíněné způsoby zpracování fugátu jsou však pouze selektivní, tedy s jejich pomocí jsme schopni získávat pouze některé z živin obsažených ve fugátu. Ostatní cenné látky obsažené
55 v surovém fugátu zpravidla není při použití výše zmíněných metod možné využít. Navíc jsou

všechny výše uvedené postupy spojeny s produkcí odpadního materiálu, tedy vody zbavené vybraných živin. Čištění takové odpadní vody je přitom velice komplikované, neboť fugát obsahuje pestrrou škálu nejrozličnějších chemických látek. Zásadním problémem z hlediska biologického čištění takového proudu odpadní vody je vysoký obsah těžko biologicky rozložitelných organických látek charakteristický pro materiál, který již prošel anaerobním biologickým rozkladem v biologickém reaktoru bioplynové stanice.

Ve stavu techniky chybí metoda zpracování fugátu neprodukující odpadní proudy, která by vedla k plošnému využití fugátu, vzniklému separací digestátu, a celkově k racionalizaci využití látek v něm obsažených, nižšímu utužení půdy a snížení spotřeby pohonných hmot při aplikaci fugátu.

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález umožňuje zachovat při zpracování fugátu všechny původně obsažené živiny v koncentrované formě a současně se vyvarovat produkce odpadní vody s obsahem těžko biologicky rozložitelných organických látek. Výhodná je aplikace postupu zejména pro bioplynové stanice zpracovávající jako hlavní substrát kejdu skotu, prasat či drůbeže, travní hmotu či kukuřičnou siláž.

Předmětem předkládaného vynálezu je způsob zpracování kapalné frakce fermentačního zbytku ze zemědělských bioplynových stanic, které jako hlavní substrát zpracovávají kejdu skotu, prasat či drůbeže, travní hmotu, kukuřičnou siláž či jinou rostlinnou biomasu, ve kterém se kapalná frakce fermentačního zbytku nejprve okyslí biochemickou oxidací v ní obsaženého amoniakálního dusíku na dusičnany a/nebo dusitany pomocí nitrificačních a nitratačních mikroorganismů, a následně se z této kapalné frakce fermentačního zbytku odstraní 20 až 80 % v ní obsažené vody, přičemž zdrojem nitrificačních a nitratačních mikroorganismů pro biochemickou oxidaci amoniakálního dusíku je aktivovaný kal z městských čistíren odpadních vod;

a přičemž před prvním krokem se kapalná frakce fermentačního zbytku inokuluje nitrificačními a nitratačními mikroorganismy procesem semikontinuálního přidávání kapalné frakce fermentačního zbytku k aktivovanému kalu z městských čistíren odpadních vod, kdy se kapalná frakce fermentačního zbytku dávkuje do reaktoru ve 2 až 6 pracovních cyklech denně, přičemž po každém pracovním cyklu následuje fáze sedimentace nitrifikační biomasy a fáze odčerpání zpracované kapalné frakce fermentačního zbytku a načerpání surové kapalné frakce fermentačního zbytku;

a přičemž druhý krok tepelného zahuštění kapalné frakce fermentačního zbytku proběhne prostou destilací a/nebo destilací za sníženého tlaku a/nebo volným odpařením. Substrátem zemědělských bioplynových stanic je jakýkoliv substrát neobsahující těžké kovy nebo perzistentní organické polutanty typu polychlorovaných bifenyly (PCBs), polycyklických aromatických uhlovodíků (PAHs) atd., s výhodou je substrátem kejda skotu, prasat či drůbeže, travní hmota, kukuřičná siláž či jiná rostlinná biomasa. S výhodou se odstraní alespoň 50 % vody obsažené v kapalné frakci fermentačního zbytku. Odstranění vody obsažené ve fugátu se provede jejím odpařením (tepelným zahuštěním), s výhodou s využitím přebytečného tepla produkovaného v rámci provozu dané bioplynové stanice. Přestože zahřívání kapalné frakce fermentačního zbytku může být energeticky náročné, nelze pominout skutečnost, že většina zemědělských bioplynových stanic nenachází uplatnění pro veškeré teplo produkované kogeneračními jednotkami a je tedy možné využít přebytečné teplo právě pro tepelné zahušťování fugátu vedoucí k zakoncentrování veškerých v něm obsažených živin. Během procesu odpařování se s výhodou jímá odpařená voda (destilát), který je možné využít v bioplynové stanici jako procesní vodu, zejména pro úpravu obsahu vody v substrátu vstupujícím do anaerobního reaktoru.

V prvním kroku předkládaného způsobu zpracování kapalné frakce fermentačního zbytku se kapalná frakce fermentačního zbytku okyslí biochemickou oxidací v ní obsaženého amoniakálního dusíku, při kterém se hodnota pH fugátu posune do mírně kyselé oblasti ($\leq 6,0$).

- Proto při následném tepelném zahušťování nedochází k úniku amoniaku do destilátu, resp. do ovzduší. Nitrifikace amoniakálního dusíku probíhá ve dvou krocích a podílejí se na ní dvě nezávislé skupiny nitrifikačních bakterií. N-amon je nejprve oxidován na dusitanový dusík (N-NO_2^-) činností nitrifikačních organismů (ammonium oxidizing bacteria - AOB) rodů *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus* a dalších. V průběhu tohoto procesu jsou uvolňovány ionty H^+ , proto dochází při nitrifikaci k poklesu hodnoty pH. Následně je N-NO_2^- převáděn na dusičnanový dusík (N-NO_3^-) v rámci činnosti nitrifikačních organismů (nitrite oxidizing bacteria - NOB) rodů *Nitrobacter*, *Nitrospira* a dalších. Oxidované formy dusíku (N-NO_2^- a N-NO_3^-) již nejsou těkavé.
- Směsná kultura mikroorganismů obsahující dostatečné množství nitrifikačních organismů nezbytných pro iniciaci nitrifikačního procesu v prostředí fugátu (s výhodou v nitrifikačním reaktoru) je získána ve formě tzv. aktivovaného kalu, který je možno odebrat v biologickém stupni čištění odpadních vod v městských čistírnách. Postupným přiváděním fugátu do této kultury je možno vyselektovat vhodné mikroorganismy a získat odolnou kulturu schopnou být vysoce aktivní i v agresivních podmínkách fugátu (extrémně vysoká koncentrace N-amon, organických látek a dalších chemických sloučenin). Zastoupení autotrofních nitrifikačních organismů v sušině aktivovaného kalu odebraného z biologického stupně městské čistírny odpadních vod odstraňující sloučeniny dusíku postupem nitrifikace/denitrifikace činí v podstatě nezávisle na konkrétních technologických podmínkách pouze cca 1 %. Podstatně vyšší je zastoupení heterotrofních organismů, které odstraňují organické látky (Chudoba J., Dohányos M., Wanner J.; 1991; Biologické čištění odpadních vod, SNTL Praha). Přesto je aktivovaný kal ideálním zdrojem nitrifikační biomasy pro účely inokulace nitrifikačního reaktoru pro zpracování fugátu, neboť postupnou adaptací směsné kultury aktivovaného kalu na podmínky panující v nitrifikačním reaktoru pro zpracování fugátu je možno vyselektovat biomasu obsahující v sušině v závislosti na chemickém složení fugátu i několik desítek % autotrofních nitrifikačních organismů. Vzhledem k relativně stálému složení splaškových odpadních vod produkovaných v různých městech (resp. vzhledem k v podstatě fixnímu poměru koncentrace substrátu nitrifikačních organismů a ostatních organismů ve splaškové vodě) je zastoupení nitrifikačních organismů v aktivovaném kalu z různých městských čistíren odpadních vod velice podobné a k inokulaci reaktoru je tedy možno použít aktivovaný kal z libovolné nitrifikující městské čistírny odpadních vod.
- Okamžitá iniciace nitrifikace je dosažena zahájením dávkování fugátu k aktivovanému kalu, kterým se v okamžiku zahájení provozu reaktoru naplní celý objem nitrifikačního reaktoru. Koncentrace sloučenin dusíku (amoniakálního dusíku i oxidovaných forem – dusitanového a dusičnanového dusíku) v přítomnosti nitrifikačních bakterií je v tomto okamžiku prakticky nulová a postupně se zvyšuje postupným přidáváním fugátu. Ve výhodném provedení se fugát za účelem eliminace rizika přetížení reaktoru do aktivovaného kalu dávákuje při teplotě 20 °C při objemovém zatížení dusíkem 0,2 kg N/(m³·d). Při dodržení této hodnoty zatížení závisí intenzita dávkování fugátu do reaktoru (resp. hydraulická doba zdržení fugátu v reaktoru) na aktuální koncentraci amoniakálního dusíku. Například při koncentraci N-amon 1 g/l, bude hydraulická doba zdržení činit 5 dnů, při koncentraci 5 g/l bude nutno dobu zdržení prodloužit na 25 dnů. Pokud tedy bude proces realizován v reaktoru o objemu 1000 m³, bude v případě koncentrace N-amon 1 g/l možno do reaktoru dávkovat denně 200 m³ fugátu. Pokud však koncentrace N-amon bude dosahovat 5 g/l, bude možno v reaktoru denně zpracovat pouze 40 m³ tohoto materiálu. Optimální je při zahájení provozu reaktoru pracovat při zatížení kalu dusíkem 0,02 kg N/(kg NL_{kalu}·d). To při dodržení objemového zatížení dusíkem 0,2 kg N/(m³·d) vede k nutnosti využít pro inokulaci reaktoru aktivovaný kal charakteristický sušinou (vyjádřenou jako NL – koncentrace nerozpuštěných látek) 10 g/l. To je hodnota běžná pro vratný aktivovaný kal recirkulovaný z dosazovací nádrže do aktivační nádrže pocházející z městských čistíren odpadních vod. Iniciace a udržení nitrifikačního procesu v agresivních podmínkách prostředí fugátu (zásadité pH, vysoké koncentrace amoniakálního dusíku) podle předkládaného vynálezu je jedinečné a dosud nebylo ve stavu techniky realizováno. Naopak, literatura (např. Chudoba J., Dohányos M., Wanner J.; 1991; Biologické čištění odpadních vod, SNTL Praha; Pitter P.; 2009:

Hydrochemie, Vydavatelství VŠCHT v Praze.) vede odborníka v oboru k domněnce, že mikrobiologická nitrifikace za těchto podmínek není možná.

- 5 Dávkování fugátu do nitrifikačního reaktoru může probíhat kontinuálně v režimu tzv. směšovací
aktivace či semikontinuálně na principu tzv. SBR systému (Sequencing Batch Reactor) (Chudoba
J., Dohányos M., Wanner J.; 1991; Biologické čištění odpadních vod, SNTL Praha). Při aplikaci
SBR systému je fugát v závislosti na aktuálních podmínkách (koncentrace N-amon ve fugátu,
kapacita čerpadel atd.) dávkován do reaktoru 2 až 6x denně (2 až 6 pracovních cyklů denně),
10 přičemž po každém pracovním cyklu musí následovat fáze sedimentace nitrifikační biomasy (30
min) a fáze odčerpání zpracovaného fugátu a načerpání surového fugátu (15 + 15 min, celkem 30
min). Ve výhodném provedení minimalizujícím inhibiční působení vysokých koncentrací
sloučenin dusíku na nitrifikační organismy je fugát dávkován kontinuálně (nepřetržitě) v režimu
směšovací aktivace při objemovém zatížení reaktoru dusíkem 0,2 kg N/(m³·d). V tomto případě
15 sedimentace nitrifikační biomasy probíhá v samostatné dosazovací nádrži, jejíž objem je navržen
jako 1/5 objemu nitrifikačního reaktoru. Nitrifikačním reaktorem se rozumí zařízení obsahující
nádoby, ve které probíhá nitrifikace, a dále provzdušňovací jednotku, dávkovací prostředek pro
fugát vstupující do reaktoru a odčerpávací prostředek pro biochemicky zoxidovaný fugát,
popřípadě může být vybaven teplotním čidlem a termostatem.
- 20 V systému je zapotřebí zajistit efektivní aeraci vedoucí k homogenizaci objemu nitrifikačního
reaktoru a k udržení koncentrace rozpuštěného kyslíku na hodnotě v rozmezí 2 až 8 mg/l. Při
provozu reaktoru je zapotřebí zajistit dlouhodobě teplotu v rozmezí 18 až 35 °C. Ve výhodném
provedení je přebytečné teplo produkované kogenerační jednotkou dané bioplynové stanice
využito částečně pro ohřev nitrifikačního reaktoru na teplotu optimální pro nitrifikační bakterie
25 (30 až 35 °C) umožňující pracovat při objemovém zatížení dusíkem až 0,8 kg/(m³·d).

- Následně je 20 až 80 % vody původně obsažené v kapalně frakci fermentačního zbytku, s
výhodou alespoň 50 % vody původně obsažené v kapalně frakci fermentačního zbytku, která již
prošla procesem nitrifikace, odstraněna tepelným zahuštěním. To může být realizováno prostou
30 destilací či vakuovým odpařováním. Proces tepelného zahušťování je s výhodou realizován
s využitím vakuové odparky při tlaku 20 až 40 kPa. Teplotu fugátu je potřeba udržovat na
hodnotě odpovídající teplotě varu fugátu při aplikovaném tlaku (v daném rozmezí pracovního
tlaku cca 55 až 75 °C), popřípadě na hodnotě o několik stupňů nižší. Doba zahřívání závisí na
množství fugátu. Při realizaci procesu při teplotě varu se v závislosti na aktuálních podmínkách
35 pohybuje v řádu desítek minut, při teplotě o 5 °C nižší pak v řádu několika hodin. Zdrojem tepla
pro provoz odparky je přebytečné teplo kogenerační jednotky dané bioplynové stanice.

- V jednom provedení se voda z kapalně frakce fermentačního zbytku (s výhodou alespoň 50 % a
maximálně 80 % celkového množství vody ve fugátu) odstraní zahřátím kapalně frakce
40 fermentačního zbytku na teplotu alespoň 60 °C, s výhodou na teplotu v rozmezí 70 až 80 °C.

Předmětem předkládaného vynálezu je dále kapalně hnojivo, které je vyrobeno způsobem podle
předkládaného vynálezu.

45 Objasnění výkresů

- Obrázek 1: Nitrifikace fugátu – koncentrace N-amon ve vstupním fugátu a koncentrace N-amon,
N-NO₂⁻ a N-NO₃⁻ v odtoku z reaktoru (vlevo); objemové zatížení dusíkem - BV a účinnost
50 převedení N-amon na oxidované formy – E (ox) (vpravo)

Obrázek 2: Nitrifikace fugátu – hodnota pH a teplota v reaktoru

55 Příklady uskutečnění vynálezu

Testy zaměřené na simulaci nitrifikace v prostředí fugátu probíhaly v laboratorním modelu biologického reaktoru zkonstruovaného z plexiskla, jehož pracovní objem činil 1,5 l. Za reaktorem byla zařazena dosazovací nádrž o objemu 0,3 l. K inokulaci systému nitrifikující biomasou byl využit vratný aktivovaný kal odebraný z biologického stupně čištění na městské čistírně odpadních vod. V okamžiku zahájení provozu byl celý objem reaktoru naplněn aktivovaným kalem o koncentraci (NL) cca 10 g/l, teprve poté bylo zahájeno kontinuální dávkování fugátu. Za těchto podmínek došlo k zahájení provozu reaktoru při prakticky nulové koncentraci N-amon. Reaktor byl provozován jako simulace aktivčního systému v režimu směšovací aktivace způsobem analogickým s postupy aplikovanými při biologickém čištění odpadních vod (Chudoba J., Dohányos M., Wanner J.; 1991; Biologické čištění odpadních vod, SNTL Praha). Provzdušňování aktivční směsi bylo zajištěno akvaristickým motorkem. Přečerpávání tekutin v rámci modelu bylo realizováno pomocí peristaltických čerpadel. Fugát použitý jako vstup do reaktoru byl odebrán z bioplynové stanice zpracovávající zejména prasečí kejdu, travní hmotu a masokostní moučku. Koncentrace N-amon v použitém fugátu se pohybovala mezi 2,5 a 2,6 g/l, přičemž představovala dominantní chemickou formu dusíku v tomto fugátu. Hodnota pH dosahovala v průměru 8,2. Fugát byl charakteristický velice vysokým obsahem organických látek, přičemž hodnota chemické spotřeby kyslíku (CHSK) odstředěného vzorku činila průměrně 8,3 g/l. Homogenizovaný vzorek vykazoval dokonce hodnoty CHSK okolo 20 g/l. Zatížení reaktoru se v průběhu provozu reaktoru pohybovalo okolo 0,2 kg/(m³·d). Tomu odpovídala hydraulická doba zdržení fugátu reaktoru cca 13 dnů. Reaktor byl provozován po dobu 21 dnů. Hodnota pH nebyla regulována, což limitovalo celkovou účinnost převedení N-amon na oxidované formy.

V průběhu celého experimentu bylo jednou týdně prováděno spektrofotometrické měření koncentrace N-amon ve vstupním fugátu a koncentrací jednotlivých forem dusíku (N-amon, N-NO₂⁻ a N-NO₃⁻) na odtoku z reaktoru. Kontinuálně pak byla pomocí měřicího systému Magic XBC (GRYF HB, spol. s r.o.) měřena teplota a hodnota pH v reaktoru. Pravidelně byla také sledována koncentrace kyslíku v reaktoru, která byla ve snaze zabránit limitaci výkonnosti reaktoru a hromadění dusitanů v odtoku udržována na hodnotách převyšujících 2,5 mg/l.

Za účelem posouzení efektivity nitrifikačního procesu byl použit parametr „účinnost převedení N-amon na oxidované formy“ (E (ox)), jehož hodnota byla vypočtena dle rovnice (1):

$$E(ox) = \frac{c(N-NO_2^-) + c(N-NO_3^-)}{c(N-NO_2^-) + c(N-NO_3^-) + c(N-amon)} \cdot 100 \% \quad (1),$$

ve které c(N-NO₂⁻), c(N-NO₃⁻) a c(N-amon) představují koncentraci jednotlivých forem dusíku (dusitany, dusičnany a amoniakální dusík) na odtoku z reaktoru.

K pokusům zaměřeným na tepelné zahušťování fugátu byla využita odparka BÜCHI Rotavapor R-215 s vakuovou pumpou V-700 a regulátorem podtlaku V-850. Pokusy probíhaly za sníženého tlaku (30 kPa) s využitím vodní lázně temperované na teplotu 95 °C. Teplota zpracovávaného fugátu dosahovala za těchto podmínek cca 70 °C. Při tepelném zahušťování byl produkovan zahuštěný fugát a destilát vznikající kondenzací vodní páry v chladiči, který je součástí použité odparky. Zpracovávány byly vzorky fugátu o objemu 200 ml. Před zahájením vlastního odpařování byly vzorky přídatkem kyseliny sírové o molární koncentraci 0,1 mol/l okyseleny ze slabě alkalické hodnoty typické pro fugát na hodnoty 6,0; 5,0; resp. 4,0. Následně byly vzorky tepelně zahuštěny na 50 % původního objemu. Z původního objemu fugátu 200 ml bylo tedy 100 ml převedeno do destilátu. Ve vzorcích surového fugátu, zahuštěného fugátu i destilátu byla hodnocena zejména koncentrace amoniakálního dusíku, sledovány byly i další parametry jako je hodnota pH či měrná vodivost. Testy byly realizovány s fugátem produkovaným v rámci dvou bioplynových stanic provozovaných na území ČR (BPS 1 a BPS 2). Obě bioplynové stanice zpracovávají převážně rostlinné materiály a exkrementy hospodářských zvířat.

V rámci experimentu byl kvantifikován podíl amoniakálního dusíku zůstávajícího v zahuštěném fugátu a jeho podíl přecházející do destilátu. Určovány byly také ztráty dusíku během odpařovacího procesu. Tepelné zahušťování jednotlivých vzorků bylo realizováno ve třech opakováních, přičemž níže uvedené výsledky jsou aritmetickými průměry z těchto tří pokusů.

5

Analytické postupy

Veškeré chemické rozborů vzorků byly prováděny ve shodě s postupy uvedenými v práci (Horáková M. a kolektiv: 2003, Analytika vody. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze). N-amon byl stanovován spektrofotometricky indofenolovou metodou, N-NO_3^- byl kvantifikován spektrofotometricky s 2,6 dimethylfenolem, hodnota CHSK byla stanovována dichromanovou metodou (spektrofotometrickou semimikrometodou).

10

Vývoj koncentrace sloučenin dusíku v odtoku z nitrifikačního reaktoru

Přes extrémně vysokou koncentraci N-amon a organických látek ve zpracovávaném fugátu se podařilo od počátku experimentu iniciovat nitrifikační proces s dusičnany jako konečným produktem. To svědčí o vysoké aktivitě nitritačních (AOB) i nitratačních (NOB) bakterií. Již dva dny po zahájení experimentu byla v odtoku z reaktoru zaznamenána koncentrace N-NO_3^- 250 mg/l, přičemž do 21. dne rovnoměrně stoupala až na 1540 mg/l (Obrázek 1 vlevo). Současně docházelo k nárůstu koncentrace N-amon v odtoku. Z vývoje koncentrací jednotlivých forem dusíku v odtoku je zřejmé, že přibližně polovina N-amon byla převedena na N-NO_3^- a druhá polovina zůstávala v odtoku. Koncentrace N-amon v odtoku se od 15. dne ustálila na hodnotách mezi 950 a 1250 mg/l. Proces nitrifikace byl iniciován ihned po zahájení provozu reaktoru a po celou dobu provozu reaktoru se ho podařilo úspěšně realizovat.

15

20

Hodnota pH v odtoku z nitrifikačního reaktoru

Hodnota pH je stěžejním faktorem určujícím zastoupení těkavého NH_3 v rámci N-amon. Experiment jednoznačně prokázal, že v daných podmínkách dochází k radikálnímu poklesu hodnoty pH fugátu po jeho zpracování v nitrifikačním reaktoru. Zatímco surový fugát vykazoval průměrnou hodnotu pH 8,2, odtok z nitrifikačního reaktoru byl charakteristický hodnotou pH v rozsahu 6,1 až 6,5 (obrázek 2).

30

Účinnost převedení N-amon na oxidované formy

Účinnost převedení N-amon na oxidované formy (E (ox)) se po celou dobu provozu reaktoru pohybovala v rozmezí 47 až 67 %. Omezení účinnosti procesu v podmínkách bez regulace pH je dáno nedostatečnou kyselinovou neutralizační kapacitou zpracovávaného fugátu, přičemž pokles pH způsobený nitrifikačním procesem následně limituje aktivitu nitrifikačních organismů.

35

Vliv pH na tepelné zahušťování surového fugátu

V rámci experimentů zaměřených na tepelné zahušťování surového fugátu bylo potvrzeno, že hlavním faktorem ovlivňujícím distribuci N-amon v zahuštěném fugátu a v destilátu i další vlastnosti těchto dvou produktů je hodnota pH fugátu při zahájení odpařovacího procesu. S klesající hodnotou pH vzrůstal podíl N-amon zůstávajícího v zahuštěném fugátu a klesal podíl N-amon přecházejícího do destilátu. Při hodnotě pH 6,0 činil podíl N-amon v zahuštěném fugátu u jednotlivých vzorků 74 až 80 % (viz Tabulka 1), podíl N-amon v destilátu 6,8 až 14 %. Zbytek (8 až 30 %) pak připadal na ztráty N-amon v plynné formě (viz Tabulka 1). Lepších výsledků bylo u obou bioplynových stanic v tomto směru dosaženo při hodnotách pH 5,0 a 4,0, přičemž výsledky při těchto hodnotách nevykazovaly příliš významné rozdíly. Úplně nejvyšší podíl N-amon v zahuštěném fugátu (90 %) byl pozorován u vzorků z BPS 2 okyselených na pH 5,0, resp. 4,0. Podíl N-amon v destilátu nepřekročil při hodnotách pH 4,0 ani 5,0 v žádném ze vzorků 7 %. U vzorku z BPS 1 zahušťovaných při pH 4,0 pak nepřekročil 2 %. Nejmenší ztráty dusíku (cca 4 %) byly zaznamenány u vzorku z BPS 2 zahušťovaného při hodnotě pH 5,0. Bylo tedy prokázáno, že hodnoty pH, kterých bylo dosaženo v odtoku z nitrifikačního reaktoru (viz výše) zajišťují zachování hlavní části N-amon v zahuštěném fugátu.

50

Tabulka 1: Bilance amoniakálního dusíku v rámci odpařovacího procesu

vzorek	pH (surový fugát)	pH (po úpravě)	koncentrace N-amon (mg/l)			N-amon v zahuštěném fugátu (%)	N-amon v destilátu (%)	ztráty N- amon (%)
			surový fugát	zahuštěný fugát	destilát			
BPS 1	8,2	6,0	2 500	3680	710	74	14	12
		5,0		4080	160	82	3,2	15
		4,0		4030	67	81	1,3	18
BPS 2	7,7	6,0	1 900	3030	460	80	12	8
		5,0		3420	240	90	6,3	4
		4,0		3410	190	90	5,0	5

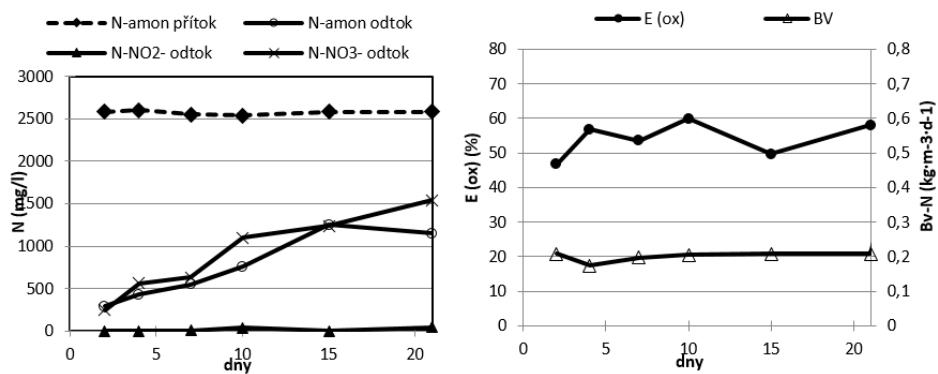
- V případě potřeby realizovat proces tepelného zahušťování při hodnotě pH nižší, než je hodnota na odtoku z nitrifikačního reaktoru, přichází v úvahu i chemická úprava pH nitrifikovaného fugátu před zahájením tepelného zahušťování. V rámci orientačních testů bylo zjištěno, že kyselinová neutralizační kapacita nitrifikovaného fugátu je dramaticky nižší, než je tomu u surového fugátu. Například pro okyselení vzorku surového fugátu vykazujícího pH 8,0 na pH 5,0 bylo potřeba 68 mmol jednosytné silné kyseliny na litr fugátu. Po zpracování tohoto vzorku v nitrifikačním reaktoru klesla hodnota pH z 8,0 na 6,5 a pro dosažení hodnoty pH 5,0 u vzorku tohoto fugátu již stačilo 0,3 mmol jednosytné silné kyseliny na 1 l fugátu. Náklady na okyselení nitrifikovaného fugátu by tedy ve srovnání se surovým fugátem byly v tomto konkrétním případě více než 200 x nižší.

PATENTOVÉ NÁROKY

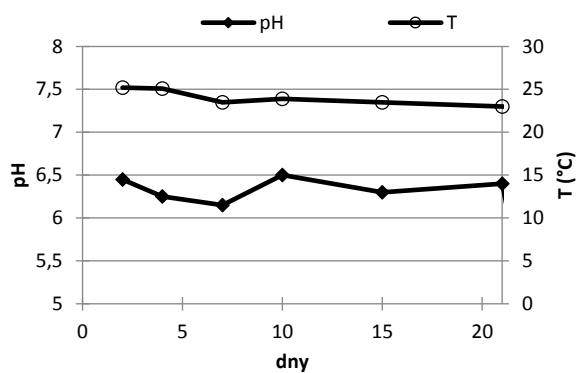
1. Způsob zpracování kapalně frakce fermentačního zbytku ze zemědělských bioplynových stanic, **vyznačený tím, že** v prvním kroku se kapalně frakce fermentačního zbytku nejprve okyselí biochemickou oxidací v ní obsaženého amoniakálního dusíku na dusičnany a/nebo dusitany pomocí nitritačních a nitratačních mikroorganismů, a ve druhém kroku se následně z této kapalně frakce fermentačního zbytku odstraní tepelným zahuštěním 20 až 80 % vody v ní obsažené, s výhodou alespoň 50 % vody v ní obsažené;
 - přičemž zdrojem nitritačních a nitratačních mikroorganismů pro biochemickou oxidaci amoniakálního dusíku je aktivovaný kal z městských čistíren odpadních vod;
 - a přičemž před prvním krokem se kapalně frakce fermentačního zbytku inokuluje nitritačními a nitratačními mikroorganismy procesem semikontinuálního přidávání kapalně frakce fermentačního zbytku k aktivovanému kalu z městských čistíren odpadních vod, kdy se kapalně frakce fermentačního zbytku dávkuje do reaktoru ve 2 až 6 pracovních cyklech denně, přičemž po každém pracovním cyklu následuje fáze sedimentace nitrifikační biomasy a fáze odčerpání zpracované kapalně frakce fermentačního zbytku a načerpání surové kapalně frakce fermentačního zbytku;
 - a přičemž druhý krok tepelného zahuštění kapalně frakce fermentačního zbytku proběhne prostou destilací a/nebo destilací za sníženého tlaku a/nebo volným odpařením.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím, že** objemové zatížení dusíkem je 0,1 až 0,3 kg N/(m³·d), výhodněji 0,2 kg N/(m³·d).

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačený tím, že** druhý krok tepelného zahuštění kapalné frakce fermentačního zbytku proběhne destilací za sníženého tlaku, výhodněji za tlaku v rozmezí od 20 do 40 kPa, s výhodou při teplotě nejvýše o 5 °C menší nebo rovné teplotě varu kapalné frakce fermentačního zbytku za použitého tlaku.
- 5
4. Kapalně hnojivo, **vyznačené tím, že** je vyrobeno způsobem podle kteréhokoliv z předchozích nároků 1 až 3.

1 výkres



Obr. 1



Obr. 2