

ASOCIÁCIA ČISTIARENSKÝCH EXPERTOV SR

CzWA – ASOCIACE PRO VODU ČR

Oddelenie environmentálneho inžinierstva FCHPT STU Bratislava



Zborník 29. konferencie s medzinárodnou účasťou

KALY A ODPADY 2020



Mediálny partner konferencie



**Hotel Senec, Senec
19.-20. marec 2020**

ASOCIÁCIA ČISTIARENSKÝCH EXPERTOV SR

CzWA – ASOCIACE PRO VODU ČR

Oddelenie environmentálneho inžinierstva FCHPT STU Bratislava



Zborník 29. konferencie s medzinárodnou účasťou

KALY A ODPADY 2020

Hotel Senec, Senec

19. - 20. marec 2020

ZPRACOVÁNÍ KAPALNÉ FRAKCE FERMENTAČNÍHO ZBYTKU ZE ZEMĚDĚLSKÝCH BIOPLYNOVÝCH STANIC NITRIFIKACÍ A NÁSLEDNÝM TEPELNÝM ZAHUŠTĚNÍM – DOSAVIDNÍ VÝSLEDKY LABORATORNÍCH A POLOPROVOZNÍCH EXPERIMENTŮ

*Pavel Švehla, Pavel Michal, Liz Mabel Vargas Cáceres, František Humpál, Jan Blabolil,
Šimon Klimuškin, Pavel Tlustoš*

KAVR, FAPPZ, Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 129, Praha 6 - Suchbát

Úvod

V nedávné minulosti bylo v ČR vybudováno velké množství zemědělských bioplynových stanic (BPS), přičemž nakládání s fermentačním zbytkem (digestátem) vznikajícím jako vedlejší produkt provozu BPS v řadě případů nebylo při plánování stavby detailně promyšleno. V některých případech proto dochází k hromadění fermentačního zbytku a poměrně komplikovaně se hledají cesty k jeho racionálnímu využití. Fermentační zbytek je velmi heterogenní materiál, a proto je v řadě případů přímo v objektech BPS separován na pevnou frakci – separát a kapalnou frakci – fugát (Al Seadi et al., 2013). Fugát obsahuje relativně velké množství přístupných živin. Koncentrace N-amoniaku může dosahovat i několik g/l. Zároveň je v něm ve významném množství obsažen i fosfor, draslík a další živiny. To ho předurčuje k využití v rostlinné výrobě. Současnou běžnou praxí nakládání s fugátem je jeho relativně dlouhodobé skladování a následná aplikace na zemědělskou půdu. Tento způsob využití fugátu je však spojen s celou řadou problémů. Při skladování fugátu i při jeho aplikaci na půdu hrozí významné ztráty dusíku způsobené tékáním amoniaku do ovzduší (Perazzolo et al., 2017; Švehla et al., 2019). Tím dochází nejen ke kontaminaci životního prostředí, ale také ke ztrátě základní živiny. Přes relativně vysoký obsah živin fugát obsahuje velké množství „balastní“ vody, což zvyšuje nároky na objem skladovacích prostor i finanční nároky spojené s přepravou tohoto materiálu na zemědělskou půdu. V neposlední řadě tato skutečnost vede vzhledem k velké frekvenci pojezdů zemědělské techniky i k nežádoucímu zhutňování zemědělské půdy.

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 jsou fyzikálně-chemické metody vedoucí k získání amonného dusíku, popřípadě k současnému získávání amonného dusíku a fosforu – například stripování amoniaku, srážení struvitu či sorpce na biochar či jiné materiály (např. Münch and Barr, 2001; Song et al., 2011; Guštin and Marinšek-Logar, 2011; Kizito et al., 2015). Bylo potvrzeno, že významnou část živin obsažených ve fugátu je možno převést do biomasy zelených řas, kterou je možno dále využívat (např. Prajapati et al., 2014; Tale et al., 2014). Všechny uvedené postupy jsou ale více či méně selektivní, tedy umožňují využít pouze vybrané živiny a jejich efektivita je navíc zpravidla omezená. Fugát, který je zbaven základních živin, se ve většině případů stává těžko využitelným a v podstatě odpadním materiálem. Nezbyvá pak často jiné řešení než ho přímo v areálu bioplynové stanice nebo v objektu logisticky dostupné čistírny odpadních vod zpracovávat jako odpadní vodu. Čištění takové odpadní vody je přitom velice problematické, neboť obsahuje velké množství špatně sedimentujících nerozpuštěných látek. Extrémně vysoké bývají hodnoty CHSK při poměrně nízké hodnotě BSK, velká část organických látek obsažených ve fugátu je totiž v podstatě inertní vůči biologickému rozkladu. Poměrně vysoký může být i zbytkový obsah sloučenin dusíku a fosforu. Za těchto podmínek zůstává velká část cenných látek obsažených původně v surovém fugátu nevyužita.

Pokud chceme využít všechny látky obsažené v surovém fugátu včetně vody, přichází v úvahu v zásadě aplikace membránových procesů nebo tepelné zahušťování fugátu. Membránové procesy vedou k zahuštění chemických látek původně obsažených ve fugátu do koncentráту, permeát je relativně čistou vodou, jejíž vlastnosti závisí na použité membráně a na dalších podmínkách procesu (Al Seadi et al., 2013; Holloway et al., 2007). Přestože byly v posledních letech vyvinuty speciální varianty membránových procesů pro zpracování fermentačního zbytku, resp. fugátu, založené například na tzv. membránové destilaci (Khan and Nordberg, 2018, 2019), aplikace membránových procesů pro tak heterogenní materiál, kterým je fugát, stále velice technicky a ekonomicky složitým procesem. Tepelné zahušťování je po energetické stránce velice náročným procesem. Uvážíme-li však, že řada zemědělských BPS provozovaných v ČR nenachází dostatečné uplatnění pro teplo produkované

kogeneračními jednotkami, stává se variantou (alespoň ve srovnání s dalšími postupy připadajícími v úvahu pro zpracování fugátu) vcelku reálnou (Chiumenti et al., 2013; Vondra et al., 2016, 2018). Významným problémem však je těkavost amoniaku a z ní plynoucí tendence této formy dusíku přecházet při tepelném zahušťování do destilátu. Vysoký obsah N-amon v destilátu je nežádoucí z pohledu dalšího využití destilátu. Zároveň je převedením amoniaku do destilátu o živiny ochuzen tepelně zahuštěný fugát, jehož hodnota jako komplexního hnojiva je tím významně snížena. Intenzita přestupu amoniakálního dusíku do destilátu může být efektivně snížena okyselením fugátu přidávkou minerálních kyselin (Chiumenti et al., 2013). To však významně prodražuje proces zpracování fugátu a zároveň v konečném důsledku může po aplikaci fugátu v rostlinné výrobě podporovat okyselení půdy.

Alternativním postupem pro předúpravu fugátu před jeho tepelným zahuštěním je převedení amoniakálního dusíku na oxidované formy (N-NO_3^- , popřípadě N-NO_2^-) s využitím činnosti nitrifikačních organismů (Botheju et al., 2010; Svehla et al., 2017). Oxidované formy dusíku jsou (za předpokladu vyloučení intenzivnějšího průběhu denitrifikace) z pohledu úniku do atmosféry ve srovnání s N-amon stabilní formou dusíku. Navíc, v důsledku nitrifikace probíhající v prostředí fugátu dochází k poklesu pH, který může dramaticky snížit intenzitu těkání amoniaku i v případě, že významná část dusíku zůstane po zpracování fugátu v nitrifikačním reaktoru ve formě N-amon. Aplikace metody zpracování fugátu založené na nitrifikaci amoniakálního dusíku obsaženého v surovém fugátu a následném tepelném zahuštění nitrifikovaného fugátu využívajícím přebytečné teplo produkované v rámci provozu BPS může z výše nastíněných důvodů minimalizovat ztráty dusíku při manipulaci s fugátem. Prakticky všechny živiny obsažené v surovém fugátu by měly být zakonzentrovány do tepelně zahuštěného nitrifikovaného fugátu majícího charakter komplexního kapalného hnojiva. Předpokládá se, že destilát bude možno využít jako procesní vodu, například pro optimalizaci obsahu sušiny v substrátu vstupujícím do anaerobního reaktoru bioplynové stanice. Na rozdíl od většiny jiných metod připadajících v úvahu pro zpracování fugátu tato technologie neprodukuje odpadní vodu. Nitrifikaci je navíc možno za účelem minimalizace ztrát dusíku možno realizovat i bez následného tepelného zahuštění.

Cílem tohoto příspěvku je prezentovat dosavadní výsledky výzkumu v oblasti aplikace dvoustupňové úpravy fugátu spočívající v nitrifikaci a následném tepelném zahuštění. Shrnuty budou závěry plynoucí z laboratorních experimentů i z monitoringu funkce poloprovozního zařízení pro nitrifikaci fugátu instalovaného v objektu reálné bioplynové stanice.

Metodika

Veškeré experimenty probíhaly s fugátem odebraným v objektu zemědělské BPS zpracovávající kravský hnůj (cca 70 % vlhké hmoty), kukuřičnou siláž (20 %) a travní hmotu (cca 10 %) jako hlavní substráty pro výrobu bioplynu. Separace fermentačního zbytku na fugát a separát je v rámci této BPS zajištěna mechanickým šnekovým separátorem. Koncentrace N-amon v použitém fugátu dosahuje 2 – 6 g/l při sušině 3 – 8 % a celkové hodnotě CHSK 25 – 80 g/l. Analytické rozborů vzorků byly prováděny ve shodě s postupy uvedenými v práci Horáková et al. (2003).

Laboratorní simulace nitrifikace fugátu

Simulace procesu nitrifikace fugátu v laboratorních podmínkách probíhá s využitím laboratorních modelů biologického reaktoru, které byly vytvořeny z plexiskla. Pracovní objem reaktorů činil 5 l. Za reaktorem byla vždy zařazena dosazovací nádrž o objemu 1,0 l. K inokulaci systému nitrifikující biomasou byl využit vratný aktivovaný kal odebraný z regenerační zóny biologického stupně čištění odpadních vod v objektu městské čistírny odpadních vod. V okamžiku zahájení provozu reaktoru byl celý objem reaktoru naplněn aktivovaným kalem o koncentraci (NL) cca 10 g/l. Reaktory byly provozovány jako simulace aktivačního systému v režimu směšovací aktivace. Provzdušňování aktivační směsi bylo zajištěno akvaristickým vzduchovacím motorkem. Přečerpávání tekutin v rámci modelu bylo realizováno pomocí peristaltických čerpadel. Zatížení reaktorů dusíkem se v průběhu provozu reaktorů pohybovalo mezi 0,12 a 0,70 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. Tomu odpovídá hydraulická doba zdržení fugátu reaktoru v rozsahu 4 – 18 dnů.

Poloprovozní simulace nitrifikace fugátu

Poloprovozní ověření závěrů plynoucích z laboratorních testů probíhá v areálu zemědělské BPS sloužící jako zdroj fugátu pro laboratorní experimenty. V objektu této bioplynové stanice je provozována jednotka pro nitrifikaci fugátu, která se skládá z nitrifikačního reaktoru o pracovním objemu až 1 m^3 a z dosazovací nádrže o objemu 200 l. K inokulaci reaktoru nitrifikující biomasou byl stejně jako v případě laboratorních testů využit aktivovaný kal odebraný v regenerační zóně biologického stupně městské ČOV. Jednalo se však o jinou ČOV než v případě inokulace laboratorních reaktorů. Při zahájení provozu byl reaktor naplněn kalem do objemu 600 l.

K postupnému nárůstu pracovního objemu na 1000 l došlo v důsledku postupného přidávání zpracovávaného fugátu. Průtok zpracovávaného fugátu byl v okamžiku zahájení experimentů nastaven na 50 l za den při zatížení reaktoru dusíkem cca 0,15 kg/(m³·d), hodnota pH byla s využitím měřicího a regulačního systému GRYF XBP a dávkování roztoku NaOH nastavena na 6,0 ± 0,1, koncentrace kyslíku přesahovala 4 mg/l. Reaktor byl po technologické stránce provozován analogicky jako laboratorní modely, přičemž pro transport tekutin v rámci modelu byla využita peristaltická čerpadla. Vzduch zajišťující aerobní podmínky v reaktoru byl do systému vhnán pomocí membránového dmychadla Secoh JDK-S-200. Fugát vstupující do poloprovozního reaktoru byl v pravidelných intervalech odebírán přímo ze separátoru fermentačního zbytku provozovaného v rámci bioplynové stanice a před vstupem do reaktoru byl uchovávan v IBC nádrži o objemu 1 m³. Stejná nádrž byla použita i pro akumulaci fugátu zpracovaného v nitrifikačním reaktoru. Do této nádrže byl odtok ze systému odváděn z dosazovací nádrže.

Laboratorní simulace tepelného zahušťování fugátu

Laboratorní simulace tepelného zahušťování probíhala se vzorky fugátu, který byl zpracován v laboratorních modelech nitrifikačního reaktoru popsanych výše. Experimenty byly provedeny ve třech sériích. Vzorky fugátu o objemu 200 ml byly v rámci jednotlivých sérií zahuštěny na 50 % původního objemu (série 1), 40 % původního objemu (série 2), resp. 33 % původního objemu (série 3). Zbývajících 50, 60, resp. 67 % původního objemu fugátu přešlo do destilátu. 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 95 °C.

Kvantifikace ztrát dusíku při skladování fugátu

Laboratorní experimenty zaměřené na kvantifikaci ztrát dusíku při skladování fugátu byly realizovány v nádobách s pracovním objemem 750 ml. Testy byly provedeny se surovým fugátem, nitrifikovaným fugátem a fugátem zpracovaným v soustavě nitrifikace – tepelné zahuštění. S cílem kvantifikace ztrát dusíku třekáním amoniaku při skladování surového fugátu byly čtyři skleněné kádinky označené S1-S4 naplněny surovým fugátem. Další čtyři označené N1-N4 byly naplněny nitrifikovaným fugátem získaným v laboratorních modelech popsanych výše a sloužily ke kvantifikaci ztrát dusíku způsobených při skladování nitrifikovaného fugátu procesem denitrifikace. V každé variantě byly simulovány různé podmínky skladování, přičemž teplota ve variantách S1, S2, N1 a N2 odpovídala laboratorní teplotě (25 ± 2 °C). Varianty S3, S4, N3 a N4 byly skladovány v termostátované skříni při teplotě 10,0 ± 1,0 °C. Fugát ve variantách S2, S4 a N2 a N4 byl kontinuálně promícháván rychlostí 100 otáček za minutu. Popsané experimenty byly prováděny po dobu 100 dnů (S1-S4, N3 a N4), u variant N1 a N2 a byla doba trvání testů vzhledem k průběhu experimentů prodloužena na 250 dní. Ztráta dusíku v % byla pro jednotlivé varianty vypočtena porovnáním koncentrace N_{anorg} na začátku a na konci experimentu. Vzhledem k tomu, že v případě nitrifikovaného fugátu byly změny v koncentraci N_{anorg} na úrovni analytické chyby stanovení, bylo k určení ztráty dusíku v těchto případech použito navíc ještě porovnání počátečních a konečných koncentrací N_{anorg} vypočtených z lineární regrese závislosti měřené koncentrace na době experimentu.

Výsledky a diskuse

Závěry plynoucí z laboratorních testů zaměřených na nitrifikaci fugátu

Výsledky laboratorních testů zaměřených na nitrifikaci fugátu byly již presentovány v rámci starších publikací (např. Švehla et al., 2016; Švehla et al., 2017; Michal et al., 2018). Proto se zaměřujeme pouze na shrnutí závěrů z nich plynoucích. Bylo zjištěno, že za předpokladu důsledné kontroly a regulace podmínek v nitrifikačním reaktoru je možno úspěšně realizovat nitrifikační proces i v extrémních podmínkách panujících v prostředí fugátu. Na rozdíl od inovativních biologických metod aplikovaných v poslední době pro čištění odpadních vod specifického složení, které jsou založeny na procesech ANAMMOX či zkrácené nitrifikace (např. Drtil a Imreová, 2016; Švehla et al., 2018), je vzhledem k toxicitě dusitanů (Court, et al., 1962) žádoucí udržet v systému maximální aktivitu nitrifikačních (AOB – ammonia oxidising bacteria) i nitratačních (NOB – nitrite oxidising bacteria) organismů. Vzhledem k opravdu extrémním podmínkám panujícím ve fugátu (vysoké koncentrace N-amon, vysoké hodnoty CHSK, poměrně vysoká hodnota pH, významný obsah různých v podstatě inertních nerozpuštěných látek atd.) je však toto poměrně velkou výzvou. Paradoxně se dostáváme do situace, že k hromadění dusitanů tak žádanému a často velice komplikovaně dosažitelnému při aplikaci uvedených moderních biologických postupů odstraňování dusíku z odpadních vod dochází při práci s fugátem naprosto samovolně. Jak již bylo uvedeno výše, to je však při zpracování fugátu naprosto nežádoucí a je třeba hledat vhodnou strategii pro zamezení tohoto jevu.

V rámci dlhodobých pokusů bylo zjištěno, že reaktor pro nitrifikaci fugátu je možno úspěšně zaočkovat aktivovaným kalem odebraným v biologickém stupni čištění odpadních vod, přičemž se osvědčila strategie založená na minimalizaci obsahu N-amon a N-NO_2^- v reaktoru v okamžiku zahájení provozu reaktoru. Regulací pH je za těchto podmínek možno poměrně snadno stabilizovat proces a zamezit výkyvům v koncentraci FA (free ammonia, volný amoniak) a FNA (free nitrous acid, volná kyselina dusitá) a tak podpořit činnost AOB i NOB bez intenzivnější akumulace N-NO_2^- v průběhu nitrifikace. Testy potvrdily, že při překročení inhibičních limitů koncentrace FA a FNA pro aktivitu NOB uváděných v literatuře (např. Anthonisen et al., 1976) může docházet v reaktoru k masivní akumulaci dusitanového dusíku. Zatímco inhibice působením FA se v daných podmínkách zpravidla jevila jako přechodná, působení FNA mělo výrazně dlouhodobější charakter. Prakticky úplné konverze N-amon (více než 95 %) bylo dosaženo i při zatížení reaktoru okolo $0,7 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. Zároveň bylo zjištěno, že postupnou úpravou podmínek v nitrifikačním reaktoru je možno vyselektovat kulturu schopnou vysoké aktivity i při hodnotě pH 4,5, přestože se v literatuře uvádí, že hodnota pH pod 6,0 – 6,5 může nitrifikační proces inhibovat (Pitter, 1999). V rámci dlouhodobého výzkumu bylo prokázáno, že nitrifikace s N-NO_3^- jakožto dominantním konečným produktem může efektivně probíhat i v extrémních podmínkách panujících ve fugátu. Zastoupení toxických dusitanů je možno minimalizovat racionálním přístupem k řízení provozu nitrifikačního reaktoru, který umožňuje i maximalizaci účinnosti konverze N-amon.

Dosavadní výsledky simulace nitrifikace fugátu v poloprovozních podmínkách

Průběh zapracování nitrifikačního procesu v reaktoru, který je součástí poloprovozní jednotky pro zpracování fugátu, zatím v zásadě potvrzuje závěry, ke kterým vedl provoz laboratorních reaktorů. I v tomto případě se ukázalo, že zásadní roli pro aktivitu nitrifikačních organismů hraje aktuální koncentrace FA a zejména FNA, resp. koncentrace N-amon a N-NO_2^- s přihlédnutím k aktuální hodnotě pH v systému. Velice významný je také vliv zatížení reaktoru dusíkem.

Průběh nitrifikace v prvních dnech provozu reaktoru

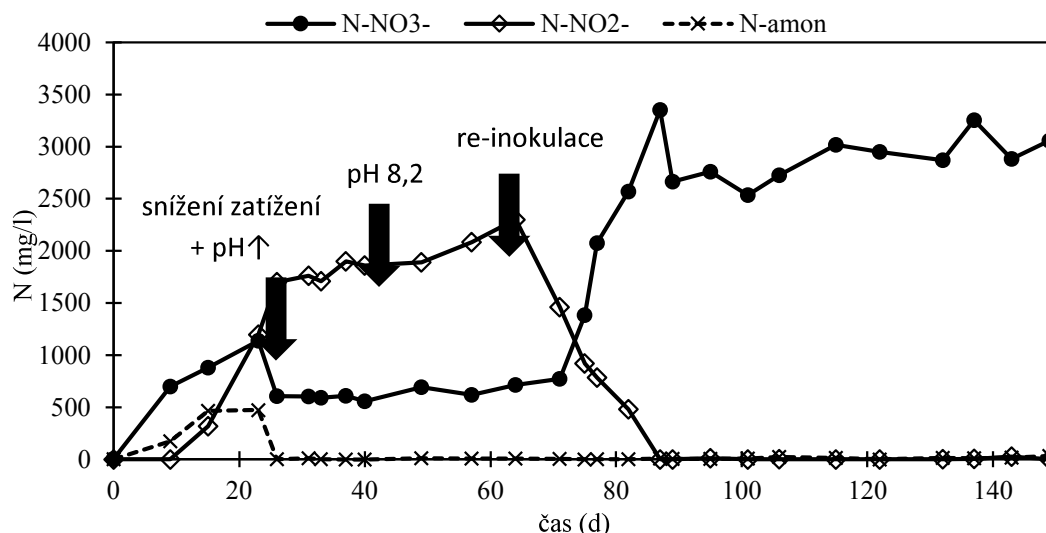
Vývoj koncentrace základních forem dusíku v odtoku z reaktoru je zachycen na obrázku 1, koncentrace FA a FNA je zaznamenána na obrázku 2. Od zahájení provozu docházelo k postupnému nárůstu koncentrace N-NO_3^- jakožto preferovaného finálního produktu nitrifikace. Současně ale rostla v odtoku i koncentrace N-amon. Ta dosahovala po devíti dnech 170 mg/l při koncentraci FA $0,27 \text{ mg/l}$, po 15 dnech dokonce 470 mg/l (koncentrace FA činila $1,52 \text{ mg/l}$). Koncentrace N-NO_2^- dosahovala 9. dne 13 mg/l při koncentraci FNA $0,05 \text{ mg/l}$. Poté začala koncentrace N-NO_2^- významně narůstat, přičemž 15. dne dosáhla již 320 mg/l při koncentraci FNA $0,59 \text{ mg/l}$. 23. den stoupla koncentrace N-NO_2^- dokonce na 1200 mg/l při koncentraci FNA $4,32 \text{ mg/l}$. V této fázi začala v odtoku z reaktoru v důsledku hromadění dusitanů dokonce klesat koncentrace N-NO_3^- .

Hromadění N-amon v reaktoru v prvních dnech jeho provozu naznačuje, že AOB nebyly schopny beze zbytku odstraňovat ze systému svůj substrát. To mohlo být v daných podmínkách způsobeno tím, že zatížení reaktoru dusíkem ($0,15 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$) bylo příliš vysoké. Důvodem ale mohla být i skutečnost, že hodnota pH dosahující v prvních dnech při nastavené hodnotě $6,0 \pm 0,1$ reálně $6,3 - 6,6$ byla pro neadaptované mikroorganismy AOB příliš nízká (Pitter, 1999). V každém případě hromadění N-amon v reaktoru způsobilo i při relativně nízké hodnotě pH překročení inhibičního limitu FA vůči NOB, který činí $0,1 - 1,0 \text{ mg/l}$ (Anthonisen et al., 1976), viz obrázek 2. To bylo patrné ve spojitosti s poměrně vysokým zatížením reaktoru dusíkem prvotním důvodem hromadění N-NO_2^- od 15. dne. Nárůst koncentrace N-NO_2^- pak inhibiční tlak vůči NOB dramaticky zvýšil, neboť byl silně překročen inhibiční limit FNA dosahující $0,2 - 2,8 \text{ mg/l}$ (Anthonisen et al., 1976). Tento sled událostí patrně vyvolal v podstatě úplné zastavení aktivity NOB.

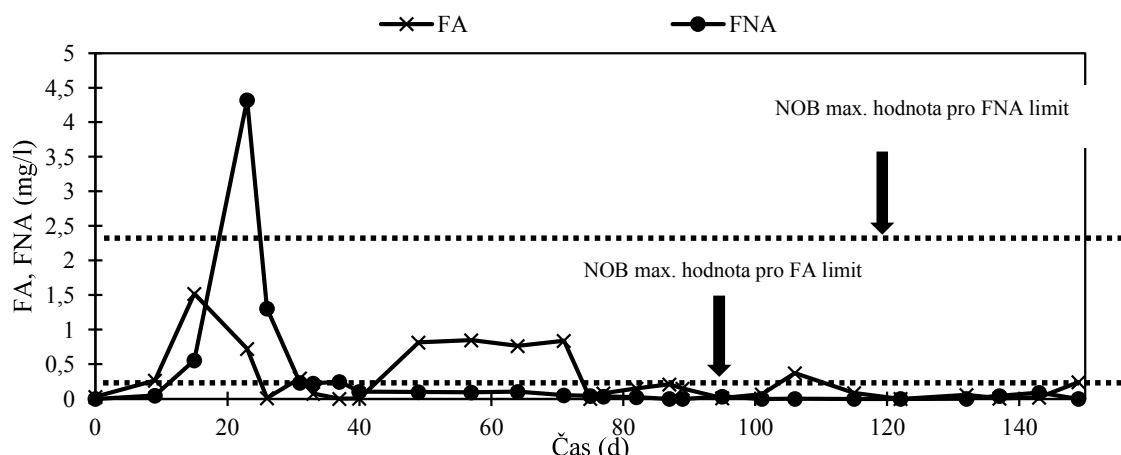
Strategie pro obnovení aktivity NOB po masivním nahromadění dusitanů v reaktoru

23. den se přikročilo ke snížení průtoku fugátu na $\frac{1}{4}$ a tím i k adekvátnímu snížení zatížení reaktoru. Zároveň byla nastavená hodnota pH změněna z $6,0 \pm 0,1$ na $7,0 \pm 0,1$ za účelem přiblížit se optimálním podmínkám pro AOB a NOB (Pitter, 1999) a za účelem snížení inhibičního vlivu FNA. Následkem tohoto zásahu došlo k minimalizaci koncentrace N-amon v reaktoru. Ta již v dalším období nepřesahovala 10 mg/l . Aktivita AOB byla tedy za daných podmínek dostatečná pro zpracování prakticky veškerého N-amon a inhibiční vliv FA byl tedy prakticky potlačen. Ke zvýšení jejího významu došlo v souvislosti s nárůstem hodnoty pH mezi dny 49 a 71. Aktivita NOB byla v každém případě stále prakticky nulová, koncentrace N-NO_2^- neklesala, naopak mírně rostla. Maxima (2300 mg/l) dosáhla 64. den experimentu. Za účelem dalšího snížení vlivu FNA byla požadovaná hodnota pH dále zvyšována, přičemž 37. den byla nastavena na 8,2. Přestože koncentrace FA ani FNA v této fázi provozu reaktoru nepřesahovaly dramaticky inhibiční hodnoty (obr. 2), aktivita NOB nebyla obnovena. Proto byl 57. dne provozu reaktor re-inokulován 50 l aktivovaného kalu z regenerační zóny městské ČOV. Tento zásah nevedl k okamžité změně v zastoupení jednotlivých forem dusíku, koncentrace N-NO_2^- byla 64. den dokonce

nejvyšší za celou dobu experimentu (viz výše). Nicméně, byl patrně hlavním důvodem pozvolného poklesu koncentrace N-NO_2^- pozorovaného od 71. dne. Od 82. dne provozu reaktoru již byla koncentrace N-NO_2^- prakticky nulová. Pokles koncentrace N-NO_2^- umožnil v období mezi 77. a 89. dnem postupné snížení nastavené hodnoty pH z 8,2 až na hodnotu 7,0.



Obrázek 1: Vývoj koncentrace jednotlivých forem dusíku v nitrifikačním reaktoru poloprovozní jednotky



Obrázek 2: Koncentrace toxických forem dusíku v nitrifikačním reaktoru poloprovozní jednotky a jejich srovnání s inhibičními limity dle Anthonisen et al., (1976).

Je tedy zřejmé, že při zapracování nitrifikačního reaktoru je zapotřebí vyvarovat se byť i jen přechodného nahromadění FA a zejména FNA v systému. K tomu může v závislosti na aktuální hodnotě pH a na teplotě vést zejména přetížení systému, při kterém nejsou dostatečně rychle odstraňovány substráty pro AOB a NOB, tedy N-amon , resp. N-NO_2^- . K hromadění N-amon či N-NO_2^- v reaktoru mohou samozřejmě vést i různé další vlivy inhibující aktivitu AOB, resp. NOB (nedostatečný přísun kyslíku, extrémní hodnoty pH, přítomnost toxických látek atd.). V každém případě se jeví jako nezbytné při zapracování nitrifikačního reaktoru pro zpracování fúgátu sledovat ve velice krátkých intervalech aktuální koncentrace N-amon a N-NO_2^- a při jejich nárůstu do řádu desítek mg/l ihned činit opatření spočívající v regulaci zatížení reaktoru dusíkem a dalších parametrů procesu. Přestože byly parametry reaktoru při jeho zapracování pečlivě nastaveny na základě výsledků laboratorních experimentů, je potřeba počítat s proměnlivostí chování reaktoru při zahájení jeho provozu v závislosti na vlastnostech použitého inokula a v závislosti na dalších místních podmínkách. V každém případě, provoz reaktoru po 87. dnu dokazuje, že nitrifikační proces v prostředí fúgátu může být za předpokladu minimalizace inhibičního působení FA a FNA velice stabilní s N-NO_3^- jako dominantní formou dusíku v odtoku. Za těchto podmínek bylo možno postupně parametry procesu upravovat k hodnotám nastaveným v počátku.

Nitrifikace fugátu v poloprovozních podmínkách – směry navazujícího výzkumu

Další provoz nitrifikačního reaktoru bude zaměřen na maximalizaci jeho výkonu. Velká pozornost bude v tomto směru věnována kvantifikaci množství kyslíku, které je v závislosti na zatížení reaktoru potřeba do systému dodat. Jako velice reálná se jeví možnost, že právě limitované množství kyslíku, které je do systému možno za únosných technických a ekonomických podmínek dodat, bude celkovou výkonnost systému limitovat více než maximální dosažitelná aktivita mikroorganismů. Bude také testována možnost zvýšit výkon reaktoru kultivací nitrifikačních mikroorganismů na vhodném nosiči biofilmu, která by umožnila provozovat systém bez recirkulace biomasy, tedy bez dosazovací nádrže. I v poloprovozních podmínkách se počítá se snahou o kultivaci nitrifikační kultury odolné vůči extrémně nízké hodnotě pH v nitrifikačním reaktoru, což je žádoucí z hlediska minimalizace spotřeby činidla pro regulaci pH i pohledu ztrát dusíku při vyšším obsahu N-amon v odtoku z reaktoru.

Výsledky laboratorních experimentů zaměřených na tepelné zahušťování nitrifikovaného fugátu

Koncentrace celkového dusíku v tepelně zahuštěném nitrifikovaném fugátu dosahovala v závislosti na podmínkách procesu až 17,9 g/l (tabulka 1). V destilátu přitom její hodnoty nepřesahovaly 5 mg/l (tabulka 2). Poměrně nízká byla i hodnota CHSK kvantifikující organické látky obsažené v destilátu. Bylo tedy potvrzeno, že prakticky veškerý dusík zůstává po tepelném zahuštění v zahuštěném nitrifikovaném fugátu. Tím bylo jednoznačně prokázáno, že dvoustupňová úprava fugátu spočívající v biologické nitrifikaci a následném tepelném zahuštění nitrifikovaného fugátu vede kromě vzniku materiálu bohatého na živiny zároveň také k produkci relativně čisté vody využitelné například k ředění substrátů používaných k výrobě bioplynu v anaerobním reaktoru bioplynové stanice.

Tabulka 1: Základní charakteristiky zahuštěného nitrifikovaného fugátu získaného v rámci jednotlivých sérií

Parametr (jednotka)	Série 1	Série 2	Série 3
pH (-)	6,4 ± 0,05	5,8 ± 0,1	5,8 ± 0,1
VL (g/l)	97,2 ± 5,25	120,3 ± 6,31	143,5 ± 8,1
N-NO ₃ ⁻ (mg/l)	11500 ± 86	14590 ± 285	16850 ± 569
N-NO ₂ ⁻ (mg/l)	2,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,6 ± 0,6
N-amon (mg/l)	15,4 ± 2,6	14,0 ± 1,5	14,2 ± 3,8
N _{tot} (g/l)	12,0 ± 0,10	15,4 ± 0,31	17,9 ± 0,62

Tabulka 2: Základní charakteristiky destilátu získaného v rámci jednotlivých sérií

Parametr (jednotka)	Série 1	Série 2	Série 3
pH (-)	8,3 ± 0,10	8,0 ± 0,1	7,9 ± 0,1
EC (mS/m)	0,03 ± 0,007	0,02 ± 0,002	0,01 ± 0,003
N-NO ₃ ⁻ (mg/l)	1,1 ± 0,3	1,9 ± 0,4	1,2 ± 0,6
N-NO ₂ ⁻ (mg/l)	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,02	0,06 ± 0,03
TAN (mg/l)	3,1 ± 0,5	3,0 ± 0,6	4,0 ± 1,3
N _{tot} (mg/l)	4,2 ± 0,2	4,9 ± 1,0	5,3 ± 0,7
CHSK (mg/l)	180 ± 4	110 ± 3	100 ± 3

Přes velice nízké koncentrace celkového dusíku v destilátu je však potřeba upozornit na skutečnost, že v jednotlivých sériích přešlo 17 – 36 % N-amon původně obsaženého v nitrifikovaném fugátu do destilátu. Z toho plyne riziko významnějšího transferu dusíku v případě nižší účinnosti nitrifikačního stupně, než tomu bylo v rámci provedených testů (N-amon představoval pouze cca 0,2 % z celkového dusíku obsaženého v nitrifikovaném fugátu před jeho zahuštěním).

Kvantifikace ztrát dusíku při skladování nitrifikovaného fugátu a jejich porovnání se situací při skladování surového fugátu

Souhrn výsledků testů zaměřených na kvantifikaci ztrát dusíku při skladování fugátu je k dispozici v tabulce 3. Bylo zjištěno, že při skladování surového fugátu za daných podmínek může v důsledku tékání amoniaku již po 100 dnech dojít ke ztrátě až 96 % dusíku, přičemž jedním z faktorů, které zvyšují riziko ztrát dusíku, je míchání skladovaného fugátu (viz tabulka 3). K tomu může v reálných podmínkách vést například intenzivnější proudění vzduchu nad hladinou volně uloženého fugátu. Oproti tomu, při skladování nitrifikovaného fugátu nepřesahovaly ztráty dusíku 6 %, přestože doba skladování byla prodloužena na 250 dnů a to ani v případě promíchávání objemu skladovaného nitrifikovaného fugátu.

Tabulka 3: Ztráty dusíku v průběhu skladování surového a nitrifikovaného fugátu a zastoupení jednotlivých forem dusíku v N_{anorg} .

varianta	ztráta N_{anorg} (%)	ztráta N_{anorg} (vypočteno z lineární regrese, %)	N-amon (% N_{anorg})	N- NO_3^- (% N_{anorg})	N- NO_2^- (% N_{anorg})
S1	86,83	-	99,95	0,00	0,05
S2	91,03	-	99,95	0,00	0,05
S3	87,41	-	99,94	0,00	0,06
S4	96,18	-	99,89	0,00	0,11
N1*	5,57/5,06	3,62/4,62	0,50/0,35	99,38/99,56	0,12/0,09
N2*	7,22/0,13	4,79/3,18	0,16/0,12	99,81/99,86	0,03/0,02
N3	7,02	5,80	0,37	99,59	0,04
N4	3,05	3,67	0,17	99,82	0,01

*První hodnota kvantifikuje ztrátu za 100 dnů; druhá za 250 dnů

Experimenty zaměřené na ztráty dusíku při dlouhodobém skladování tepelně zahuštěného nitrifikovaného fugátu dosud nebyly ukončeny, nicméně z jejich dosavadního průběhu je zřejmé, že po 250 dnech by neměly přesáhnout 15 %.

Závěry

V případě snahy o řešení problémů spojených s velkou produkcí fermentačního zbytku v objektech zemědělských bioplynových stanic neexistuje podle názoru autorů tohoto příspěvku „jednoduché a levné“ řešení. Všechny dosud realizované, resp. známé, metody vedoucí k racionálnějšímu využití fermentačního zbytku a k minimalizaci negativních dopadů manipulace s ním na stav životního prostředí jsou poměrně složité, nákladné a v řadě případů je navíc jejich přínos k ochraně životního prostředí sporný. Postup prezentovaný v rámci tohoto příspěvku se proto přes potenciální technické problémy a nemalou ekonomickou náročnost výstavby a provozu testované technologie jeví jako relativně perspektivní přinejmenším z pohledu smysluplnosti jeho dalšího zkoumání a vylepšování.

Výše popsané experimenty, resp. jejich výsledky, jednoznačně prokazují, že postup zpracování fugátu založený na nitrifikaci N-amon obsaženého ve fugátu a následném tepelném zahuštění nitrifikovaného fugátu může vyřešit v podstatě všechny problémy spojené s nakládáním s fermentačním zbytkem. Ztráty dusíku při dlouhodobém skladování nitrifikovaného fugátu jsou v podstatě na úrovni analytické chyby stanovení sloučenin dusíku ve vzorcích, přičemž ani po tepelném zahuštění nitrifikovaného fugátu nedochází k dramatickému nárůstu těchto ztrát. V podstatě všechny živiny obsažené v původním fugátu zůstávají v tepelně zahuštěném nitrifikovaném fugátu, přičemž destilát obsahuje množství sloučenin dusíku i organických látek přinejmenším srovnatelné s obsahem těchto látek v permeátu získaném v rámci pokročilých membránových postupů aplikovaných pro zpracování fugátu, resp. fermentačního zbytku. Význam může mít i samostatná aplikace dílčích testovaných procesů (samostatné nitrifikace či samostatné tepelné zahuštění fugátu).

Nejvýznamnějším úkolem pro navazující výzkum v poloprovozním měřítku je detailní zhodnocení ekonomiky provozu zařízení pro nitrifikaci a následné tepelné zahuštění fugátu v závislosti na místních podmínkách konkrétní BPS. Zásadní bude energetická náročnost nitrifikačního procesu související s velice vysokou spotřebou kyslíku při realizaci aerobních procesů v extrémním prostředí fugátu. Proto bude cílem dále zvyšovat výkonnost nitrifikačního reaktoru při akceptovatelných nárocích na dodávku kyslíku. Studována bude životnost aeračních elementů v agresivním prostředí fugátu. Důležitá bude také bilance tepla využitelného k tepelnému zahušťování fugátu, popřípadě k vyhřívání nitrifikačního reaktoru v zimním období. Řešit bude potřeba potenciální technické problémy spojené s procesem tepelného zahušťování (zanášení použité aparatury, čerpatelnost zahuštěného fugátu atd.).

Poděkování

Příspěvek byl vypracován v rámci řešení projektu podporovaného MZe ČR v rámci NAZV, registrační číslo projektu QK1710176. Autoři děkují poskytovateli dotace za finanční podporu výzkumu.

Literatura

Al Seadi, T., Drog, B., Fuchs, W., Rutz, D., Janssen, R., 2013. Biogas digestate quality and utilization, in: Wellinger A., Murphy, J., Baxter, D. (Eds.), The biogas handbook - Science, Production and Applications. Woodhead Publishing, pp. 267-301.

- 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. Con. F.* 48 (5), 835-852.
- Botheju, D., Svalheim, Ø., Bakke, R., 2010. Digestate nitrification for nutrient recovery. *Open Waste Manag.* 3, 1-12.
- Chiumenti, A., da Borso, F., Chiumenti, R., Teri, F., Segantin, P., 2013. Treatment of digestate from a co-digestion biogas plant by means of vacuum evaporation: Tests for process optimization and environmental sustainability. *Waste Manage.* 33(6), 1339-1344.
- Court, M.N., Stephens, R.C., Wais, J.S., 1962. Nitrite toxicity arising from the use of urea as a fertilizer. *Nature* 194, 1263-1265.
- Drtil, M., Imreová, Z. (2016). Odstraňovanie vysokých koncentrácií dusíka skrátenou nitrifikáciou z kalových vôd – výhody aj riziká. Sborník z konferencie Kaly a odpady 2016. Hotel Senec, Senec, 17. – 18. 3. 2016. 87-94.
- Guštin, S., Marinšek-Logar, R., 2011. Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent. *Process Saf. Environ. Prot.* 89 (1), 61-66.
- Holloway, R.W., Childress, A.E., Dennett, K.E., Cath, T.Y., 2007. Forward osmosis for concentration of anaerobic digester centrate. *Water Res.* 41, 4005-4014.
- Horáková M., et al.: Analytika vody. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze (2003).
- Khan, E.U., Nordberg, A., 2018. Membrane distillation process for concentration of nutrients and water recovery from digestate reject water. *Sep. Purif. Technol.* 206, 90-98.
- Khan, E. U., Nordberg, A., 2019. Thermal integration of membrane distillation in an anaerobic digestion biogas plant – A techno-economic assessment. *Applied Energy.* 239, 1163-1174.
- Kizito, S., Wu, S., Kirui, W.K., Lei, M., Lu, Q., Baha, H., Donga, R., 2015. Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry. *Sci. Total Environ.* 505, 102-112.
- Míchal, P., Švehla, P., Vargas, C. M. L., Tlustoš, P. (2018). Dvoustupňová úprava kapalných frakcí fermentačního zbytku spočívající v jeho nitrifikaci a následném tepelném zahuštění. Sborník konference Odpadové Vody 2018, Štrbské Pleso, Slovensko, 17. – 19. 10. 2018, s. 178-183, ISBN 978-80-973196-0-1.
- Münch, E.V., Barr, K., 2001. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water Res.* 35 (1), 151- 159.
- Perazzolo, F., Mattachini, G., Riva, E., Provolo, G., 2017. Nutrient losses during winter and summer storage of separated and unseparated digested cattle slurry. *J. Environ. Qual.* 46(4), 879-888.
- Pitter P. (1999): Hydrochemie. Vydavatelství VŠCHT v Praze.
- Song, Y.-H., Qiu, G.-L., Yuan, P., Cui, X.-Y., Peng, J.-F., Zeng, P., Duan, L., Xiang, L.-C., Qian, F., 2011. Nutrients removal and recovery from anaerobically digested swine wastewater by struvite crystallization without chemical additions. *J. Hazard. Mater.* 190, 140-149.
- Švehla, P., Radechovská H., Míchal, P., Páček, L., Tlustoš, P., 2016. Řízení procesu nitrifikace kapalných frakcí fermentačního zbytku s ohledem na další postup zpracování tohoto materiálu. Sborník z konference Kaly a odpady 2016. Hotel Senec, Senec, 17. – 18. 3. 2016. 95-102.
- Svehla, P., Radechovska, H., Páček, L., Míchal, P., Hanc, A., Tlustos, P., 2017. Nitrification in a completely stirred tank reactor treating the liquid phase of digestate: The way towards rational use of nitrogen. *Waste Manage.* 64, 96-106.
- Švehla, P., Vodička, O., Kouba, V., Jeníček, P., Míchal, P., Došková, E., Shtukaturova, A., Bartáček, J. (2018). Zpracování externích odpadních vod s vysokým obsahem dusíku za využití procesu anammox či jiných inovativních biologických postupů. Sborník z konference Odpadové Vody 2018, Štrbské Pleso, Slovensko, 17. – 19. 10. 2018, s. 313-318, ISBN 978-80-973196-0-1.
- Svehla, P., Vargas, L.M.V, Míchal, P., Tlustos, P., 2019. Nitrification of the liquid phase of digestate can help with the reduction of nitrogen losses. *Environ. Technol. Inno.* doi: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100514>.
- Prajapati, S.K., Kumar, P., Malik, A., Vijay, V.K., 2014. Bioconversion of algae to methane and subsequent utilization of digestate for algae cultivation: A closed loop bioenergy generation proces. *Bioresource Technol.* 158, 174-80.
- Tale, M., Ghosh, S., Kapadnis, B., Kale, S., 2014. Isolation and characterization of microalgae for biodiesel production from Nisargruna biogas plant effluent. *Bioresource Technol.* 169, 328-335.
- Vondra, M., Masa, V., Bobak, P., 2016. The potential for digestate thickening in biogas plants and evaluation of possible evaporation methods. *Chem. Eng. Trans.* 52, 787-792.
- Vondra, M., Masa, V., Bobak, P., 2018. The energy performance of vacuum evaporators for liquid digestate treatment in biogas plants. *Energy.* 146, 141-155.