



vodní hospodářství®

www.vodnihospodarstvi.cz

ročník 71

4
2021

VÝROBCE ZAŘÍZENÍ PRO ČISTĚNÍ ODPADNÍCH VOD
SI PŘIPOMÍNÁ JIŽ 30 LET OD VZNIKU SVÉ ZNAČKY

1990 - 2020

Fontana®



fontanar@fontanar.cz
www.fontanar.cz

INFORMACE O FIRMĚ FONTANA A NAJDETE UVNITŘ ČASOPISU

V květnu měla proběhnout výstava VODOVODY-KANALIZACE. S ohledem na současnou situaci byla zrušena. Zájemcům o představení se odborné veřejnosti nabízíme inzerát v květnovém Vodním hospodářství se slevou 10 až 25 %. Informace: stransky@vodnihospodarstvi.cz, 603 431 597

PŘÍLOHA
KRAJINNÝ
INŽENÝR

Zpracování fugátu nitrifikací a následným tepelným zahuštěním jako cesta vedoucí k lepšímu využití fermentačního zbytku produkovaného v rámci provozu zemědělských bioplynových stanic

Pavel Švehla, Pavel Míchal, Andrea Benáková, Liz Mabel Vargas Cáceres, Jan Procházka, Tomáš Rosenberg, František Humpál, Jan Blabolil, Šimon Klimuškin, Pavel Tlustoš

Abstrakt

Nakládání s fermentačním zbytkem vznikajícím při provozu zemědělských bioplynových stanic představuje významný problém. Zvláště problematické je hledání cest k racionálnímu využití kapalné frakce fermentačního zbytku, tzv. fugátu. Při manipulaci s ním dochází k ohrožování životního prostředí a zároveň ke snížení efektivity recyklace živin v zemědělských systémech. Na pracovišti KAVR ČZU byla vyvinuta metoda zpracování fugátu postupem nitrifikace a následného tepelného zahuštění nitrifikovaného fugátu. Aplikovatelnost této metody v praxi je dlouhodobě testována. Příspěvek shrnuje dosavadní poznatky v této oblasti.

Klíčová slova

zemědělské bioplynové stanice – fermentační zbytek – fugát – nitrifikace – tepelné zahušťování

Úvod

V nedávné minulosti bylo v ČR vybudováno velké množství zemědělských bioplynových stanic (BPS), přičemž nakládání s fermentačním zbytkem (digestátem), vznikajícím jako vedlejší kapalný 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 [1].

Fugát obsahuje relativně velké množství přístupných živin. Koncentrace N-amon může dosahovat i několik g/l. Zároveň je v něm ve významném množství obsažen i draslík, fosfor 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 těkáním amoniaku do ovzduší [2, 3]. 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 [4, 5, 6, 7]. Bylo potvrzeno, že významnou část živin obsažených ve fugátu je možno převést do biomasy zelených řas, kterou je možno dále využívat [8, 9]. 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 [1, 10]. Přestože byly v posledních letech vyvinuty speciální varianty membránových procesů pro zpracování fermentačního zbytku, resp. fugátu, založené například na tzv. membránové destilaci [11, 12], aplikace membránových procesů pro tak heterogenní materiál, kterým je fugát, je stále velice technicky a ekonomicky složitým procesem.

Tepelné zahušťování je po energetické stránce velice náročným procesem. Uvážíme-li však, že řada zemědělských bioplynových stanic 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 [13, 14, 15]. 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 [13]. 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 [16, 17]. 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 přebytkové 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 zakoncentrovány 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 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 jsou závěry plynoucí z laboratorních experimentů i z monitoringu funkce poloprodučního 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. [18].

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 aktivního systému v režimu směšovací aktivace [19]. Pro vzdušňování aktivaci směsi bylo zajištěno akvaristickým vzduchovacím motorkem. Přecherpávání tekutin v rámci modelu bylo realizováno pomocí peristaltických čerpadel. Zatížení reaktorů dusíkem se v průběhu provozu reaktorů pohybovalo mezi 0,12 a 0,80 kg/(m³·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 m³ a z dosazovací nádrže o objemu 200 l. K inokulaci reaktoru nitrifikující biomasou byl stejně jako v případě laboratorních testů využit aktivovaný kal odebraný z regenerační zóny 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 vháněn pomocí membránového dmychadla Secoh JDK-S-500. 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. Nitrifikační reaktor poloprovozní jednotky je zachycen na obr. 1.

Detekce nitrifikačních organismů ve vzorcích biomasy z laboratorních modelů nitrifikačního reaktoru a z poloprovozní jednotky

Za účelem lepšího pochopení průběhu procesu v použitých biologických systémech byly provedeny mikrobiologické rozborů zaměřené na identifikaci nitrifikačních organismů. Nitrifikační bakterie byly detekovány pomocí fluorescenční *in situ* hybridizace (FISH) podle práce Nielsena et al. [20]. Pro detekci amoniak oxidujících bakterií (Ammonia Oxidising Bacteria, AOB) byla využita směs sond NSO190 a NSO1225 specifická pro betaproteobakterie oxidující amoniak (β-AOB), dále sonda Cluster6a192 specifická pro *Nitrosomonas oligotropha*, sonda NSE1472 specifická pro druhy *Nitrosomonas europaea*, *Nitrosomonas halophila*, *Nitrosomonas eutropha*, sonda NEU specifická pro většinu halofilních a halotolerantních *Nitrosomonas* spp., sonda NSMR76 specifická pro *Nitrosomonas marina*, sonda Nmv specifická pro *Nitrosococcus mobilis* a sonda Nsv443 specifická pro rod *Nitrospira*. Pro dusitany-oxidující bakterie (Nitrite Oxidi-

sing Bacteria, NOB) byla použita směs sond Ntspa662 a Ntspa712 specifická pro rod *Nitrospira*, Nspmar62 specifická pro *Nitrospira marina*, sonda NIT3 specifická pro rod *Nitrobacter*, sonda Ntoga122 specifická pro rod *Nitrotoga*, sonda Ntlc804 specifická pro *Nitrolancea holandica*. Rovněž byla použita sonda Ntspa476 specifická pro *Ca. Nitrospira nitrosa* a *Ca. Nitrospira nitrificans*, které jsou považovány za tzv. commammox mikroorganismy (schopné kompletní oxidace amoniaku na dusičnany).

Laboratorní simulace tepelného zahušťování fugátu

Laboratorní simulace tepelného zahušťování probíhala se vzorky fugátu, který byl zpracován v laboratorních modelech nitrifikačního reaktoru popsaných 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 těkáním 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 popsaných 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 byla doba trvání testů vzhledem k průběhu experimentů prodloužena na 250 dnů. 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.



Obr. 1. Fotografie poloprovozního nitrifikačního reaktoru pro zpracování fugátu (1 – zásobník vstupního fugátu; 2 – čerpadla pro transport fugátu a dalších tekutin; 3 – vlastní nitrifikační reaktor; 4 – dosazovací nádrž; 5 – membránové dmychadlo)

Výsledky a diskuse

Závěry plynoucí z laboratorních testů zaměřených na nitrifikaci fúgátu

Výsledky laboratorních testů zaměřených na nitrifikaci fúgátu byly již prezentovány v rámci starších publikací [17, 21, 22]. 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 fúgátu. 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 [23, 24, 25], je vzhledem k toxicitě dusitanů [26] žádoucí udržet v systému maximální aktivitu nitrifikačních (AOB) i nitratačních (NOB) organismů. Vzhledem k opravdu extrémním podmínkám panujícím ve fúgátu (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 fúgátem naprosto samovolně. Jak již bylo uvedeno výše, to je však při zpracování fúgátu naprosto nežádoucí a je třeba hledat vhodnou strategii pro zamezení tohoto jevu.

V rámci dlouhodobých pokusů bylo zjištěno, že reaktor pro nitrifikaci fúgátu 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. Regulaci 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 [27] 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 [28]. To je pozitivní zjištění vzhledem k možnosti snížení nároků na dodávku alkalizačního činidla i z pohledu případných ztrát dusíku v případě vyšších zbytkových koncentrací N-amon v nitrifikovaném fúgátu. 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 fúgátu. 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 fúgátu v poloprovozních podmínkách

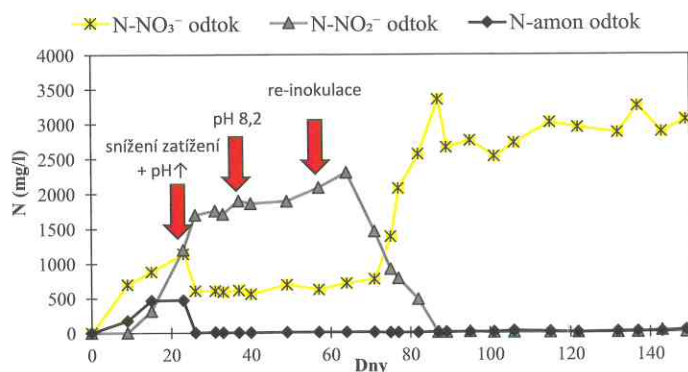
Průběh nitrifikačního procesu v reaktoru, který je součástí poloprovozní jednotky pro zpracování fúgátu, zatím v zásadě potvrzuje závěry, ke kterým vedl provoz laboratorních reaktorů. I v tomto případě se ukázalo, že zásadní roli pro aktivitu nitrifikačních organismů hraje aktuální koncentrace FA a zejména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

Průběh nitrifikace v prvních dnech provozu reaktoru

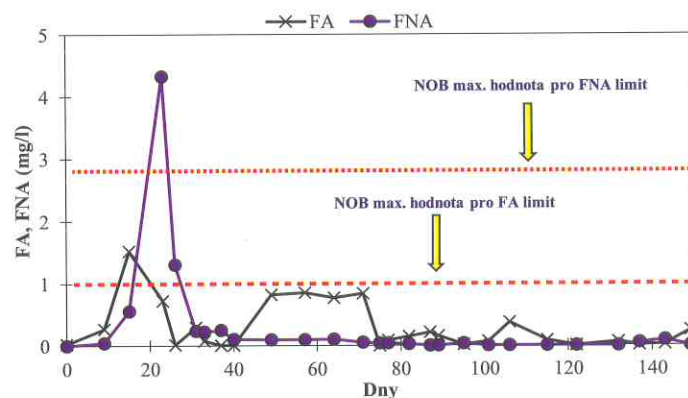
Vývoj koncentrace základních forem dusíku v odtoku z reaktoru je zachycen na obr. 2, koncentrace FA a FNA je zaznamenána na obr. 3. Od zahájení provozu docházelo k postupnému nárůstu koncentrace N-NO_3^- jakožto preferovaného finálního produktu nitrifikace. Současně ale rostla v odtoku i koncentrace N-amon. Ta dosahovala po devíti dnech 170 mg/l při koncentraci FA 0,27 mg/l, po 15 dnech dokonce 470 mg/l (koncentrace FA činila 1,52 mg/l). Koncentrace N-NO_2^- dosahovala 9. dne 13 mg/l při koncentraci FNA 0,05 mg/l. Poté začala

koncentrace N-NO_2^- významně narůstat, přičemž 15. dne dosáhla již 320 mg/l při koncentraci FNA 0,59 mg/l. 23. den stoupla koncentrace N-NO_2^- dokonce na 1200 mg/l při koncentraci FNA 4,32 mg/l. V této fázi začala v odtoku z reaktoru v důsledku hromadění dusitanů dokonce klesat koncentrace N-NO_3^- .

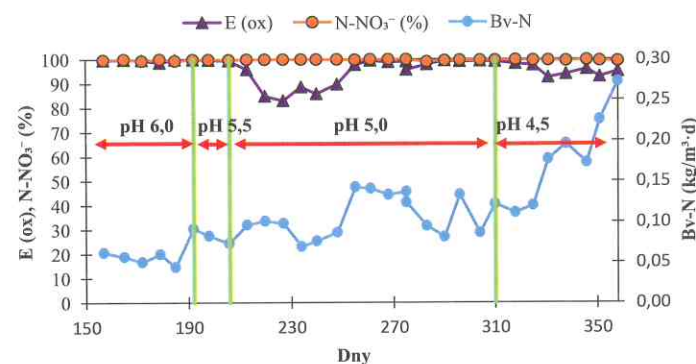
Hromadění N-amon v reaktoru v prvních dnech jeho provozu naznačuje, že AOB nebyly schopny beze zbytku odstraňovat ze systému svůj substrát. To mohlo být v daných podmínkách způsobeno tím, že zatížení reaktoru dusíkem ($0,15 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$) bylo příliš vysoké. Důvodem ale mohla 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 [28]. 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 mg/l [27], viz obr. 3. 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 byly silně překročeny inhibiční limity FNA. Tento sled událostí patrně vyvolal v podstatě úplné zastavení aktivity NOB.



Obr. 2. Vývoj koncentrace jednotlivých forem dusíku v nitrifikačním reaktoru poloprovozní jednotky po zahájení jejího provozu



Obr. 3. Koncentrace toxických forem dusíku v nitrifikačním reaktoru poloprovozní jednotky a jejich srovnání s inhibičními limity dle Anthonisen et al. [27]



Obr. 4. Vývoj účinnosti převedení N-amon na oxidované formy ($E(\text{ox})$) a zastoupení N-NO_3^- mezi konečnými produkty nitrifikace (N-NO_3^- (%)) po stabilizaci procesu

Strategie pro obnovení aktivity nitrifikačních organismů po masivním nahromadění dusitanů v reaktoru

23. den se přikročilo ke snížení průtoku fugátu na $\frac{1}{4}$ a tím 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 [28] 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. Aktivita NOB však byla 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 nedosahovaly inhibiční hodnoty (obr. 3), aktivita NOB nebyla obnovena. Proto byl 57. dne provozu reaktor reinokulován 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.

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 fugátu 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 parametru 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.

Průběh nitrifikace po vyřešení prvotních problémů

Provoz poloprodučního reaktoru po 87. dnu dokazuje, že nitrifikační proces v prostředí fugátu může být za předpokladu minimalizace inhibičního působení FA a FNA velice stabilní s $N-NO_3^-$ jako dominantní formou dusíku v odtoku. Jakmile došlo k vymizení $N-NO_2^-$ z odtoku z reaktoru (87. den provozu), bylo možno snížit nastavenou hodnotu

pH (82. den na 7,8; 87. den na 7,0; 132. den na 6,5; 165. den na 6,0). Přes tyto změny nedocházelo dlouhodobě k akumulaci $N-NO_2^-$ ani N-amon v odtoku. Do 206. dne provozu systému nepoklesla účinnost převedení N-amon na oxidované formy dusíku pod 98,5 % při zastoupení $N-NO_3^-$ mezi produkty nitrifikace přesahujícím 99,3 %.

Provozní hodnota pH byla i nadále snižována. Tento pokles byl realizován postupně v jednotlivých krocích, při kterých byla nastavena hodnota 6,0; 5,5; 5,0 a 4,5 (obr. 4). Současně docházelo postupně k nárůstu zatížení reaktoru dusíkem až na $0,27 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. Z obr. 4 je zřejmé, že bezprostředně po změnách v pH, resp. v zatížení reaktoru, docházelo přechodně k akumulaci N-amon v odtoku a tím i k poklesu účinnosti převedení N-amon na oxidované formy až na cca 83 %. Nicméně zastoupení $N-NO_3^-$ nikdy nepokleslo pod 98,9 %. Tyto výsledky tedy potvrzují dříve učiněné závěry laboratorního výzkumu.

Zastoupení nitrifikačních organismů ve sledovaných vzorcích

V průběhu provozu laboratorních modelů i poloproduční nitrifikační jednotky bylo odebráno několik vzorků biomasy pro analýzy pomocí fluorescenční *in situ* hybridizace. Přestože v době odběru vzorků první i druhý stupeň nitrifikace ve sledovaných systémech efektivně probíhal, pomocí FISH analýzy nedošlo k detekci žádných sledovaných skupin nitrifikačních bakterií prvního ani druhého stupně (AOB ani NOB). To může být způsobeno velkým množstvím inertních nerozpuštěných částic, které jsou ve zpracovávaném fugátu obsaženy. Testovaný materiál má z těchto důvodů významně jiné vlastnosti než například aktivovaný kal, pro který jsou použité metody běžně aplikovány. Není tedy vyloučeno, že sledované mikroorganismy jsou ve vzorcích v určitém množství přítomny, nicméně dochází k jejich „překrytí“ inertním materiálem. Dalším možným vysvětlením může být skutečnost, že se nitrifikace fugátu účastní bakterie, které nemusí být zařazené v použitých sondách. Tomu by mohly nasvědčovat i extrémní podmínky ve sledovaných systémech, které se diametrálně liší od podmínek panujících například v aktivovaném kalu. V každém případě je třeba v rámci navazujícího výzkumu hledat způsoby, jak úspěšně detekovat nitrifikační bakterie v biomase odebrané z nitrifikačního reaktoru zpracovávajícího fugát.

Výsledky laboratorních experimentů zaměřených na tepelné zahušťování nitrifikovaného fugátu

Laboratorní simulace tepelného zahušťování nitrifikovaného fugátu byla již podrobně diskutována v rámci starších publikací [29, 30, 31]. Proto se zde omezíme pouze na stručné shrnutí jejich výsledků. Koncentrace celkového dusíku v tepelně zahuštěném nitrifikovaném fugátu dosahovala v závislosti na podmínkách procesu až $17,9 \text{ g/l}$ (tab. 1). V destilátu přitom její hodnoty nepřesahovaly 5 mg/l (tab. 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 spo-

Tab. 1. Základní charakteristiky zahuštěného nitrifikovaného fugátu získaného v rámci jednotlivých sérií

Parametr (jednotka)	Série 1	Série 2	Série 3
pH (-)	$6,4 \pm 0,05$	$5,8 \pm 0,10$	$5,8 \pm 0,10$
VL (g/l)	$97,2 \pm 5,25$	$120,3 \pm 6,31$	$143,5 \pm 8,10$
$N-NO_3^-$ (mg/l)	$11\,500 \pm 86$	$14\,590 \pm 285$	$16\,850 \pm 569$
$N-NO_2^-$ (mg/l)	$2,0 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,6$
N-amon (mg/l)	$15,4 \pm 2,6$	$14,0 \pm 1,5$	$14,2 \pm 3,8$
N_{tot} (g/l)	$12,0 \pm 0,10$	$15,4 \pm 0,31$	$17,9 \pm 0,62$

Tab. 2. Základní charakteristiky destilátu získaného v rámci jednotlivých sérií

Parametr (jednotka)	Série 1	Série 2	Série 3
pH (-)	$8,3 \pm 0,10$	$8,0 \pm 0,10$	$7,9 \pm 0,10$
EC (mS/m)	$0,03 \pm 0,007$	$0,02 \pm 0,002$	$0,01 \pm 0,003$
$N-NO_3^-$ (mg/l)	$1,1 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,6$
$N-NO_2^-$ (mg/l)	$0,03 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,03$
TAN (mg/l)	$3,1 \pm 0,5$	$3,0 \pm 0,6$	$4,0 \pm 1,3$
N_{tot} (mg/l)	$4,2 \pm 0,2$	$4,9 \pm 1,0$	$5,3 \pm 0,7$
CHSK (mg/l)	180 ± 4	110 ± 3	100 ± 3

čívající 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 substrátu používaného k výrobě bioplynu v anaerobním reaktoru bioplynové stanice.

Přes velice nízké koncentrace celkového dusíku v destilátu je však potřeba upozornit na skutečnost, že v jednotlivých sériích přeshlo 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 **tab. 3**. Bylo zjištěno, že při skladování surového fugátu za daných podmínek může v důsledku těkání amoniaku již po 100 dnech dojít ke ztrátě až 96 % dusíku, přičemž jedním z faktorů, které zvyšují riziko ztrát dusíku, je míchání skladovaného fugátu. 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. Takové hodnoty jsou blízké úrovni chyby stanovení množství dusíku ve zkoumaných vzorcích, o čemž svědčí i skutečnost, že v některých případech byly po 250 dnech zaznamenány nižší ztráty dusíku než po 100 dnech (**tab. 3**), a to i v případě využití lineární regrese ke kvantifikaci ztrát.

Experimenty zaměřené na ztráty dusíku při dlouhodobém skladování tepelně zahuštěného nitrifikovaného fugátu naznačují, že po 250 dnech by ztráty dusíku neměly přesáhnout 15 %.

Bylo tedy zjištěno, že intenzita ztrát dusíku při skladování nitrifikovaného fugátu, způsobených denitrifikací, je mnohonásobně nižší než intenzita ztrát dusíku při skladování surového fugátu, způsobených těkáním amoniaku. Přestože z mnoha úhlů pohledu panovaly při simulaci skladování nitrifikovaného fugátu ideální podmínky pro denitrifikační organismy (hodnota CHSK kvantifikující organické látky velice vysoká v řádu tisíců mg/l, koncentrace rozpuštěného kyslíku maximálně v řádu desetin mg/l), reálná intenzita denitrifikačních procesů byla vzhledem k minimálnímu poklesu obsahu N_{anorg} velice nízká. To bylo patrně způsobeno tím, že téměř veškerý rozložitelný organický substrát již byl degradován v anaerobním reaktoru biologické stanice a následně v aerobním nitrifikačním reaktoru, přičemž organické látky obsažené ve skladovaném nitrifikovaném fugátu již byly vůči biologickému rozkladu prakticky inertní. V každém případě jsou zjištěné ztráty dusíku při simulaci skladování nitrifikovaného fugátu maximálně v několika jednotkách % velice povzbudivé. Navíc, na rozdíl od aplikace surového fugátu, nebude díky stabilitě $N\text{-NO}_3^-$ docházet prakticky k žádným ztrátám dusíku přímo při aplikaci nitrifikovaného fugátu na zemědělskou půdu.

Prvotní ekonomická rozvaha zaměřená na potenciální využití postupu v provozních podmínkách

Odhad nákladů spojených s instalací zařízení pro tepelné zahušťování fugátu v provozních podmínkách bude možno seriózně připravit až po vyhodnocení poloprovozních testů, které v současné době probíhají. Nicméně, dosud provedené poloprovozní experimenty zaměřené na nitrifikaci fugátu již umožňují provést prvotní kalkulaci nákladů spojených s touto částí procesu zpracování fugátu.

Je zřejmé, že celkové náklady spojené s instalací provozního zařízení pro nitrifikaci fugátu budou v závislosti na místních podmínkách velice variabilní. V rámci následujících úvah předpokládáme vybudování a provozování takového systému v případě, že hodláme zpracovávat veškerou produkci fugátu z hypotetické BPS o instalovaném elektrickém výkonu 0,5 MW a denní produkci fugátu 20 m³ při průměrné koncentraci $N\text{-amon}$ ve fugátu 3,0 g/l. Celkový objem nitrifikačního reaktoru bude na základě dosavadních výsledků výzkumu činit 120 m³, hydraulická doba zdržení fugátu v reaktoru bude 6 dnů a cílové zatížení nitrifikačního reaktoru dusíkem bude dosahovat 0,5 kg/(m³·d).

Významné investiční náklady budou v případě instalace systému pro nitrifikaci fugátu spojeny s výstavbou vlastního nitrifikačního reaktoru. Nejvýznamnější složkou investičních nákladů pak bude pořízení dmychadel pro aeraci nitrifikačního reaktoru a zařízení pro distribuci tohoto vzduchu do nádrže (potrubí pro rozvod vzduchu, aerační elementy). Nároky na výkon dmychadel budou silně ovlivněny místními podmínkami, zejména funkcí separátoru digestátu, chemickým složením fugátu a provozní teplotou. S investičními náklady bude spojeno také pořízení systému pro distribuci vzduchu a aeračních elementů. V závislosti na místních podmínkách nelze vyloučit nutnost výstavby samostatné odhlučňené a tepelně izolované budovy, kde budou umístěna dmychadla („dmychárny“). Investiční náklady budou samozřejmě spojeny také s instalací měřicího a regu-

Tab. 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, %)	$N\text{-amon}$ (% N_{anorg})	$N\text{-NO}_3^-$ (% N_{anorg})	$N\text{-NO}_2^-$ (% 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

lačního systému pro provoz reaktoru (měření a regulace hodnoty pH a koncentrace kyslíku v reaktoru, provoz neutralizační jednotky pro dávkování vápna, dávkování fugátu) a vlastní neutralizační stanice. V případě nutnosti vyhřívat reaktor v zimních měsících za účelem udržení potřebné rychlosti nitrifikačního procesu pak pochopitelně přibudou náklady na rozvod tepla z kogenerační jednotky dané BPS do nitrifikačního reaktoru. Celkové investiční náklady spojené s instalací nitrifikačního reaktoru v rámci výše popsané modelové BPS se mohou v závislosti na místních podmínkách pohybovat v rozmezí od cca 6,30 do cca 17,15 mil. Kč. Potřebné investiční náklady je možno redukovat zejména optimalizací funkce separátoru fermentačního zbytku, resp. minimalizací obsahu nerozpuštěných látek ve fugátu. Ta má potenciál snížit nároky na dodávku kyslíku do nitrifikačního reaktoru, a tedy i na výkon dmychadel. Důležitá je také uspokojivá účinnost anaerobního rozkladu organických látek v reaktoru BPS, neboť zvýšený obsah biodegradabilní organické hmoty ve fermentačním zbytku, potažmo ve fugátu, bude zvyšovat nároky na výkon dmychadel. V řadě případů je možno investiční náklady snížit i využitím stávajících prostor (například části uskladňovacích nádrží pro fermentační zbytek, resp. pro fugát) pro výstavbu nitrifikačního reaktoru.

Provozní náklady budou také velice variabilní a závislé na místních podmínkách, zejména na fyzikálně-chemických vlastnostech zpracovávaného fugátu. Mohou být spojeny s případným dávkováním vápna či jiného činidla pro regulaci pH v reaktoru (cca 170–1700 Kč za den) a odpěňovače pro minimalizaci vzniku pěny v nitrifikačním reaktoru (cca 100–2000 Kč za den). Další provozní náklady budou spojeny s nutností dodávky elektrické energie pro aeraci nitrifikačního reaktoru a případně také tepelné energie pro vyhřívání tohoto reaktoru. Zde je ale potřeba zdůraznit, že elektrická i tepelná energie je produkována přímo v objektu BPS, přičemž u tepelné energie se počítá s tím, že je volně k dispozici, neboť pro ni aktuálně není jiné využití. Dle dostupných materiálů je možno odhadnout stálou spotřebu elektrické energie (spojené zejména s provozem dmychadel) na cca 33–100 kW. V rámci BPS o instalovaném výkonu 0,5 MW tak může v souvislosti s provozem zařízení pro zpracování fugátu dojít ke spotřebě cca 7–20 % elektrické energie generované danou BPS. Za předpokladu, že by na energii spotřebovanou v tomto systému bylo možné dále čerpat „zelený bonus“, což se jeví jako pravděpodobné, by denní ztráta způsobená uvedenou spotřebou energie dosahovala cca 830–2500 Kč. V případě, že by „zelený bonus“ nebylo možné čerpat, je potřeba počítat s cca čtyřnásobným nárůstem ztráty. Provozní náklady mohou být do určité míry kompenzovány úsporou vzniklou snížením spotřeby dusíkatých hnojiv v rámci zemědělského podniku provozujícího danou BPS, neboť se předpokládá, že aplikací systému se zamezí ztrátě dusíku v úrovni cca 55 % z množství původně obsaženého ve fugátu. Tyto úspory mohou při ceně dusíku cca 20 Kč/kg (<http://www.agrozetaservis.cz/aktualni-cenik-zemedelskych-hnojiv>) dosahovat v podmínkách zmíněné modelové BPS cca 660 Kč za den.

V rámci ekonomických rozvah je potřeba také zohlednit environmentální aspekt navrhované technologie. Ta má potenciál zabránit unikům významného množství NH_3 do atmosféry. V současné době není tomuto problému orgány státní správy věnována významnější pozornost. Nicméně, v blízké budoucnosti lze předpokládat vznik legislativních předpisů, které přinesou určité limity pro znečišťování ovzduší emisemi vznikajícími při nakládání s produkty živočišné výroby i při provozu bioplynových stanic. V takovém případě by prezentované řešení přineslo možnost úspory financí související s potenciálními sankcemi za nesplnění zmíněných limitů. V případě

zavedení opatření pro ochranu ovzduší a vyhlášení limitů pro emise znečišťujících látek je navíc možno předpokládat možnost čerpání dotací na opatření vedoucí k minimalizaci znečišťování. To by patrně zásadním způsobem ovlivnilo ekonomickou rozvahu zaměřenou na potenciální instalaci systému pro zpracování fugátu nitrifikací.

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. „Jednoduchým a levným“ řešením není rozhodně ani technologie diskutovaná v rámci tohoto příspěvku. V současné době nelze předpokládat její uplatnění jakožto řešení vedoucí ke zlepšení ekonomické bilance zemědělského podniku provozujícího BPS. Z tohoto pohledu jsou ekonomické benefity plynoucí z instalace zařízení v současné době nedostatečné. Na druhou stranu je zřejmé, že problémy plynoucí z velké produkce fermentačního zbytku je potřeba řešit. Postup prezentovaný v rámci tohoto příspěvku se přes potenciální technické problémy a nemalou ekonomickou náročnost výstavby a provozu testované technologie jeví jako relativně perspektivní přinejmenším z pohledu smyslnosti 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).

Důležitým úkolem pro navazující výzkum v poloprovozním měřítku je detailní zhodnocení ekonomiky provozu zařízení pro tepelné zahuštění fugátu. Zároveň bude zapotřebí hledat cesty vedoucí k minimalizaci investičních i provozních nákladů spojených s provozem celé soustavy nitrifikace/tepelné zahuštění aplikované jakožto postup zpracování fugátu.

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/References

- [1] 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.
- [2] Perazzolo, F.; Mattachini, G.; Riva, E.; Provolo, G. (2017). Nutrient losses during winter and summer storage of separated and unseparated digested cattle slurry. *Journal of Environmental Quality*. 46(4), 879–888.
- [3] Švehla, P.; Vargas, C. M. L.; Michal, P.; Tlustos, P. (2020). Nitrification of the liquid phase of digestate can help with the reduction of nitrogen losses. *Environmental Technology & Innovations*. 17, 100514.
- [4] Münch, E.V.; Barr, K. (2001). Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water Research*. 35 (1), 151–159.
- [5] 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. *Journal of Hazardous Materials*. 190, 140–149.
- [6] Guštin, S.; Marínšek-Logar, R. (2011). Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent. *Process Safety and Environmental Protection*. 89 (1), 61–66.
- [7] 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. *Science of The Total Environment*. 505, 102–112.
- [8] 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 process. *Bioresource Technology*. 158, 174–80.
- [9] Tale, M.; Ghosh, S.; Kapadnis, B.; Kale, S. (2014). Isolation and characterization of microalgae for biodiesel production from Nisargruna biogas plant effluent. *Bioresource Technology*. 169, 328–335.
- [10] Holloway, R.W.; Childress, A.E.; Dennett, K.E.; Cath, T.Y. (2007). Forward osmosis for concentration of anaerobic digester centrate. *Water Research*. 41, 4005–4014.
- [11] Khan, E.U.; Nordberg, A. (2018). Membrane distillation process for concentration of nutrients and water recovery from digestate reject water. *Separation and Purification Technology*. 206, 90–98.
- [12] 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.
- [13] Chiumenti, A.; da Borso, E.; 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 Management*. 33(6), 1339–1344.
- [14] Vondra, M.; Masa, V.; Bobak, P. (2016). The potential for digestate thickening in biogas plants and evaluation of possible evaporation methods. *Chemical Engineering Transactions*. 52, 787–792.
- [15] Vondra, M.; Masa, V.; Bobak, P. (2018). The energy performance of vacuum evaporators for liquid digestate treatment in biogas plants. *Energy*. 146, 141–155.
- [16] Botheju, D.; Svalheim, Ø.; Bakke, R. (2010). Digestate nitrification for nutrient recovery. *The Open Waste Management Journal*. 3, 1–12.
- [17] Švehla, P.; Radechovská, H.; Páček, L.; Michal, 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 Management*. 64, 96–106.
- [18] Horáková M. et al. (2003). *Analytika vody. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze*. ISBN: 807080520X.
- [19] Chudoba, J.; Dohányos, M.; Wanner, J. (1991). *Biologické čištění odpadních vod*. SNTL. 465 s. ISBN: 8003006112.
- [20] Nielsen P. H.; Daims, H.; Lemmer, H.; Arslan-Alaton, I.; Olmez-Hanci, T. (2009). *FISH Handbook for Biological Wastewater Treatment. Identification and quantification of microorganisms in activated sludge and biofilms by FISH*. IWA Publishing.
- [21] Švehla, P.; Radechovská H.; Michal, P.; Páček, L.; Tlustoš, P. (2016). Řízení procesu nitrifikace kapalně frakce fermentačního zbytku s ohledem na další postup zpracování tohoto materiálu. *Sborník z konference Kaly a odpady 2016*. Hotel Senec, Senec, 17.–18. 3. 2016. s. 95–102.
- [22] Michal, P.; Švehla, P.; Vargas, C. M. L.; Tlustoš, P. (2018). Dvoustupňová úprava kapalně frakce 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.
- [23] Drtil, M.; Imreová, Z. (2016). Odstraňovanie vysokých koncentrácií dusíka skrátenou nitrifikáciou z kalových vôd – výhody aj riziká. *Sborník z konference Kaly a odpady 2016*. Hotel Senec, Senec, 17.–18. 3. 2016. s. 87–94.
- [24] Švehla, P.; Vodička, O.; Kouba, V.; Jeníček, P.; Michal, P.; Došková, E.; Shtukurova, 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.
- [25] Kouba V.; Bartáček J. (2019). Úspěšné odstraňování dusíku procesem anammox z kalových a splaškových odpadních vod. *Entecho*. 2019 (1), 1–5.
- [26] 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.
- [27] Anthonisen, A.C.; Loehr, R.C.; Prakasam, T.B.S.; Srinath, E.G. (1976). Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal Water Pollution Control Federation*. 48 (5), 835–852.
- [28] Pitter P. (1999): *Hydrochemie*. Vydavatelství VŠCHT v Praze. ISBN 80-03-00525-62.
- [29] Michal, P.; Švehla, P.; Vargas, C. M. L.; Tlustoš, P. (2017) Zhodnocení možnosti získávat procesní vodu při tepelném zahušťování kapalně frakce fermentačního zbytku. 2017, konference Voda 2017, Brno, 20.–22. 9. 2017, s. 293–296, ISBN 978-80-263-1322-9.
- [30] Michal, P.; Švehla, P.; Vargas, C. M. L.; Tlustoš, P. (2018). Dvoustupňová úprava fugátu jako cesta k produkci procesní vody. *Vodní Hospodářství*. 68 (4), s. 44–46, ISSN 1211-0760.
- [31] Švehla, P.; Vargas, C. M. L.; Michal, P.; Tlustoš, P. (2020). Thermal thickening of nitrified liquid phase of digestate for production of concentrated complex fertiliser and high-quality technological water. *Journal of Environmental Management*. 276, 111250.

Ing. Pavel Švehla, Ph.D.¹⁾
Ing. Pavel Michal, Ph.D.¹⁾ (autor pro korespondenci)
Ing. Andrea Benáková, Ph.D.²⁾
Ing. Liz Mabel Vargas Cáceres¹⁾
Ing. Jan Procházka, Ph.D.³⁾
Ing. Tomáš Rosenberg, Ph.D.¹⁾
Ing. František Humpál¹⁾
Ing. Jan Blabolil¹⁾
Ing. Šimon Klimuškin¹⁾
prof. Ing. Pavel Tlustoš, CSc., dr.h.c.¹⁾

¹⁾KAVR, FAPPZ
Česká zemědělská univerzita v Praze
Kamýcká 129
165 00 Praha 6 – Suchbátka
michalp@af.czu.cz

²⁾Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
ÚTVP
Technická 5
166 28 Praha 6

³⁾Agro Podlesí, a.s.
Červené Janovice 55
285 42 Červené Janovice

The Liquid Phase of Digestate Treatment Using Nitrification and Subsequent Thermal Thickening as a Way to Better

Utilization of Digestate (Svehla, P.; Michal, P.; Benáková, A.; Cáceres, L. M. V.; Procházka, J.; Rosenberg, Humpal, F.; Blabolil, J.; Klimuškin, S.; Tlustoš P)

Abstract

The handling of the digestate generated during the operation of agricultural biogas plants represents a significant problem. The search for the reasonable use of the liquid phase of the digestate seems to be a particularly large challenge. During the liquid phase of digestate handling, the environment is endangered. Simultaneously, the nutrients recycling effectivity is decreased. At the Department of Agrienvironmental Chemistry and Plant Nutrition of the Czech University of Life Sciences, a liquid phase of digestate treatment method based on nitrification and subsequent thermal thickening was developed. The applicability of the method in practice has been tested on a long-term basis. The paper summarises the present knowledge in this field.

Key words

Agricultural biogas plants – digestate – liquid phase of digestate – nitrification – thermal thickening

Tento článok bol recenzovaný a je otvorený k diskusi do 30. júna 2021. Rozsah diskusijného príspevku je omezený na 2 normostrany A4, a to vrátane tabuliek a obrázkov. Príspevky posielajte na e-mail stransky@vodnihospodarstvi.cz.

Monitoring farmaceutík na slovenských ČOV

Petra Szabová, Tomáš Mackulák, Andrea Vojs-Staňová, Kateřina Grabicová, Dóra Varjúová, Igor Bodík

Abstrakt

Táto štúdia sa zaoberá analýzou niektorých vybraných farmaceutických látok v odpadových vodách Slovenska. Sledované boli rôzne antibiotiká, kardiovaskulárne látky, analgetiká, psychoaktívne látky, drogy a ďalšie iné. V tomto článku sa spracovali údaje z vykonaných analýz na 15 čistiarňach odpadových vôd na Slovensku z rokov 2016–2019. Nami vybrané látky (v počte 165) pritekali na ČOV v celkovom množstve 11 277 kg ročne. Najväčší podiel na látkovom množstve na vstupe tvorili legálne drogy ako kofeín a kotinín a zo skupiny kardiovaskulárnych látok to bol valsartan. Prítomnosť jednotlivých látok na výstupe bola analyzovaná len na 8 ČOV Slovenska. Odtokové množstvo nami sledovaných látok na výstupe z 8 ČOV bolo približne 870 kg/rok. Účinnosť odstraňovania nami vybraných farmaceutík na 8 ČOV bola asi 88,7 %.

Kľúčové slová

farmaceutika – monitoring – odpadové vody – slovenské ČOV – odstraňovanie liečiv

1. Úvod

Až do minulého storočia si príroda vedela poradiť s narastajúcim množstvom odpadových vôd a prakticky úplne odstraňovala znečistenie, ktoré človek produkoval a vypúšťal do riek. Koncom 20. storočia však už ani najmodernejšie čistiarne technológie si nedokázali poradiť s novým druhom znečistenia – mikropolutantmi. Tieto látky sa dnes používajú vo veľkých množstvách v bežnom dennom živote a patrí sem široké spektrum organických látok ako napr. produkty osobnej hygieny, liečivá, drogy, farbivá, stabilizátory, hormóny, retardéry horenia, priemyselné aditíva, siloxany a množstvo iných látok. Ide o stovky až tisíce rôznych organických látok, ktoré sa dlhodobo postupne dostávajú v malých koncentráciách do odpadových vôd, nie sú efektívne odstraňované na ČOV, prechádzajú do povrchových a podzemných vôd, pričom niektoré z nich sú už prítomné aj v pitných vodách. Jednou z najpočetnejších skupín mikropolutantov v splaškových odpadových vodách sú farmaceutické látky (liečivá).

Aktuálne štatistiky uvádzajú, že v roku 2019 bolo na Slovensku vydaných asi 157 mil. balení liekov, čo predstavuje asi 29 balení na osobu a rok. Predajná cena vydaných liekov dosiahla sumu 1,903 mld. €, čo predstavuje náklad na jedného občana SR asi 352 €, pričom asi 76 % z tejto sumy bolo hrazených zdravotnými poisťovňami, zvyšok si pacienti hradili sami. V roku 2019 sa najviac predpisovali lieky na kardiovaskulárny systém (26,7 mil. balení), nervový systém (14,3 mil. balení), tráviaci trakt a metabolizmus (9,0 mil. balení). Z konkrétnych liekov vydaných na recept a hrazených z verejného zdravotného poistenia bolo najčastejšie predpisované analgetikum Novalgin 500 mg tbl flm 20x500 mg (1,2 mil. balení) a Agen 5 tbl flm 30x5 mg (870 tisíc balení) zo skupiny na liečbu kardiovaskulárneho systému. Najčastejšie kupovaným liekom bez receptu bol Paralen 500 tbl 24x500 mg (2,3 mil. balení) a Muconasal Plus sol 1x10 ml (1,1 mil. balení) [1].

2. Farmaceutika v odpadových vodách

Z uvedených údajov je zrejmé, že obrovské množstvá liečiv (presnejšie aktívnych chemických látok v danom lieku) sú ročne konzumované obyvateľstvom. Len paracetamol, ktorý je obsiahnutý v lieku Paralen 500 (iba pre 24 tbl balenie) sa ročne skonzumuje asi 27,6 ton ročne, aktívnej látky z Novalginu (sodná soľ metamizolu) sa ročne spotrebuje asi 12 ton a tak by sme to mohli počítať pre ďalšie a ďalšie lieky a vyšli by nám šialené čísla – stovky ton liečiv konzumujeme ročne na Slovensku, vo svete sú to tisíce ton konzumovaných liečiv...a to ešte neberieme do úvahy liečivá pre veterinárne použitie, ktoré sa nedostávajú priamo do kanalizačných systémov v mestách.

V minulosti sa často mylne predpokladalo, že použitý liek sa v tele človeka úplne rozloží, spotrebuje a v minimálnom množstve sa z tela vylučuje. To čiastočne platí pre niektoré prírodné liečivá, pre súčasné syntetické liečivá to obvykle neplatí a často sa vylučujú z tela človeka v nezmenenej alebo iba čiastočne metabolizovanej forme močom, fekáliami alebo aj kožou. V súčasnosti je ešte stále nedostatok jednoznačných informácií o vplyve liečiv na vodné organizmy, o ich potenciálnom riziku na čistiarske procesy v ČOV, na biocenózu v povrchových a podzemných vodách, na zvieratá, na človeka. V rámci tzv. predbežnej opatrnosti sa však snažíme na tieto látky pozeráť ako na potenciálne nebezpečné, čo sa premietlo už aj do aktuálnej EU legislatívy [2, 3].

Údaje o liečivách v odpadových vodách sú vo svete už pomerne dostupné a známe, hlavne za posledných 20 rokov. Ide o jednu z najrýchlejšie sa rozvíjajúcich výskumných tém za posledné roky. Kým v roku 2000 je v databáze Web of Science pre kľúčové slová „pharmaceuticals + wastewater“ iba 9 publikácií, v roku 2019 to bolo už 1057 prác.

Na prítomnosť liečiv a drog v odpadových vodách sa môžeme dívať z dvoch hľadísk:



**vodní
hospodářství®
water
management®**

4/2021 ♦ ROČNÍK 71

Specializovaný vědeckotechnický časopis pro projektování, realizaci a plánování ve vodním hospodářství a souvisejících oborech životního prostředí v ČR a SR

Specialized scientific and technical journal for projection, implementation and planning in water management and related environmental fields in the Czech Republic and in the Slovak Republic

Redakční rada: doc. RNDr. Jana Říhová Ambrožová, Ph.D.; RNDr. Petr Blabolil, Ph.D.; prof. Ing. Igor Bodík, Ph.D.; Ing. Václav David, Ing. Pavel Dobiáš, Ph.D.; Ing. Pavel Hucsko, CSc.; Ing. Tomáš Just; prof. Ing. Tomáš Kvítek, CSc.; Jaroslava Nietzscheová, prom. práv.; RNDr. Pavel Punčochář, CSc.; Ing. Jiří Švancara; Ing. Lenka Wimmerová, MSc., Ph.D.

Šéfredaktor: Ing. Václav Stránský
stransky@vodnihospodarstvi.cz, mobil 603 431 597

Objednávky časopisu, vyúčtování inzerce:
administrace@vodnihospodarstvi.cz

Adresa vydavatele a redakce (Editor's office):
Vodní hospodářství, spol. s r. o., Bohumilice 89,
384 81 Čkyně, Czech Republic
www.vodnihospodarstvi.cz

Roční předplatné 966 Kč, pro individuální nepodnikající předplatitele 690 Kč. Ceny jsou uvedeny s DPH. Roční předplatné na Slovensko 30 €. Cena je uvedena bez DPH.

Objednávky předplatného a inzerce přijímá redakce.

Expedici a reklamace zajišťuje DUPRESS, Podolská 110,
147 00 Praha 4, tel.: 241 433 396.

Distribuce a reklamace na Slovensku:
Mediaprint-Kapa Pressegrasso, a. s., oddelenie inej formy predaja,
P. O. BOX 183, Vajnorská 137, 830 00 Bratislava 3,
tel.: +421 244 458 821, +421 244 458 816, +421 244 442 773,
fax: +421 244 458 819, e-mail: predplatne@abompkapa.sk

Sazba: Martin Tománek – grafické a tiskové služby,
tel.: 603 531 688, e-mail: martin@tomanek.cz

Tisk: Tiskárna Macík, s.r.o., Církvičská 290, 264 01 Sedlčany,
www.tiskarnamacik.cz

6319 ISSN 1211-0760. Registrace MK ČR E 6319.
© Vodní hospodářství, spol. s r. o.

Rubrikové příspěvky nejsou lektorovány
Obsah příspěvků a názory v časopise otištěné nemusejí být
v souladu se stanoviskem redakce a redakční rady.
Neoznačené fotografie – archiv redakce.

Časopis je v Seznamu recenzovaných neimpaktovaných
periodik vydávaných v České republice. Časopis je sledován
v Chemical abstract.

EKOECO s.r.o. **Projektová a inženýrská kancelář**

PROJEKTOVÉ PRÁCE:

- kanalizace, čerpací stanice, čistírny odpadních vod, vodovody, vodojemy, úpravní pitné vody, AT stanice
- základní technická vybavenost území
- studie, investiční záměry
- územě plánovací dokumentace
- generely odkanalizování a zásobování pitnou vodou
- provozní řady, kanalizační řady
- technologické návrhy

Senovážné náměstí 1
370 01 České Budějovice
tel.: 385 775 111, www.ekoeko.cz
e-mail: ekoeko@ekoeko.cz



INŽENÝRSKÁ A PROJEKTOVÁ ČINNOST VE VŠECH OBORECH VODNÍHO HOSPODÁŘSTVÍ

AQUATIS a. s.

Botanická 834/56, 602 00 BRNO
tel.: 541 554 111, fax: 541 211 205
E-mail: info@aquatis.cz, www.aquatis.cz

Pobočka: Praha, Třebohostická 14, 100 31 Praha 10, tel.: +420 602 612 153
Organizační složka Trenčín, Jesenského 3175, 911 01 Trenčín,
tel.: +421 326 522 600

VODATECH
WASTE WATER TECHNOLOGY

VYVÍJÍME, VYRÁBÍME A INSTALUJEME
MODERNÍ ZAŘÍZENÍ PRO ČIŠTĚNÍ
PRŮMYSLÝCH ODPADNÍCH VOD

**Od roku 2002 jsme dodali přes 1000 zařízení do více
než 25 zemí celého světa**



FLOTAČNÉ



FILTRACE



**ODVODNĚNÍ
KALŮ**

- FLOTAČNÍ JEDNOTKY
- CHEMICKÉ JEDNOTKY
- TRUBKOVÉ SMĚŠOVAČE
- KOAGULAČNÍ REAKTORY

- ROTAČNÍ SÍTA
- SEPARÁTORY
- ŠNEKOVÉ DOPRAVNÍKY
- A ŠNEKOVÉ LISY
- ŠNEKOVÉ ČESLE

- ŠNEKOVÉ ZAHUŠŤOVAČE KALŮ
- SEPARÁTORY PISKU
- PRAČKY PISKU
- DALŠÍ ZAŘÍZENÍ PRO ČIŠTĚNÍ
ODPADNÍCH VOD

VODATECH, s.r.o. • Milotická 499/40, 696 04 Svatobořice-Mistřín
tel.: 518 620 962-4 • fax: 518 620 965 • e-mail: vodatech@vodatech.net • web: www.vodatech.net



**VODOHOSPODÁŘSKÝ ROZVOJ A VÝSTAVBA
akciová společnost
150 56 Praha 5 - Smíchov, Nábřeží 4**

tel.: 257 110 338 fax: 257 322 321 e-mail: vrv@vrv.cz web: www.vrv.cz

- ♦ příprava a řízení investičních projektů, výkon TD a správce stavby
- ♦ projektové práce, včetně výkonu autorského dozoru
- ♦ výkon koordinátora BOZP dle zák. 309/2006 Sb.
- ♦ koncepce, strategické plánování, analýzy rizik
- ♦ finanční montáže pro zajištění investic s účastí finančních zdrojů ČR a EU
- ♦ digitální povodňové plány
- ♦ zajištění koncesních projektů a organizace koncesních řízení