

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



Tepelné zahušťování jako cesta k efektivnějšímu využití živin obsažených ve fugátu

Diplomová práce

**Autor práce: Bc. Vladimír Major
Obor studia: AMBKS**

Vedoucí práce: Ing. Pavel Švehla, Ph.D.

© 2017 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci "Tepelné zahušťování jako cesta k efektivnějšímu využití živin obsažených ve fugátu" jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Pavlu Švehlovi Ph.D. za cenné rady, poskytnutí materiálů a čas, který mi věnoval při psaní mé diplomové práce. Dále děkuji Ing. Pavlu Míchalovi za ochotu a pomoc při práci v laboratoři.

Tepelné zahušťování jako cesta k efektivnějšímu využití živin obsažených ve fugátu

Souhrn

Cílem práce bylo vyhodnotit možnosti využití tepelného zahušťování pro zpracování fugátu produkovaného v rámci bioplynových stanic. Byl hodnocen zejména vliv pH na zastoupení dusíku po v zahuštěném fugátu i v kondenzátu po ukončení procesu odpařování. Vzorky fugátu pocházely z pěti bioplynových stanic a školního fermentoru. V těchto zařízeních se zpracovává převážně zemědělský odpad, dvě stanice zpracovávají komunální odpad a školní fermentor zpracovává konopnou siláž. Z každé stanice byl odebrán jeden vzorek surového fugátu, ze kterého byly odebrány další vzorky, u kterých byla provedena úprava pH na hodnoty pH 6, 5 až 4 a v rámci další úpravy bylo provedeno zahuštění tepelným odpařováním. U zahuštěných vzorků, kondenzátu a primárního vzorku bylo změřeno pH a konduktivita. Dále byly sledovány koncentrace amoniakálního dusíku (N-amon).

Surové vzorky byly upraveny na hodnoty pH 6, 5 a 4 a následně byly tepelně zahuštěny. Přestože u těchto vzorků bylo pH upraveno na výše zmíněné hodnoty, bylo zjištěno, že po zahuštění pH produktů tepelného zahušťování opět roste, přičemž výraznější vzestup je patrný u kondenzačního zbytku. Při porovnávání konduktivity bylo zjištěno, že čím nižší byla hodnota pH ve vzorku surového fugátu před odpařováním, tím vyšší byla konduktivita zahuštěného fugátu, naopak u kondenzačního zbytku s klesajícím pH ve vzorku před odpařováním klesala i konduktivita kondenzačního zbytku. V rámci sledování koncentrace N-amon v surovém fugátu a jeho přechodu do zahuštěného fugátu a kondenzátu je ze zjištěných hodnot patrné, že obsah amonného dusíku v zahuštěném fugátu souvisí s počáteční hodnotou pH. U většiny vzorků zůstával s klesajícím pH v větší podíl N-amon v zahuštěném fugátu. Amoniakální dusík obsažený v zahuštěném fugátu představoval od 34,6 do 91,1 % z původního množství N-amon obsaženého v surovém fugátu. Naopak v kondenzátu se podíl N-amon snižoval s klesajícím pH a to od 11,8 % do 0,5 %.

Vzhledem k tomu, že většina dusíku zůstává v zahuštěném fugátu, se tato metoda jeví jako přínosná z pohledu racionálního využití dusíku při další aplikaci do půdy. Přesto je nutné pokračovat v dalším výzkumu a optimalizovat funkci systému.

Klíčová slova: fugát, tepelné zahušťování, dusík, bioplynová stanice, fermentační zbytek

Thermal thickening as the way to more effective use nutrients contained in fugate

Summary

The aim of this thesis was to evaluate the possibility of using thermal thickening for the processing of fugate produced within biogas stations. The effect of pH on the representation of nitrogen in the thickened fugate and in the condensate was primarily assessed. Fugate samples came from five biogas digesters and from school fermentor were used. These stations treat mainly agricultural wastes, two are processing municipal waste and the school digester is processing hemp silage. For each station, single one sample of the crude supernatant liquid was taken from which additional samples were taken on which a pH adjustment to pH 6, 5 and 4, and other modifications within the concentration was carried out before the thermal evaporation. The value of pH and the conductivity was measured in thickened samples of the fugate and the the condensate. The concentration of total ammonium nitrogen (TAN) was also investigated.

Although pH was improved to 6, 5- and 4 in these samples, it was found that the pH increased in the product of thermal thickening. When comparing the conductivity, it was found out that the lower the pH of the sample was prior to evaporation, the higher conductivity of the concentrated fugate was observed, whereas in the distilled liquor with decreasing pH, the conductivity decreased. In the context of monitoring the concentration of TAN in the crude supernatant liquid and its transition into the concentrated supernatant liquid and condensate from the determined values it can be seen that the content of TAN in the supernatant liquid is related to the initial pH. For most samples, it can be seen that with decreasing pH of the sample remained higher proportion of TAN in the thickened fugate. TAN reached values from 34.6 to 91.1% of the original raw condensate. Conversely, the proportion of TAN in distilled liquor decreases with decreasing pH ranging from 11.8% to 0.5%.

Given that most of the nitrogen remains in the condensed fugate, this method appears to be beneficial in terms of rational use of nitrogen. Further research would be necessary in this issue.

Keywords: supernatant liquid, thermal densification, nitrogen, biogas station, fermentation residuum

Obsah

1 Úvod.....	1
2 Hypotéze a cíl práce.....	2
3 Literární rešerše.....	3
3.1 Anaerobní digesce.....	4
3.1.1 Základní fáze anaerobního procesu.....	5
3.1.2 Podmínky anaerobního fermentačního procesu.....	8
3.1.3 Složení zpracovávané biomasy.....	12
3.2 Produkty anaerobní digesce.....	13
3.2.1 Bioplyn.....	13
3.2.1.1 Historie výroby a použití bioplynu.....	13
3.2.1.2 Rozdělení bioplynových stanic.....	15
3.3 Fermentační zbytek.....	16
3.3.1 Vlastnosti fermentačního zbytku jako hnojiva.....	16
3.3.2 Zpracování a využití fermentačního zbytku.....	17
3.4 Separát.....	18
3.5 Fugát.....	18
3.5.1 Metody úpravy fugátu.....	19
3.5.1.1 Stripování.....	19
3.5.1.2 Destilace.....	20
3.5.1.3 Membránová filtrace, reverzní osmóza.....	20
3.5.1.4 Biologické čištění.....	22
3.5.1.5 Evaporizace, tepelné zahušťování.....	22
3.5.1.6 Iontová výměna.....	24
3.5.1.7 Srážení ve formě struvitu.....	25
3.5.1.8 Další metody úpravy fugátu.....	25
3.5.2 Využití fugátu.....	25
3.5.3 Nakládání s fugátem.....	26
3.5.4 Dávkování fugátu.....	27
3.5.5 Výhody použití fugátu.....	27
3.6 Legislativa ČR.....	28
4 Metodika.....	30
4.1 Vzorky z bioplynových stanic.....	30
4.2 Zpracování vzorků.....	30
4.2.1 Úprava hodnoty pH.....	31
4.2.2 Odpařování vody.....	31

4.2.3 Odstředění vzorku.....	32
4.3 Analytické metody.....	32
4.3.1 Měření hodnoty pH a konduktivity.....	32
4.3.2 Stanovení koncentrace N – amon.....	32
4.3.3 Stanovení CHSK.....	32
4.4 Vybavení laboratoře.....	33
5 Výsledky výzkumu.....	35
5.1 pH a konduktivita.....	35
5.2 Spotřeba kyseliny.....	40
5.3 Amoniakální dusík.....	41
5.4 Chemická spotřeba kyslíku.....	44
5.5 Porovnání sušiny a organické sušiny jednotlivých vzorků.....	45
6 Diskuze.....	47
6.1 Porovnání základních charakteristik fugátu.....	47
6.2 Předúprava fugátu pomocí acidace.....	48
6.3 Okyselení fugátu a jeho vliv na koncentraci amoniakálního dusíku.....	49
7 Závěr.....	51
8 Zdroje.....	52

1 Úvod

V posledních několika stoletích dochází k prudkému nárůstu počtu lidí na naší planetě. Lidé svou činností zasahují do přírodních systémů a přetvářejí je. Při mnoha těchto činnostech vytvářejí velké množství odpadu, který planetu zatěžuje a narušuje její rovnováhu. Proto, aby se situace nezhoršovala, je potřeba hledat nové cesty, jak tuto rovnováhu opět nastolit. Jednou z možností je řízené využití procesů, ke kterým v přírodě dochází přirozeně. Jedním z těchto procesů je anaerobní rozklad organických látek. Výsledkem tohoto procesu je produkce bioplynu a fermentačního zbytku, který lze dále zpracovávat, a plnohodnotně využívat. Takto získaný bioplyn je přeměněn v kogenerační jednotce na elektrickou energii a teplo. Naopak fermentační zbytek přináší zvýšené náklady na jeho uskladnění a další zpracování. Při dalším zpracování fermentačního zbytku vzniká tekutá frakce fugát, který je při zachování správného poměru chemických prvků vhodným hnojivem. V této práci se budu věnovat možnostem další úpravy fugátu, která může ještě zlepšit některé jeho vlastnosti a zároveň snížit jeho objem. To může vést k dalšímu snížení nákladů na jeho uskladnění a dopravu a je menším zatížením pro půdu. Významnou výhodou metody tepelného zahušťování fugátu je možnost snížení zápachu či obsahu patogenů a semen plevelů ve fugátu. Jedná se o jednu z cest, kterou je možné přírodě navracet její rovnováhu, která je životně důležitá pro budoucnost planety i lidí na ní.

2 Hypotéza a cíl práce

Cílem práce je vyhodnotit možnosti využití tepelného zahušťování pro zpracování fugátu produkovaného v rámci bioplynových stanic. Bude hodnocen zejména vliv pH na ztráty dusíku během odpařovacího procesu a na jeho zastoupení v zahuštěném fugátu i v kondenzátu. Výstupem práce bude identifikace optimálních podmínek z pohledu koncentrace živin v destilačním zbytku, minimalizace ztrát dusíku a ekonomiky provozu.

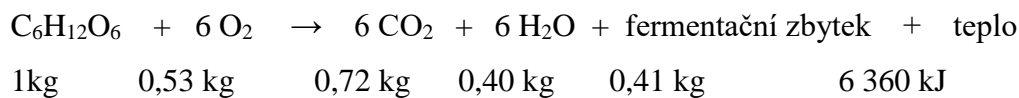
Základní hypotézou práce je předpoklad, že tepelné zahuštění fugátu představuje perspektivní možnost pro využití přebytečného tepla produkovaného kogeneračními jednotkami a zároveň povede k racionálnějšímu využití živin obsažených ve fugátu.

3 Literární rešerše

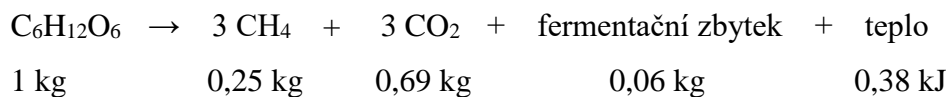
Využívání mikroorganismů pro zpracování odpadních materiálů je typickým příkladem užití biotechnologií v ochraně životního prostředí. Ještě donedávna byly využívány téměř výlučně aerobní procesy, ale v posledních desítkách let se využívání anaerobních procesů zařadilo na úroveň aerobních procesů. Proč tomu tak je? V rámci bilance energie jednoznačně vyplývá, že při anaerobních procesech je téměř 90 % energie původně obsažené v substrátu zachováno ve vzniklém bioplynu, 5 až 7 % je spotřebováno na růst nové biomasy a 3 až 5 % se ztrácí ve formě reakčního tepla. Oproti tomu při aerobních procesech je přibližně 60 % energie spotřebováno na syntézu nové biomasy a 40 % se ztrácí ve formě reakčního tepla. Z bilance uhlíku vyplývá, že při anaerobních procesech přechází 95 % uhlíku do bioplynu (metan, oxid uhličitý) a 5 % do biomasy, ale při aerobních procesech je 50 % uhlíku ze substrátu přeměněno na biomasu a 50 % na oxid uhličitý (Dohányos a kol., 1996).

Při porovnávání aerobního a anaerobního procesu můžeme sledovat výsledky rozkladu glukózy, jehož výsledkem je tato bilance, jež uvádí Pastorek a kol. (2004):

proces aerobní:



proces anaerobní:



(Pastorek a kol., 2004).

Z tohoto porovnání jasně vyplývá, proč jsou v současné době upřednostňovány anaerobní procesy. Je to pro jejich neoddiskutovatelné výhody, především transformaci a zušlechtní odpadních organických látek do energeticky bohatého bioplynu a za určitých podmínek je možné racionálně využít fermentační zbytek.

Proto je zhodnocování fermentačního zbytku zaměřeno také na vylepšení technik jeho zpracování, za cílem zvýšit jeho výživovou hodnotu, a díky tomu snížit závislost na používání umělých hnojiv. Zároveň také vytvořit nové a dlouhodobě udržitelné trhy pro fermentační zbytek a jeho produkty (Frischmann, 2012).

3.1 Anaerobní digesce

Anaerobní rozklad je soubor dílčích, na sebe navazujících biologických procesů, na kterých se podílí několik základních funkčních skupin anaerobních mikroorganismů. Rozklad organických látek až na konečné produkty – metan, oxid uhličitý a fermentační zbytek – vyžaduje jejich koordinovanou metabolickou součinnost. Produkt jedné skupiny mikroorganismu se stává substrátem skupiny druhé, a proto nedostatečná aktivita jen jedné skupiny může způsobit porušení dynamické rovnováhy v celém systému a snížení účinnosti procesu (Dohányos a kol., 1998).

Biologický rozklad organických látek v anaerobních podmínkách, je proces, který se může nazývat metanová fermentace, metanové kvašení, anaerobní fermentace, anaerobní digesce, biogasifikace, biometanizace, biochemická stabilizace organické látky (Švec a kol., 2010) (Dohányos a kol. 1998). V této práci se z důvodu přehlednosti bude používat výraz anaerobní fermentace. Mikrobiální rozklad organické hmoty za anaerobních podmínek probíhá v přírodě samovolně, především na dně rybníků, v močálech (Dohányos a kol., 1998), ale také v usazeninách moří, řek a jezer, rašeliništích v neprovětrávaných vrstvách půdy (Schulz et Eder, 2004) a podobně, kde se svými produkty (metan a oxid uhličitý) výrazně účastní atmosférického uhlíkového cyklu (Dohányos a kol., 1998). Tento přirozený biologický proces je v čistírnách odpadních vod a v bioplynových stanicích využíván cíleně k ekologickému zpracování biomasy. Jde o bioenergetickou přeměnu organických látek, při které nedochází ke snížení jejich hnojivé hodnoty (Hlavatá, 2004).

Produktem anaerobní digesce je bioplyn a biologicky stabilizovaný substrát – fermentační zbytek, který je možno dále zpracovávat a získat z něj tuhou složku separát a tekutou složku fugát (viz kapitola 3.3.)

3.1.1 Základní fáze anaerobního procesu

Proces rozkladu má čtyři fáze: hydrolýza, acidogenese, acetogenese a metanogenese.

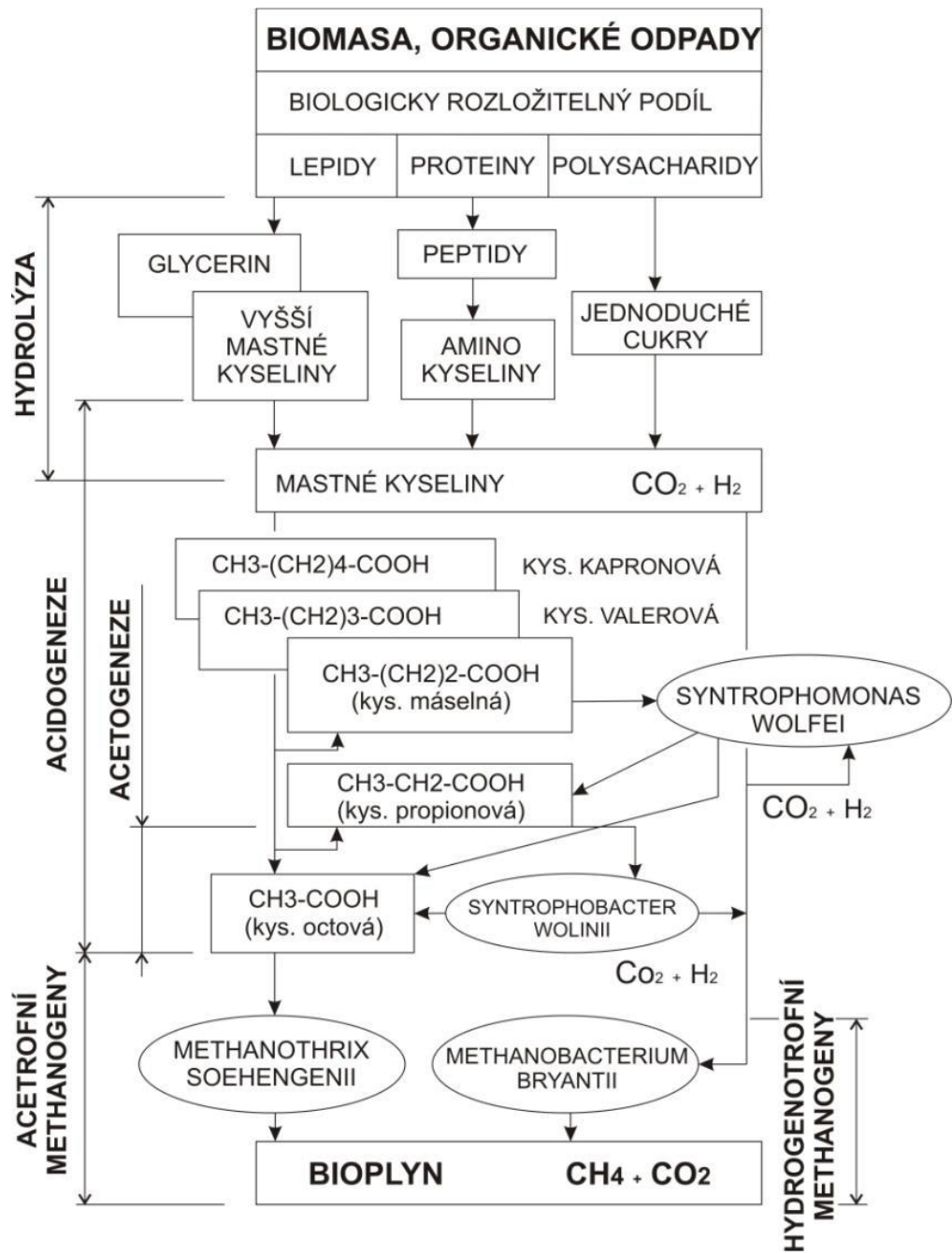
V první fázi rozkladu - hydrolýze - jsou rozkládány makromolekulární rozpuštěné i nerozpuštěné organické látky (polysacharidy, lipidy, proteiny) na nízkomolekulární látky rozpustné ve vodě pomocí extracelulárních hydrolytických enzymů (xylanáza, amyláza, lipáza a proteáza) produkovaných hlavně fermentačními bakteriemi. Vznikající nízkomolekulární látky jsou schopny, na rozdíl od vysokomolekulárních látek, transportu dovnitř buňky (Dohányos a kol., 1998). Rychlost a stupeň hydrolýzy materiálů je různý. Ze sacharidů se dobře hydrolizuje celulóza a hemicelulóza, hůře pak pektiny a škrob, které potřebují delší časové období, lignin je nehydrolyzovatelný. Stupeň hydrolýzy bílkovin je nižší než u sacharidů a často nižší v porovnání s tuky, u kterých je potřebné nejdříve zajistit jejich emulgaci tak, aby mohl působit enzym lipáza. Hydrolýza se stává limitujícím faktorem anaerobní fermentace v případě, pokud do ní vstupují těžko rozložitelné materiály (Gerardi, 2003).

Během druhé fáze – acidogenese jsou produkty hydrolýzy - nízkomolekulární látky, uvnitř buňky rozkládány dále na jednodušší organické látky (kyseliny, alkoholy, CO₂, H₂). Fermentací nízkomolekulárních látek se tvoří řada konečných redukováných produktů, které jsou závislé na charakteru počátečního substrátu a na podmínkách prostředí. Při velmi nízkém parciálním tlaku vodíku jsou produkovány hlavně kyselina octová, H₂ a CO₂, při vyšší koncentraci vodíku v systému jsou tvořeny organické kyseliny vyšší než octová, dále kyselina mléčná, etanol apod. (Dohányos a kol., 1998). Bakterie, které se účastní acidogenese, jsou charakteristické značnou tolerancí k nízkým hodnotám pH (Tvrzník a kol., 2013).

Během třetí fáze rozkladu – acetogenese – probíhá oxidace vyšších produktů acidogenese na elementární vodík, oxid uhličitý a kyselinu octovou. Syntrofní acetogenní mikroorganismy produkující vodík jsou zde velmi důležitou mikrobiální skupinou, protože rozkládají organické kyseliny vyšší než octovou (hlavně propionovou kyselinu), alkoholy a některé aromatické sloučeniny. Jejich těsná součinnost s dalšími skupinami mikroorganismů, které spotřebovávají jimi tvořený vodík (metanogeny, sulfát redukující bakterie) je pro ně nezbytná (Dohányos a kol., 1998). K tomu, aby

mohla efektivně probíhat acetogenese, je nutný nízký parciální tlak vodíku, v prostředí nejlépe $<10^{-4}$ atm. Při vysokém parciálním tlaku vodíku je inhibována oxidace kyseliny máselné, kapronové, propionové a valerové a klesá produkce kyseliny octové, oxidu uhličitého a vodíku. Acetogenní mikroorganismy mají dlouhou generační dobu. Tato fáze velmi často silně ovlivňuje rychlost fermentačního procesu a konečný stupeň rozkladu materiálu. Acetogenní mikroorganismy dosahují 2 - 4 krát nižší míry přeměny substrátu, při současně výrazně delší generační době ve srovnání s hydrogenotrofními metanogeny (Bischofsberger et al., 2005). Během čtvrté fáze – metanogenese – metanogenní mikroorganismy rozkládají své specifické substráty, což jsou některé jednoduhlíkaté látky (metanol, kyselina mravenčí, metylaminy, CO_2 , CO , H_2) a z více uhlikatých jen kyselina octová. Produktem rozkladu je bioplyn s hlavními složkami metanem a oxidem uhličitým (Dohányos, a kol., 1998). Striktně anaerobní metanogenní mikroorganismy podílející se na metanogenezi patří do říše Archae a patří k nejstarším organismům na Zemi. Jedná se o početnou skupinu, je známo více než padesát druhů metanogenů. Na rozdíl od Eubacterií nemají buněčnou stěnu tvořenou mureinem, mají rovněž jiné složení cytoplasmatické membrány. Obsahují specifické koenzymy M skládající se z koenzymů F420 a F430. Koenzym M slouží k redukci oxidu uhličitého na metan. Tyto koenzymy významně přenášejí vodík (Gerardi, 2003). Substráty vhodné pro metanogenní mikroorganismy mohou v tomto stadiu konkurenčně zpracovávat také denitrifikační a sulfát redukující bakterie, pokud jsou přítomny jejich konečné elektronové akceptory (Dohányos a kol., 1998).

Obrázek č. 1. Schéma vzniku bioplynu



(Straka a kol., 2006)

3.1.2 Podmínky anaerobního fermentačního procesu

Pro optimální průběh anaerobního fermentačního procesu je potřeba zajistit specifické procesní podmínky pro fermentační bakterie, přičemž jednotlivé fáze procesu probíhají zároveň, ale požadavky na podmínky se mění (Tvrzník a kol., 2013).

Tabulka 1, Základní podmínky pro optimální průběh anaerobní fermentace

Parametr	Hydrolyza/Acidogenese	Acetogenese/Metanogenese
Teplota	25 - 35 °C	Mezofilní (32 - 42 °C) Termofilní (45 - 58 °C)
pH	5,2 - 6,3	7,5 - 8,2
C:N	10 - 45:1	20 - 30:1
Obsah sušiny	< 40 % sušiny	< 30 % sušiny
Redox potenciál	- 300 až + 400 mV	< - 250 mV
C:N:P	500:15:5-3	600:15:5-3
Stopové prvky	Fe, Ni, Co, Mo, Se	

(Bischofsberger et al. 2005).

Během všech fází anaerobního procesu mikroorganismy potřebují následující životní podmínky:

Vlhké prostředí

Pro optimální činnost bakterií je vhodné, aby substráty obsahovaly alespoň 50 % vlhkosti.

Zabránění přístupu světla

Zabránění přístupu světla je vhodné, protože světlo sice bakterie neničí, ale zpomaluje proces (Schulz et Eder, 2004).

Teplota

Teplota má zásadní vliv na průběh anaerobní fermentace. Rozmezí teploty, ve které jsou bakterie aktivní, se pohybuje mezi 0 °C až 70 °C. Praxe ukázala tři typické teplotní oblasti, které jednotlivým bakteriálním kmenům prospívají. Psychofilní kmeny

– teploty pod 20 °C, mezofilní kmeny – teploty od 25 – 35 °C, v praxi jsou v reaktorech využívány mezofilní organismy do 40 °C a termofilní kmeny – teploty nad 45 °C. Rychlost procesu fermentace je na teplotě enormně závislá, čím je teplota vyšší, tím rychleji se substrát rozkládá a tím vyšší je produkce plynu (Schulz et Eder, 2004). BPS jsou v našich podmínkách provozovány převážně v teplotním režimu mezofilním, méně pak termofilním. Teplotní režim psychofilní není využíván z důvodu nízké produkce bioplynu. Pokud nejsou splněny podmínky teplotního rozmezí jednotlivých metanogenních mikroorganismů, dochází k poklesu množství a výrazně se snižuje kvalita vzniklého bioplynu. Mezofilní teplotní procesy jsou vysoce stabilní ve srovnání s termofilním procesem a je u nich dosahováno nižších měrných výnosů, nižšího zatížení a vyšší viskozity fermentované směsi. Oproti tomu při termofilních procesech je nutné počítat s vyšší citlivostí na změny procesních podmínek, skladbě a kvalitě vstupních materiálů. Pro mezofilní procesy jsou hraniční teplotní změny v rozmezí 2 – 3 °C, změny v řádu desetin °C jsou limitující pro termofilní procesy. Vliv teploty se negativně projevuje zejména v zimním období, kdy je do fermentoru dávkován materiál s nízkou teplotou (Tvrzník a kol., 2013).

Hodnota pH

Metan vzniká anaerobní fermentací při úzkém rozpětí pH 6,5 – 8,5 s optimem 7 – 8 (Weiland et Rieger, 2001). Substráty mohou být alkalické či kyselé povahy a proto je potřeba upravovat pH tak, aby byly zajištěny optimální podmínky. V substrátech jako je kejda a hnůj nastává tento optimální stav pH obvykle samovolně vlivem tvorby N-amon. Naopak přidávat vápno je nutné u kyselých substrátů jako jsou syrovátka, siláž a výpalky, z důvodu zvýšení pH (Schulz et Eder, 2004). Na pH má vliv obsah nižších mastných kyselin, N-NH_4^+ a NH_3 . Při nárůstu koncentrace nižších mastných kyselin pH klesá, s rostoucími koncentracemi N-amon pH roste. U pH se uplatňují pufrací vlastnosti a změny koncentrací nižších mastných kyselin amonných iontů, které se nemusí okamžitě projevit na změně pH (Tvrzník a kol., 2013).

Tlak v reaktoru

S rostoucím tlakem se zvyšuje množství CO_2 a dalších plynů uvolněných do vody a tím dochází k nárůstu obsahu plynů v bioplynu. Odstranění materiálu ze dna

fermentoru obsahujícího rovněž CO₂, je jedním ze způsobů zvýšení kvality bioplynu (Kaltschmitt et Hartmann, 2001).

Přísun živin

Metanové bakterie nemají schopnost rozložit tuky, bílkoviny, sacharidy (škrob, celulóza) v čisté formě. Pro svou buněčnou stavbu potřebují rozpustné dusíkaté sloučeniny, minerální látky a stopové prvky. Důležitý je také poměr uhlíku a dusíku (poměr C:N), který by měl činit 20:1 až 40:1, optimální poměr C:N je 30:1. V kejďě a hnoji jsou tyto látky zastoupeny v dostatečném množství.

Velikost částic substrátu

Ve vodě nerozpustné organické látky způsobují problémy, namotávají se na čerpadla atd., je nutné buď rozdrtit (např. tukové přídavky), anebo strukturovat (např. celulóza), tím vzniknou velké kontaktní plochy, pro snadnější „napadení“ substrátu bakteriemi. Dlouhou trávu, slámu anebo bioodpad je nutné dezintegrovat na vlákna, protože jinak fermentují velmi dlouho a způsobují problémy v reaktoru (Schulz et Eder, 2004).

Inhibitory

Antibiotika, chemoterapeutika, nižší mastné kyseliny a desinfekční prostředky jsou schopny proces fermentace zabrzdit anebo zcela zastavit, obzvláště pokud se v substrátu vyskytují ve vyšších koncentracích (Schulz et Eder, 2004).

Zatížení reaktoru

Měrná jednotka „zatížení reaktoru“ (1 kg os/m³.d; os = organická sušina) udává množství organické sušiny v m³/den, která může být doplněna do fermentoru, bez toho, aby se bakterie překrmily a tím nedošlo k zastavení procesu. Běžné zatížení při 35 °C je mezi 0,5 - 1,5 kg os/m³.d organické sušiny (Schulz et Eder, 2004).

Rovnoměrný přísun substrátu

Kvůli zabránění nadměrnému poklesu teplot v plnicí zóně je nutný rovnoměrný přísun substrátu v co nejkratších intervalech, nejlépe jednou až dvakrát denně, v žádném případě ne týdně (Schulz et Eder, 2004).

Odplynování a kontinuální míchání substrátu

Substrát musí být promíchán (několikrát denně) a vzniklý plyn se musí z fermentační nádrže průběžně odvádět proto, aby tlak plynu v nádrži nevzrostl do nebezpečné výše (Schulz et Eder, 2004). Míchání fermentovaného materiálu v reaktoru je důležité (zajišťuje homogenitu, rozložení pevných částic a teploty). Také omezuje tvorbu pěny a usazenin snižujících aktivní pracovní prostor reaktoru. Čerstvý materiál by měl být rychle nadávkován. Z ekonomických důvodů se využívá diskontinuální míchání v délce 1 – 3 hodiny, 3 – 6krát denně je odpovídající alternativou ke kontinuálnímu míchání (Gerardi, 2003).

Doba zdržení substrátu v reaktoru

Doba zdržení substrátu v reaktoru musí být zvolena tak, aby z reaktoru s výstupním materiálem nebylo odstraněno větší množství metanogenních mikroorganismů než které stačilo po tuto dobu narůst, případně bylo dodáno v novém substrátu (Kaltschmitt, 2001). Rychlost rozkladu organických látek závisí na množství a kvalitě aktivní kultury mikroorganismů a proto je důležité udržovat jejich koncentraci v reaktoru co nejvyšší. Koncentrace biomasy mikroorganismů je ovlivňována množstvím různých faktorů a je závislá v přímé úměře na koeficientu produkce biomasy, množství odstraněného substrátu a době zdržení biomasy mikroorganismů a nepřímo závisí na hydraulické době zdržení, dle níže uváděné rovnici:

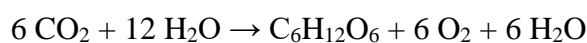
$$X = \frac{\Theta_x Y \Delta S}{\Theta (1 + k_d \Theta_x)}$$

Kde: X [kg/m³] - koncentrace biomasy mikroorganismů v reaktoru; Y [kg/kg] - koeficient produkce biomasy; ΔS [kg/m³] - množství odstraněného substrátu; Θ_x [d] - době zdržení biomasy mikroorganismů; Θ [d] - hydraulická doba zdržení; k_d [1/d] - rychlostní konstanta úbytku biomasy. Z výše uvedené rovnice vyplývá, že při ostatních

konstantních parametrech je koncentrace biomasy mikroorganismů v reaktoru úměrná poměru Θ_x/Θ (Dohányos, 2008)

3.1.3 Složení zpracovávané biomasy

Na zemském povrchu a v zemské atmosféře stále dochází k chemickému a fyzikálnímu oběhu prvků a sloučenin. Fotosyntézou vzniká z oxidu uhličitého a vody při působení enzymů, chlorofylu a světelné energie velké množství organických látek. Mechanismus fotosyntézy je složitý a biochemickou reakci s využitím světelné energie a chlorofylu můžeme znázornit takto (Pastorek a kol., 2004):



Biomasu můžeme definovat jako organickou hmotu rostlinného původu vzniklou na bázi fotosyntetické konverze sluneční energie. Pod pojmem biomasa si však můžeme také představit substanci biologického původu, která obsahuje rostlinnou biomasu (fytomasu) pěstovanou na půdě, hydroponicky nebo ve vodě či živočišnou biomasu (Pastorek a kol., 2004). Zdrojem biomasy jsou také různé druhy odpadů (komunální atp.) či vedlejší produkty z potravinářských a zemědělsko-průmyslových odvětví (vedlejší živočišné produkty z jatek, pivovarské mláto, výpalky atp.) (Drosg et al., 2015). Každý organický materiál s vysokým obsahem spalitelných látek a sušinou menší než 50 % lze teoreticky využívat pro anaerobní fermentaci (Hlavatá, 2004).

K co nejefektivnějšímu zpracování je nutné, aby podíl použitých vstupních materiálů byly v určitém poměru. Podíl organické hmoty (sušiny) > 60 %, Sušina 7 – 25 %, poměr C:N 20 – 30:1, pH 6,5 – 7,5 (Hlavatá, 2004).

Pokud je v biomase připravené pro vstup do reaktoru obsažen i fermentační zbytek, či fugát, je nutné mít na zřeteli, že při jeho recirkulaci může nastat nahromadění amoniakálního dusíku, těkavých mastných kyselin, biologicky nerozložitelných meziproduktů a dalších inhibičních látek. To může mít za následek změny v anaerobním prostředí, inhibici mikrobiální aktivity, což může vést až k úplné nefunkčnosti anaerobního procesu (Hu et al., 2014). Solnost je dalším důležitým faktorem, který může způsobit inhibici. Zatímco mírné koncentrace solí jsou nezbytné pro metanogenní růst, vysoký obsah solí může způsobit dehydrataci buněk metanogenních organismů (Zeb et al., 2016).

Hodnocení biomasy dle vlhkosti zpracovávaného materiálu

Tuhé materiály zpracované bioplynovou technologií jsou charakteristické vysokou sušinou (18 – 30 %, výjimečně pak 50 %). Naopak tekuté materiály zpracované bioplynovou technologií mají nízký podíl sušiny 0,5 – 3 % a mají negativní energetickou bilanci. V případě vyššího podílu sušiny 3 – 14 % se pak jedná o pozitivní energetickou bilanci (Pastorek a kol., 2004).

3.2 Produkty anaerobní digesce

Produktem anaerobní fermentace organických materiálů je fermentační zbytek a bioplyn. Fermentační zbytek obsahuje biomasu mikroorganismů, které se účastní vlastní fermentace a nerozložený zbytek zpracovaných surovin a bioplyn je směs plynů (zejména CH₄, CO₂, H₂, N₂, H₂S).

3.2.1 Bioplyn

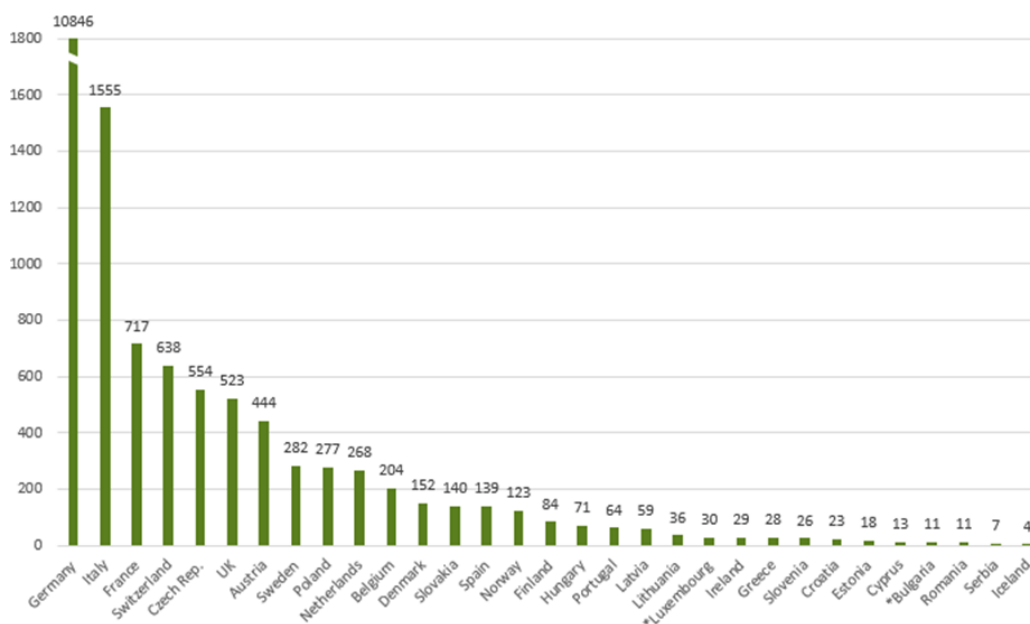
Bioplyn je produktem látkové výměny metanových bakterií, ke které dochází, když bakterie rozkládají organickou hmotu (Schulz et Eder, 2004).

3.2.1.1 Historie výroby a použití bioplynu

Jak uvádí Třináctý (2013) jedná se o přirozený proces, při kterém dochází k rozkladu organických látek bez přístupu vzduchu a zároveň dochází ke vzniku bioplynu, který byl znám již ve středověku. Tím, kdo je však považován za objevitele řízené anaerobní fermentace, je italský fyzik A. Volta, který již v roce 1776 používal první laboratorní anaerobní fermentor, a také prokázal přítomnost metanu v bioplynu. Naproti tomu mikrobiální původ bioplynu prokázal teprve v roce 1906 vědec Omelianski. Teprve ve 20. století nastává rozvoj anaerobních technologií, především při anaerobní stabilizaci čistírenských kalů. Zpočátku byl bioplyn (tehdy označovaný za kalový plyn) používán především k vytápění a svícení v samotných provozech čistíren odpadních vod. Od dvacátých let 20. století se technologie na zpracování čistírenských kalů postupně zdokonaluje, vznikají samostatná zařízení pro anaerobní digesci, objevují se první vyhřívané reaktory, čímž je zvýšena efektivita anaerobního rozkladu. Od 30. let potom začíná intenzivní výzkum procesu anaerobní fermentace. Teprve v sedmdesátých letech 20. století začaly vznikat první české bioplynové stanice. Byly

to zejména bioplynové stanice stavěné u velkovýroben prasat. Bioplyn v těchto zařízeních byl spalován v teplovodních kotlích a teplo se užívalo v pavilonech živočišné výroby k vytápění a technologickým účelům. V dalším období byl bioplyn používán v plynových motorech z ČKD Hořovice k výrobě elektrické energie. Dnes se ke společné produkci elektrické energie a tepla využívají kogenerační jednotky (Třináctý, 2013). V České Republice je ve stálém provozu více než 500 bioplynových stanic (Stambasky et al., 2016). Podle Národního akčního plánu pro obnovitelné zdroje z roku 2010 (NAP) by v roce 2020 měly být v ČR v provozu bioplynové stanice o celkovém instalovaném výkonu 417 MW_e a vyrábět okolo 3 000 GWh_e ročně, tedy asi dva a půl násobek dnešní hodnoty (tento předpoklad se vztahuje k době, kdy byla vytvořena tato studie). Celkem je tedy možné očekávat potenciál disponibilního tepla ve výši cca 8 500 TJ ročně (za předpokladu převažující výroby v kogeneračních jednotkách) (Šafařík. M., 2012).

Graf č.1. Počet bioplynových stanic v Evropě v roce 2015



(Stambasky et al., 2016)

Z celkového množství elektrické energie z produkce bioplynových stanic v ČR v roce 2015, představuje elektrická energie vzniklá ze zpracování zemědělských surovin 93 % (Stambasky et al, 2016), ostatní vzniklá elektrická energie pochází ze zpracování komunálního odpadu. Dalším významným zdrojem výroby bioplynu jsou čistírny odpadních vod.

3.2.1.2 Rozdělení bioplynových stanic

Bioplynové stanice můžeme členit dle zpracování biomasy na stanice zemědělské, čistírenské a bioplynové stanice ostatní, které dále dělíme na průmyslové a komunální (Kuraš a kol., 2008).

Zemědělské anaerobní fermentační jednotky

Tento druh patří mezi nejrozšířenější, zpracovávají se v nich cíleně pěstované energetické plodiny (např. kukuřice, cukrová řepa, tráva) a vedlejší zemědělské produkty (kejda a hnůj). Výhodou těchto jednotek je relativně levná technologie, možnost využít fermentační zbytek na vlastních pozemcích či poskytnout jej okolním zemědělcům k dalšímu využití. Skýtá se zde také uplatnění pro dosud nevyužitou biomasu – luční tráva či zbytky z údržby zeleně (Novotný, 2016).

Ostatní bioplynové stanice

Tyto jednotky jsou určeny ke zpracování biologicky rozložitelných odpadů, jedná se o biologicky rozložitelný komunální odpad, odpad z potravinářského průmyslu, maloobchodu aj. Vstupní materiál je nesourodý a může obsahovat také choroboplodné zárodky. Proto musí být tento materiál před vstupem do fermentačního procesu protříděn na třídící lince, homogenizován (podrcen na jemnou frakci) a hygienizován (likvidace choroboplodných zárodků zahřátím substrátu na stanovenou teplotu). Z důvodu různorodosti složení bioodpadu, je nutné celý proces fermentace řídit tak, aby proběhl optimálně a nedošlo k jeho kolapsu (Novotný, 2016).

Rozdělení stanic dle technologického dávkování surového materiálu

Stanice dělíme na diskontinuální s přerušovaným provozem, cyklické a dávkové, kde doba jednoho pracovního cyklu odpovídá době zdržení ve fermentoru. Používáme jej převážně při suché fermentaci tuhých organických materiálů, při manipulaci náročné na obsluhu materiálu.

Semikontinuální, kdy čas který je mezi jednotlivými dávkami, je kratší než doba zdržení materiálu ve fermentoru. Tento způsob je nejpoužívanějším v plnění fermentoru při zpracování tekutých organických materiálů. Tento materiál dávkujeme 1x – 4x

někdy i vícekrát za den. Při vstupu do fermentoru má jen malý vliv na změnu parametrů fermentoru (teploty, homogenity) – je jednoduchý na obsluhu.

Kontinuální s plněním fermentorů jsou určeny pro zpracování tekutých organických odpadů s velmi malým obsahem sušiny (Pastorek a kol., 2004).

3.3 Fermentační zbytek

V BPS nedochází ke kompletní konverzi, ale část nerozložené suroviny společně s technologickou vodou je vedlejším produktem výroby bioplynu nazývaným fermentační zbytek. Pokud je fermentační zbytek mechanickou separací zpracován, vzniká pevná složka tzv. separát (ochuzený o snadno degradovatelné sloučeniny) a kapalná složka tzv. fugát (s nízkým obsahem sušiny a převahou snadno dostupných živin) (Tlustoš a kol., 2014). Fermentační zbytek je tedy nerozložená část zpracované suroviny a biomasa mikroorganismů účastnících se fermentace (Havlíčková, 2008). Jedná se o tmavě šedou až černou hustou heterogenní tekutinu (Tlustoš a kol., 2014). Tato tekutá hmota se vyznačuje obsahem sušiny obvykle okolo 10 % (Míchal a kol., 2016) a významným podílem nerozložené pevné organické fáze (60 – 80 %) (Tlustoš a kol., 2014). Fermentační zbytek se podle Chamberse (2011) vyznačuje vysokým obsahem dusíku (2,3 - 4,2 kg/t), fosforu (0,2 - 1,5 kg/t) a draslíku (1,3 - 5,2 kg/t) a vyšší hodnotou pH (7 až 9,5). Kolář a Vaněk (2012) upozorňují, že fermentační zbytek bychom mohli považovat za minerální dusíkaté hnojivo, problém je ale v tom, že tento minerální dusík rostlinami využitelný, je obsažen téměř výhradně v tekuté fázi fermentačního zbytku – fugátu. Digestátem (fermentačním zbytkem) se podle nařízení vlády č. 262/2012 Sb., rozumí hnojiva s rychle uvolnitelným dusíkem, v nichž je poměr uhlíku k dusíku nižší než 10. Při dalším zpracovávání fermentačního zbytku je třeba mít na paměti, že jeho složení je variabilní, z důvodu různého složení a poměru vstupních materiálů (Bamelis et al., 2015).

3.3.1 Vlastnosti fermentačního zbytku jako hnojiva

Fermentační zbytek je cenným hnojivem pro půdu, bohatým na dusík, fosfor, draslík a stopové prvky. Ve srovnání se surovou chlévskou mrvou, je fermentační zbytek efektivnějším hnojivem a to v důsledku vyšší homogenity a dostupnosti živin při lepším poměru C/N (Al Seadi, et al., 2008). K tomu Marada (2008) uvádí, že při

srovnání s ohledem na použité suroviny má fermentační zbytek oproti klasickým statkovým hnojivům poměrně vysoký celkový obsah dusíku - 0,2, ale až i 1 % v substrátu, vyšší pH 7 – 8, dále pak nižší obsah uhlíku, kde se v sušině pohybuje v rozmezí 2 – 13 %. Pokud je fermentační zbytek aplikován do půdy jako hnojivo přímo, bez dalšího zpracování, je v dávce 1 t fermentačního zbytku 5 kg dusíku na ha. Jeho složení představuje riziko ztráty dusíku v plynné formě NH_3 . Z tohoto důvodu se u něj doporučuje aplikace hadicovými aplikátory. Pro lepší hnojivé účinky by se dusík měl vyskytovat ve fermentačním zbytku ve formě NH_4^+ . Kvalitní fermentační zbytek je hnojivem, které se vyznačuje obsahem hodnotných organických látek a minerálních živin. Díky vhodné skladbě vstupních surovin, jejich předúpravě a hlavně dostatečné době zdržení vstupních surovin jeví jen malé či žádné stopy zápachu.

Rozsah odbourávání organických látek ve fermentačním zbytku je závislý na podmínkách fermentace, hlavně době zdržení. Pokles obsahu organických látek se v průběhu fermentace pohybuje v závislosti na zpracované surovině od 40 do 65 %. Výsledná sušina fermentačního zbytku se většinou pohybuje v rozsahu 4 - 9 % (Havlíčková 2008). Pecen (2014) uvádí rozsah asi 6 – 8 %. Koncentrace dusíku, fosforu, draslíku a i dalších prvků zůstává prakticky stejná i ve fermentačním zbytku vzniklém po anaerobní fermentaci.

3.3.2 Zpracování a využití fermentačního zbytku

Pokud nechceme fermentační zbytek aplikovat přímo, je možné ho dále upravovat a to několika způsoby. Fyzikální metody úpravy, lze obecně rozdělit do tří kategorií – zahušťování, odvodňování a čištění. Při zahušťování dochází k částečnému oddělení pevné (separát) a kapalné frakce (fugát) fermentačního zbytku. Při zvýšené koncentraci pevných látek je separát polotuhou hmotou s hlavním podílem sušiny. Zahušťování se obvykle používá v počáteční fázi úpravy, aby se zmenšil objem a zlepšilo následné zpracovávání fermentačního zbytku (Frischmann, 2012). Také odvodňování se používá v počáteční fázi, po odvodnění vzniká sušina, jejíž snížený objem značně zjednodušuje manipulaci a snižuje následné náklady na dopravu a také se snižuje environmentální dopad (nebezpečí globálního oteplování, okyselování). Nicméně je důležité sledovat obsah živin v porovnání s původním fermentačním zbytkem (Tampio et al., 2016). Primárně je preferováno využití fermentačního zbytku aplikací na pole a teprve ve chvíli, kdy toto nelze realizovat, je nutné přistoupit k čištění. Jedním ze způsobů čištění

je používání polopropustné membrány, která odděluje vodu od zbývající kapaliny. V závislosti na specifické membránové selekci, propustná membrána odděluje nečistoty z fermentačního zbytku na molekulární úrovni, a tím vzniká proud permeátu (vyčištěná voda) (Frischmann, 2012).

Mechanické oddělení pevného a tekutého podílu fermentačního zbytku lze provádět šnekovým separátorem. Šroub lisu separátoru odděluje částice, které procházejí oky síta a regulací tlaku na šroub lze získat separát s obsahem sušiny v rozmezí 22 – 30 %. Bylo zjištěno, že po separaci fermentačního zbytku mají fosfáty tendenci zůstat v separátu a amoniakální dusík zůstává ve fugátu (Ditl et al, 2016).

Další možností separace je použití odstředivky, ve které jsou jednotlivé složky odděleny pomocí odstředivé síly. Střed dekantační odstředivky sestává z bubnu a šroubu uvnitř. Při vysokých otáčkách se nerozpustné složky těžší než voda přichycují na stěny bubnu (Bamelis et al, 2015).

3.4 Separát

Separát svým složením, stejně jako fermentační zbytek, odráží vstupní materiály použité při anaerobním procesu (Tlustoš a kol, 2014). Je to tuhá nerozložená frakce organických látek vláknité povahy, vzniklá při dalším separování fermentačního zbytku (Dubský a Kaplan, 2012). Separát se vyznačuje poměrně vysokou sušinou 20 – 30 % a může být následně využit pro řadu účelů (např. pěstební substrát, anebo jeho složka) (Hlavatá, 2004), či jako podestýlka pro hospodářská zvířata, a také může být kompostován na kvalitní statkové hnojivo (Ditl et al, 2016). Dále ho lze dosušovat a lisovat do různých podob, nejčastěji jako brikety či pelety s přídatným materiálem (dřevní štěpka, sláma) a tím transformovat na biopalivo (Hlavatá, 2004).

3.5 Fugát

Jak bylo výše uvedeno, při dalším zpracování fermentačního zbytku vzniká tmavě šedá až černá tekutá frakce s vyšším obsahem živin, označovaná jako fugát. Vyznačuje se nízkou sušinou do 3 %, pH se pohybuje podobně jako u fermentačního zbytku v rozmezí 7 – 9,5 (Tlustoš a kol., 2014). Zároveň obsahuje relativně vysoké koncentrace živin – zejména amoniakálního dusíku (5 - 15 % sušiny; koncentrace většinou

v jednotkách g/l), draslíku a fosforu (cca 1 % sušiny, většinou desítky až stovky mg/l) (Hlavatá, 2004). Kromě těchto makronutrientů fugát obsahuje také rostlinné hormony, jako jsou například kyselina gibberelová (GA), kyselina indolactová (IAA) a kyselina abscisová (ABA). Rostlinné hormony pozitivně ovlivňují mnoho fyziologických procesů jako je posílení kořenového systému, vstřebávání živin a mobilizace, odolnost vůči stresu, onemocnění a zpomalení stárnutí (Li et al, 2015). V případě amoniakálního dusíku rozlišujeme dvě formy a to volný NH_3 a amonný kationt NH_4^+ . Amoniak vzniká mikrobiálním rozkladem organických zbytků, exkrementů a moči živočichů a obvykle se váže ve formě amonných solí. Proto je jeho obsah ve fugátu poměrně vysoký 2 – 4,5 g/L. Protože ve vysokých koncentracích je toxický a rychle se uvolňuje do okolního prostředí, musí se jeho obsah ve fugátu eliminovat, při čištění se též musí brát v úvahu i vysoké množství organického podílu a huminových kyselin. Z tohoto důvodu jsou vyvíjeny různé metody k úpravě fugátu (Došek a kol., 2015).

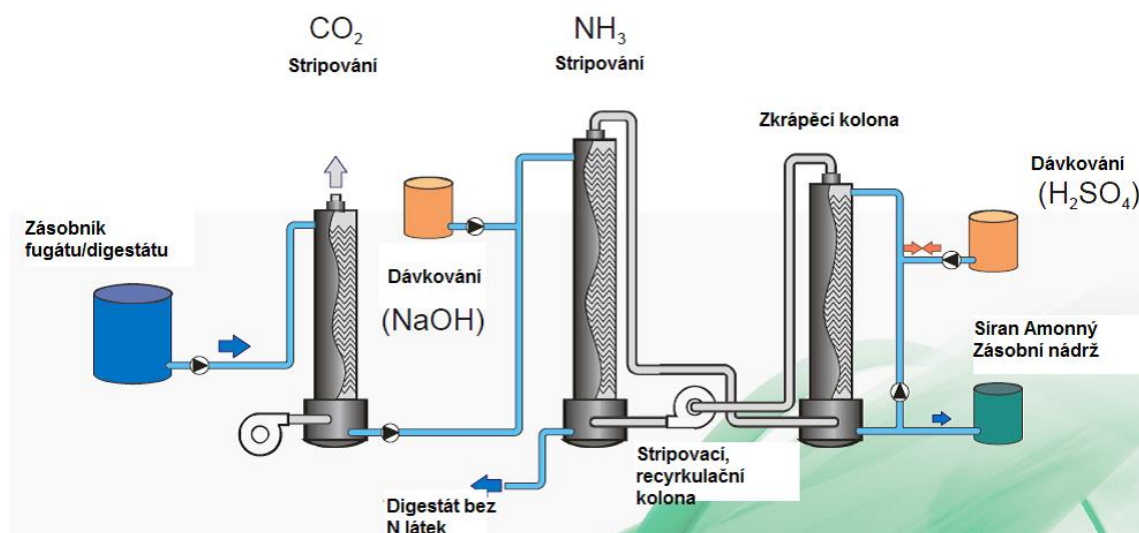
3.5.1 Metody úpravy fugátu

V dalším textu jsou uváděny metody, které připadají v úvahu.

3.5.1.1 Stripování

Stripování je řízený proces, který se používá, v kombinaci s absorpcí, k odstranění amoniaku z fugátu. Stripování je relativně jednoduché a stabilní za předpokladu, že pH a teplota zůstávají konstantní (Rubia et al, 2010). Principem stripování je převedení dusíku vázaného ve fugátu ve formě amonných iontů alkalizací na amoniak a jeho následné vytlačení z vodní fáze provzdušňováním. Uvolněný amoniak se následně zachytává v absorpční koloně do anorganické kyseliny za vzniku amonné soli. Roztok amonné soli se využívá jako tekuté hnojivo (Havličková a kol., 2008)

Obrázek č. 2. Schéma stripovací kolony na bioplynové stanici



(Došek a kol., 2015).

3.5.1.2 Destilace

Při použití technologie destilace je kapalná fáze ze separátoru zalkalizovaná přidávkem $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Vzniklá sraženina se odstraní sedimentací a kapalná fáze se vede přes výměník tepla do destilační kolony. Destilační kolona je vyhřívána vodní parou z kogenerační jednotky, v níž je spalován bioplyn. Hlava destilační kolony je chlazená recirkulací reakční směsi z metanizační nádrže, tím se udržuje teplota v metanizační nádrži na požadované hodnotě ($40\text{ }^\circ\text{C}$). V destilační koloně dochází k oddestilování amoniaku a části CO_2 . Odstraňování amoniaku napomáhá zvýšená teplota a zvýšené pH. Amoniak je z destilační kolony odváděn buď v plynném stavu a jímán v kyselině dusičné nebo jako čpavková voda. V absorbéru je do čpavkové vody vháněn bioplyn. Tím dochází k zachycení části CO_2 ve formě hydrogenuhličitanu nebo uhličitanu amonného, současně se z bioplynu odstraní H_2S . Účinnost odstranění amoniaku se pohybuje okolo 90 %. Kapalná fáze je po oddestilování amoniaku vedena přes výměník tepla na aerobní dočišťování (Havličková a kol., 2008).

3.5.1.3 Membránová filtrace, reverzní osmóza

Filtrace fermentačního zbytku se především využívá tam, kde není možné aplikovat fermentační zbytek přímo na zemědělskou půdu. Z tohoto důvodu je nutné jej vyčistit a získat z něj hnojivo, které se dá využít pro další prodej. Z technologického

a investičního hlediska se jedná o nákladnou technologii. Při využití v praxi se jedná o složitý systém předčištění, na počátku procesu se fermentační zbytek úpravou rozdělí na fugát a separát. Z fugátu se zbytek větších částic odstraní pomocí sít, následuje vyčerení pomocí koagulace nebo flokulace. Zbytek kapalné frakce pokračuje na mikrofiltraci, dále na ultrafiltraci a nakonec na reverzní osmózu (Došek a kol., 2015). Výsledný produkt je bohatý na amoniak a organické a anorganické složky (P, K, další soli) (Werener, 2014).

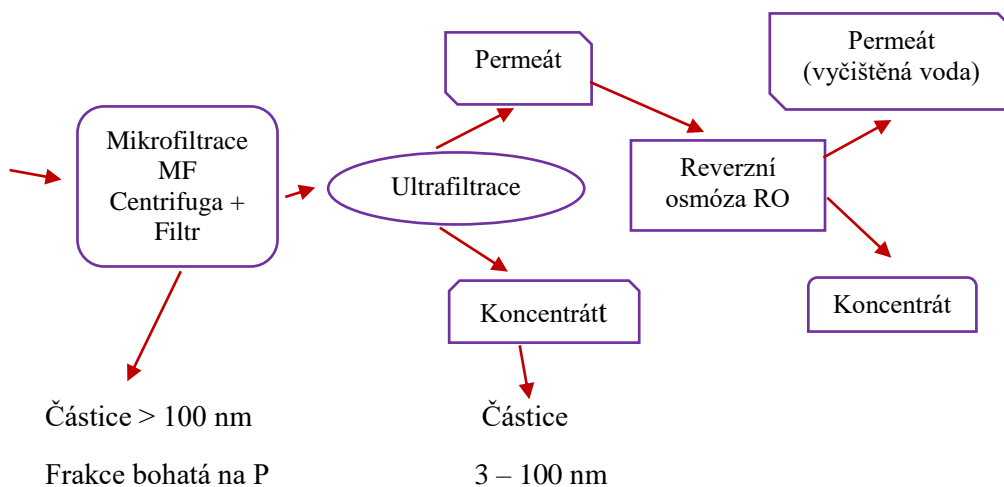
Tabulka č. 2. Různé typy tlakových filtračních membránových technik

Druh techniky	Velikost pórů (nm)	Tlakové rozmezí (bar)
Mikrofiltrace (MF)	> 100	0.1 - 3
Ultrafiltrace (UF)	> 1	2,0 - 10,0
Reverzní osmóza (RO)	Bez pórů	10 - 100

(Lebuf, V. et al., 2013 in Bamelis, L. et al, 2015)

Pro fermentační zbytek se nejčastěji používají keramické membrány, z důvodu toho, že se lépe regenerují a také snesou větší provozní tlaky. Za hlavní výhody této technologie lze považovat zakonzervování nutrientů a snížení objemu hnojiva, které je dále aplikováno na pole. Nevýhodami technologie jsou poměrně vysoké náklady na provoz a regeneraci membrán, navíc permeát (vyčištěná voda po ultrafiltraci) viz. schéma č. může mít při nedodržení technologické kázně relativně vysoký obsah amoniakálního dusíku. Tímto hrozí, podobně jako u fermentačního zbytku, velká ztráta dusíku přechodem do plynné fáze. Zakonzervování pomocí reverzní osmózy je velkou zátěží na membrány, protože vzhledem k obsahu sušiny se membrány rychle zanášejí (pokud není důkladně řešeno předčištění) (Došek a kol., 2015).

Schéma č. 1. Schéma filtrace s reverzní osmózou



(Kozák 2002, Došek a kol., 2015)

3.5.1.4 Biologické čištění

Při biologickém čištění jsou využívány mikroorganismy, které rozkládají organické znečištění ve vodním prostředí. Prostor pro biologické čištění musí být dostatečně velký, tak, aby mohlo dojít k maximální látkové výměně (substrát, produkty látkové výměny) mezi mikroorganismy a fermentačním zbytkem (Vondruška, 2012). Tento proces se nazývá anammox, jedná se o anaerobní oxidaci amoniaku. Při této biologické reakci dochází ke změně dusitanových a amonných iontů na vodu a dusík. Tohoto procesu se účastní bakterie kmene Planctomycetes, zejména sladkovodní rody *Anammoxoglobus*, *Brocadia*, *Jettenia*, a *Kuenenia* a také mořský rod *Scalindua* (Magrí et al, 2013).

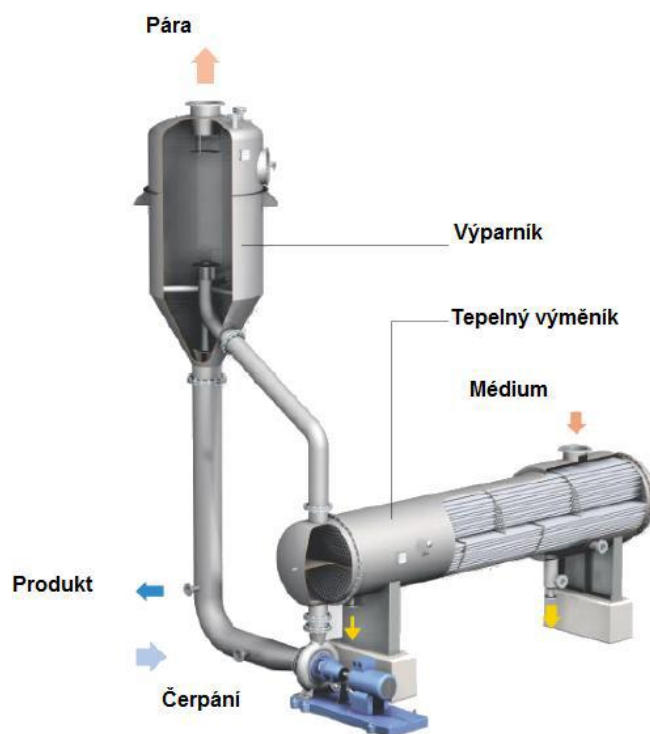
3.5.1.5 Evaporizace, tepelné zahušťování

U této technologie je záměrem minimalizace objemu fugátu jeho tepelným zahuštěním. Cílem je snížit náklady, které je nutné vynaložit na uskladnění fugátu (Bamelis et al, 2015). Při této technologii se využívá zbytkové teplo (z předchozího anaerobního procesu). Použitý výparník využije teplo dodané horkou vodou z kombinované výroby tepla k odpaření fermentačního zbytku. Oběhové čerpadlo vhání vodu přes výměník, kde je dodán dostatek tepla (Hall, 2014). Po zahřátí fugátu se udržuje teplota téměř na bodu varu a tím dochází k odpařování vody, která se následně chlazením kondenzuje a je shromažďována v nádržce na kondenzát (Chiumenti et al,

2013). Výstupem je pak zahuštěný koncentrát. Nevýhoda technologie spočívá v hospodaření s amoniakálním dusíkem, který se odpaří spolu s vodnou frakcí (Hall, 2014).

Tato technologie byla zatím využívána spíše v jiných odvětvích, především v oblasti zpracování zbytků z průmyslové výroby (získávání chemikálií, galvanický průmysl, zpracování skládkového výluhu), v zemědělsko-průmyslovém odvětví (mlékárenský průmysl), v čištění odpadních vod (z mlýnů) a v ostatním průmyslu (zpracování olivových slupek, čištění zbytků z výroby buničiny, dřeva a papíru, kejda prasat). Na úpravu fugátu se tato technologie dosud nerealizuje ve větším měřítku (Chiumenti et al, 2013).

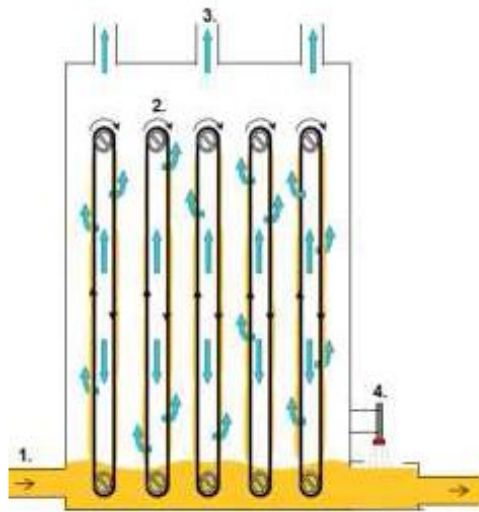
Obrázek č. 3. Zjednodušené schéma evaporizace



(Došek a kol., 2015)

Další možnost evaporizace je pomocí použití rotačních kol, kdy je malé množství fugátu nabíráno na rotační kola (viz č. 2. na obrázku č. 4.), vynášeno do oblastí s vhněným horkým vzduchem (viz. č. 3. na obrázku č. 4.), kontakt horkého vzduchu s vrstvou fugátu způsobí požadované odpařování vody a částečně N-amon (Bamelis et al, 2015).

Obrázek č. 4. Schéma odpařování pomocí rotačních kol

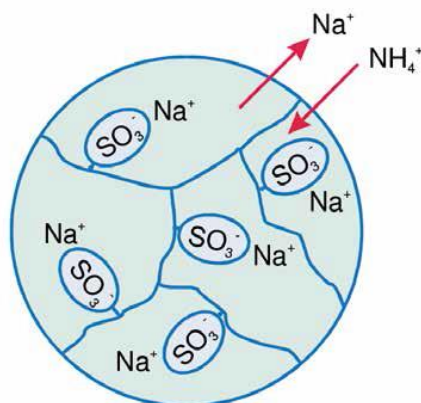


(Bamelis et al., 2015)

3.5.1.6 Iontová výměna

Materiálem používaným v iontoměničích je převážně pryskyřice, která má nabitě postranní řetězce. Nabité ionty např. Na^+ , které jsou vázány na tyto vedlejší řetězce pryskyřice, mohou být nahrazeny jinými stejně nabitými ionty např. NH_4^+ (v případě fugátu) a tím se jejich koncentrace v kapalině sníží. Po určité době je nutné použité pryskyřice vyměnit a může být spuštěn nový cyklus. V praxi se iontová výměna při zpracování fugátu používá pouze okrajově, protože zpracovávaný fugát musí být bez jakýchkoliv částic, a proto tomuto procesu musí předcházet reverzní osmóza s čistícími membránami (Drosg et al., 2015).

Obrázek č. 5. Princip funkce iontoměničových pryskyřic

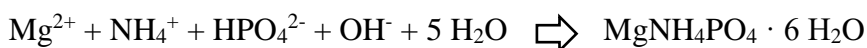


(Drosg et al., 2015)

3.5.1.7 Srážení ve formě struvitu

Reakce probíhá tak, že k předčištěnému fermentačnímu zbytku se přidá kyselina fosforečná a oxid hořečnatý v určitém poměru a vzniká struvit jako sediment. Struvit je vysoce ceněné fosforečné hnojivo (Kottner, 2007).

Reakce popisující vznik struvitu je uvedena v následující rovnici (Drosg et al., 2015).



3.5.1.8 Další metody úpravy fugátu

Další možností je využití biologické předúpravy pH fugátu – nitrifikace, která kromě snížení pH obohatí fugát o nitrátový dusík (Švehla a kol., 2016).

Z důvodu snadného uskladňování a přepravy fugátu je možné provádět jeho granulaci, která se provádí formou vytváření nových vazeb mezi částicemi, přičemž nové vazby mohou být navrženy tak, aby vzniklé granule měly schopnost pozvolného rozložení, proto, aby nedocházelo k odtoku a vyplavování živin předčasně. Jako vhodný pevný materiál, který se může použít k výrobě granulí, se ukázal vápenec, který se v zemědělství používá i k úpravě pH. Je důležité, aby velké procento granulí bylo v rozmezí velikosti 2 – 4 mm a byly stlačovány při síle tlaku 3 – 4,8 MPa a tím se vytvořila velká odolnost proti tlaku a oděru (Mangwandi et al., 2012).

3.5.2 Využití fugátu

Při využití fugátu je nutné především zamezit tomu, aby nedošlo k vyplavení živin a kontaminaci podzemních a povrchových vod. Nejběžnější použití fugátu je v zemědělství, kde fugátem nahrazujeme chemická hnojiva. Z hlediska fyzikálně chemických vlastností půdy je fugát pro rostliny vhodnějším hnojivem, protože jim umožňuje lepší vstřebatelnost živin (Gong et al., 2013). Při aplikaci fugátu s nízkým obsahem sušiny je důležité, kromě znalostí celkového obsahu živiny v sušině, znát i obsah přijatelných živin v čerstvé hmotě. Je důležité znát především obsah a poměr amonného a dusičnanového dusíku i množství dalších přijatelných živin (Tlustoš a kol., 2014).

V případě úpravy na čistírnách odpadních vod, je aerobně dočištěn do kvality vody vypuštěné do vodoteče, což ale klade výrazné ekonomické i provozní náklady na celou technologickou linku. Z výše uvedené skutečnosti vyplývá, že návaznost provozu bioplynových stanic na zemědělství je vysoce žádoucí (Hlavatá, 2004). Právě z důvodu vysokých nákladů na transport fugátu byly již v bývalém Československu součástí některých zemědělských bioplynových stanic zařízení na snižování obsahu amoniaku v digestátu destilací, případně stripováním a dalším dočištěním fugátu se sníženou koncentrací dusíku aerobním čištěním a vypouštěním do recipientu (Havličková a kol., 2008).

3.5.3 Nakládání s fugátem

Fugát, se sušinou vyšší než 2 %, je vhodným prostředkem pro udržení půdní úrodnosti a přísunu výživy pro rostliny. Ke zvýšení hnojivé hodnoty fugátu je nutné používat zakryté dohňovací nádrže (Marada a kol., 2008). Toto je nutné především proto, aby nedocházelo ke ztrátě dusíku únikem čpavku. Nejběžnější způsob je tedy zabránit cirkulaci vzduchu přímo nad skladovaným fugátem. To lze provést zakrytím fugátu plovoucí plastovou fólií s víčkem, nebo krycím stanem (Frandsen et al, 2011). Ke kvalitnímu odvodnění s možností recyklace fugátu je možné využít vhodné separátory. Fugát i digestát by se měl vlévat do skladovacích jímek pod hladinou tekutiny, aby se nerozrušovaly přirozeně plovoucí vrstvy ve skladovacích nádržích. Při aplikaci fugátu i digestátu na půdu jako hnojivo je vhodné používat hadicových aplikátorů s dosahem až k zemi, protože tento způsob aplikace umožňuje lepší a rychlejší vsakování fugátu i digestátu do půdy. Tímto jsou výrazně eliminovány emise dusíku a také zápachy do ovzduší (Marada a kol., 2008).

Při využití fugátu na zemědělské půdě, je nezbytné jej zapravit do půdy do 24 hod. Aplikace musí být rovnoměrná po celém pozemku, je zakázáno aplikovat na půdu přemokřenou, zasněženou nebo promrzlou. Ve zranitelných oblastech je třeba respektovat Nitrátovou směrnici. Nařízení vlády č. 103/2003 Sb., zejména omezení hnojení dusíkem a respektovat období zákazu hnojení. Je také nutné zamezit vniknutí fugátu do povrchových vod nebo na sousední pozemek (Havličková a kol., 2008)

Obrázek č. 6. Aplikace fugátu do půdy



(Kraume and Fechter, 2014)

3.5.4 Dávkování fugátu

Pokud aplikujeme fugát jako hnojivo, jeho použití a dávkování se velmi podobá použití a dávkování kejdy, s přihlédnutím k obsahu živin, zejména dusíku a k potřebám pěstovaných rostlin. Potřebné množství fugátu se určuje z potřeby živin porostu pro předpokládaný výnos a kvalitu produkce, množství přístupných živin v půdě a stanovištních podmínek – především vlivu klimatu, půdního druhu a typu, půdní reakce pH, poměru důležitých kationtů (vápníků, hořčíku a draslíku) a množství půdní organické hmoty (humusu) a z pěstitelských podmínek ovlivňujících přístupnost živin (předplodina, zpracování půdy, závlaha). Údaje týkající se množství živin v půdě poskytne agrochemické zkoušení půdy podle §10 zákona o hnojivech. Stanovení půdní reakce je provedeno chemickým rozбором půdní reakce pH, obsah uhličitánů a následná potřeba vápnění, obsah přístupných živin (P, K, Mg, Ca) a kationtová výměnná kapacita půdy (Marada a kol., 2008).

3.5.5 Výhody použití fugátu

Nižší obsah těkavých mastných kyselin spolu s nižší viskozitou umožňují aplikaci i ke vzrostlým rostlinám bez nebezpečí „spálení“ a přilnutí na listy rostlin. Ve fugátu

zůstávají zachovány hnojivé látky, nejvýraznějším příkladem je organicky vázaný dusík, který je při fermentaci transformován na NH_4^+ (Váňa, 2006). Můžeme jím nahrazovat chemická hnojiva, při jejichž výrobě dochází k zatěžování životního prostředí, jsou drancovány přírodní rezervy minerálních látek např. fosforu, jehož zdroje výrazně klesají (Gong et al., 2013).

3.6 Legislativa ČR

Nitrátová směrnice je předpis Evropské unie (Směrnice Rady 91/676/EHS o ochraně vod před znečištěním způsobeném dusičnany ze zemědělských zdrojů) vytvořený pro ochranu vod před znečištěním dusičnany ze zemědělství. Plnění nitrátové směrnice je povinné ve zranitelných oblastech, které jsou vymezeny v hranicích katastrálních území. Zranitelné oblasti jsou oblasti, kde se vyskytují vody znečištěné dusičnany ze zemědělských zdrojů. Zemědělské hospodaření ve zranitelných oblastech dále upravuje akční program nitrátové směrnice.

V České republice je Směrnice Rady 91/676/EHS implementována do následujících národních předpisů: zákon č. 150/2010 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon) ve znění pozdějších předpisů, nařízení vlády č. 262/2012 Sb., o stanovení zranitelných oblastí a akčním programu, zákon o hnojivech č. 156/1998 Sb., ve znění pozdějších předpisů.

Podle zákona č. 150/2010 Sb., každý, kdo zachází se závadnými látkami, je povinen učinit přiměřená opatření, aby nevnikly do povrchových nebo podzemních vod a neohrožily jejich prostředí.

Období zákazu používání dusíkatých hnojivých látek na orné půdě a trvalých travních porostech se liší podle klimatického regionu.

Region 0 – 5 (15.11. až 15.2.), (15.11. až 31.1. *)

Region 6 – 9 (5.11. až 28.2.), (5.11. až 15.2. *)

*platí na zemědělských pozemcích s průměrnou sklonitostí nepřevyšující 5 stupňů a s porostem pšenice ozimé nebo řepky.

Vyhláška č. 131/2014 Sb., stanovuje maximální aplikační dávku organických a statkových hnojiv se sušinou nejvýše 13 %. Je to 10 tun sušiny/ha⁻¹ v průběhu 3 let.

A také stanovuje, limitní hodnoty u organických a statkových hnojiv se sušinou nejvýše 13 % a se sušinou nad 13 %.

Tabulka č. 3. Limitní hodnoty organických a statkových hnojiv

	Zn	Pb	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Mo	Hg
Organická a statková hnojiva do 13 % suš. (mg/kg sušiny)	1200	100	20	2	100	250	50	20	1
Organická a statková hnojiva nad 13 % suš. (mg/kg sušiny)	600	100	20	2	100	150	50	20	1

Vyhláška č. 131/2014 Sb

Vyhláška č. 156/1998 Sb., stanovuje, kdy nesmějí být hnojiva a pomocné látky používány na zemědělské půdě a lesních pozemcích. Jedná se o situace, pokud jejich vlastnosti neumožňují rovnoměrné pokrytí pozemku, anebo způsob jejich použití nevede k rovnoměrnému pokrytí pozemku; to neplatí v případě diferencovaného hnojení na základě údajů o vlastnostech půdy nebo stavu porostu a v případě hnojení ve zranitelných oblastech. Pokud jejich použití může vést k poškození fyzikálních, chemických nebo biologických vlastností zemědělské půdy, lesního pozemku nebo pozemků sousedících s tímto pozemkem, popřípadě i jeho širšího okolí. Nesmějí být také aplikovány v případě, že půda, na kterou mají být použity, je zaplavená, přesycená vodou, pokrytá vrstvou sněhu vyšší než 5 cm, nebo promrzlá tak, že povrch půdy do hloubky 5 cm přes den nerozmrzá.

4 Metodika

Všechny experimenty, které jsou v rámci této diplomové práce popisovány, byly prováděny v laboratoři Katedry agroenvironmentální chemie a výživy rostlin České zemědělské univerzity v Praze.

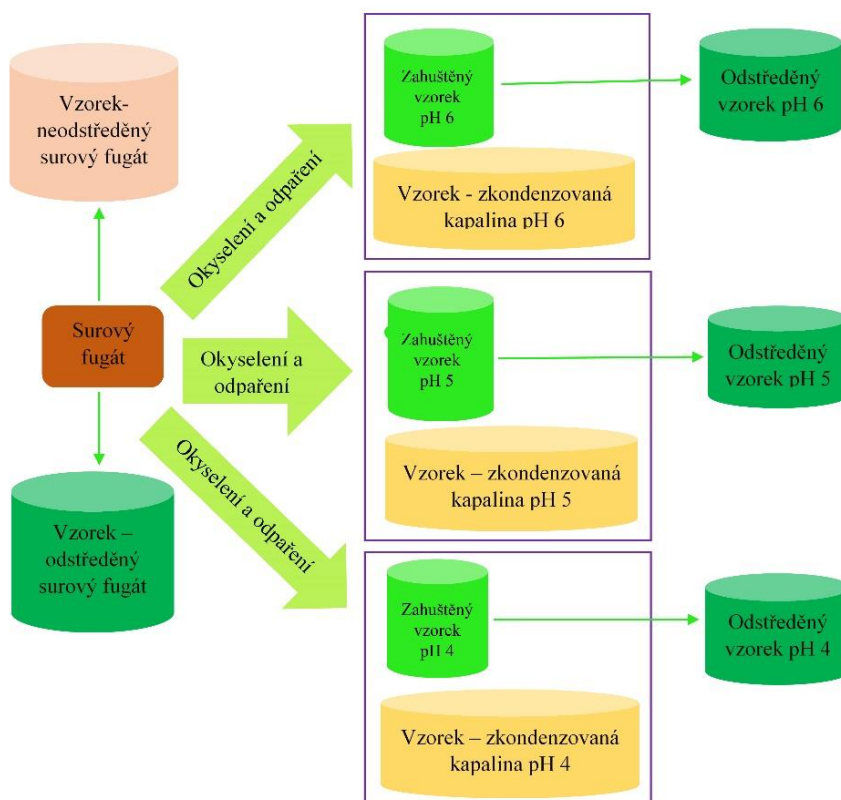
4.1 Vzorky z bioplynových stanic

Vzorky fugátu pocházely ze šesti bioplynových stanic. Ze zemědělské bioplynové stanice Petrovice (zpracovává kukuřičnou siláž, senáž a kejdu), ze zemědělské bioplynové stanice Krásná Hora (zpracovává kejdu, zbytky nezkonzumovaného krmiva, senáž, kejdu a kukuřičnou siláž), ze zemědělské bioplynové stanice Hluk (EPS) (zpracovává kejdu, zbytky nezkonzumovaného krmiva a senáž), z bioplynové stanice Vyškov (zpracovává gastroodpad a další bioodpad – vzhledem ke složení vstupních surovin je u vzorků z této stanice vyšší obsah dusíku), z odpadové bioplynové stanice Rapotín (zpracovává organický odpad a další bioodpad) a z pokusného univerzitního fermentoru v laboratoři v Červeném Újezdu (pokusně zpracovává 55 % konopné siláže a 45 % kejdy skotu).

4.2 Zpracování vzorku

Z primárního vzorku z určité bioplynové stanice byly odebrány další vzorky, u kterých byla provedena úprava pH na hodnoty pH 6,0, 5,0 a 4,0 a v rámci další úpravy bylo provedeno zahuštění tepelným odpařováním a následně odstředění.

Schéma č. 2. Schéma zpracování vzorků



4.2.1 Úprava hodnoty pH

Pro získání konkrétní hodnoty pH testovaného fugátu byla využívána byreta a okyselení probíhalo přidáváním kyseliny sírové. O látkové koncentraci 0,1 mol/l. kyseliny sírové.

4.2.2 Odpařování vody

Vlastní odpařování probíhalo pomocí laboratorní odparky BÜCHI Rotavapor R-215 s vakuovou pumpou V-700 a regulátoru podtlaku V-850. Odparka je znázorněna na obrázku č. 9. Analyzované fugáty byly odpařovány na výše popsané odparce, přičemž u většiny fugátů došlo k odpaření 50 % objemu vzorku. Po zahuštění byl získán zahuštěný fugát a kondenzát. Při odpařování bylo postupováno takto: do baňky byl vložen vzorek fugátu, baňka byla ponořena do vodní lázně (95 °C) a následně došlo k vytvoření podtlaku - cca 300 mBar, v důsledku toho došlo k odpařování vzorku na

požadované hodnoty. U zahuštěných vzorků, zkondenzované kapaliny a primárního vzorku bylo změřeno pH a konduktivita.

4.2.3 Odstředění vzorků

Zahuštěné vzorky i primární vzorek byly dále odstředěny na odstředivce Hettich – Rottina 420 po dobu 12 – 15 minut při 9 500 ot./min., čímž došlo k oddělení nerozpuštěné frakce od vzorku, v němž poté zůstaly pouze rozpuštěné látky. Následně proběhlo měření hodnot CHSK, N-amon, a rozpuštěných látek. Analytické postupy byly realizovány dle Horákové a kol.(2003).

4.3 Analytické metody

Během testování byly zkoumány tyto parametry: hodnota pH, elektrická vodivost (konduktivita) [mS/cm], CHSK (chemická spotřeba kyslíku) [mg/l], koncentrace amoniakálního dusíku: N-amon [mg/l]. Analytické postupy byly realizovány dle Horákové a kol. (2003).

4.3.1 Měření hodnoty pH a konduktivity

Hodnota pH byla zjišťována přenosným pH-metrem WTW pH 340i. Hodnota konduktivity byla měřena přístrojem WTW COND 730.

4.3.2 Stanovení koncentrace N – amon

Koncentrace N-amon byly stanovovány ve vstupu, v zahuštěném vzorku i u vzniklého kondenzátu pomocí indofenolové metody dle Horákové a kol. (2003) založené na reakci amoniaku, chlornanu a salicylanu v kyvetách optické dráhy 1cm.

4.3.3 Stanovení CHSK

Hodnota CHSK byla zjišťována spektrofotometricky, modifikovanou dichromanovou semimikrometodou. Byly sledovány hodnoty CHSK odstředěného vzorku ze vstupu, zahuštěného fugátu i výstupu. Stanovení proběhlo dle Horákové a kol. (2003).

4.4 Vybavení laboratoře

Laboratoř Katedry agroenvironmentální chemie a výživy rostlin České zemědělské univerzity v Praze.:je vybavena:

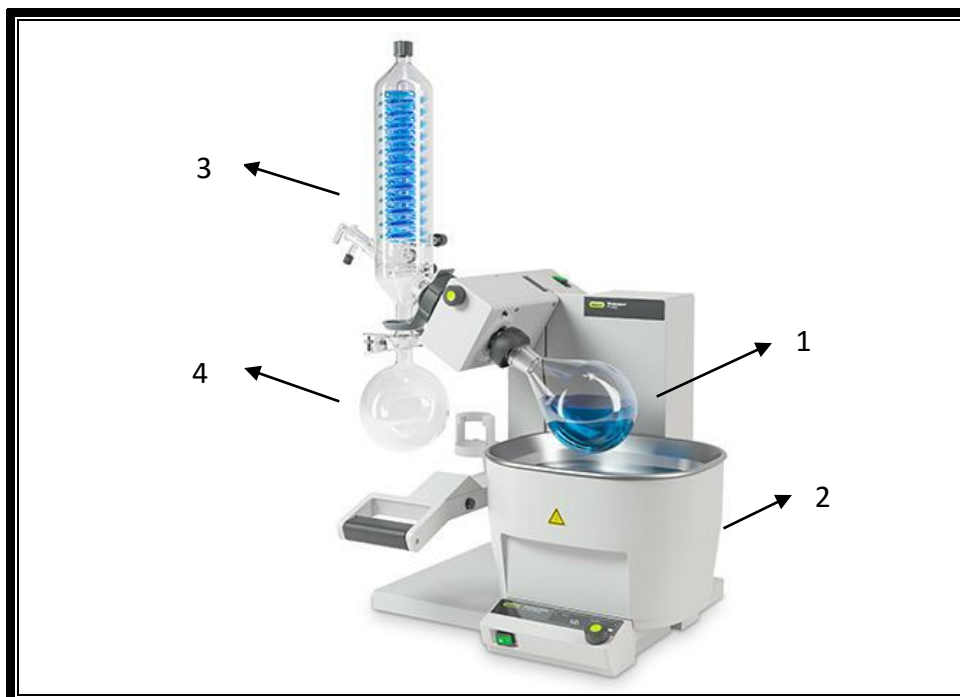
- spektrofotometrem HACH DR/4000
- přenosným pH-metrem WTW pH 340i
- mineralizačním boxem pro stanovení CHSK Hach DRB 200
- odstředivkou Hettlich-Rotina 420
- elektrickou muflovou pecí ELSKLO spol. s.r.o.
- sušárnou BMT typu ECOCELL
- topnou ploténkou STUART CB 500
- analytickými váhami DENVER INSTRUMENT SL-234 a SL-2002
- laboratorním sklem, mechanickými pipetami Eppendorf, potřebnými chemikáliemi a dalším laboratorním vybavením.
- přístrojem na měření konduktivity – typ WTW COND 730
- odparkou – Rotavapor R 215 s vakuovou pumpou V-700 a regulátorem podtlaku V-850

Odparka Rotavapor R-300

Výrobce - BÜCHI Labortechnik AG,. Modulární konstrukce umožňuje snadné rozšíření R-300 do plně integrovaného systému, kde centrální rozhraní upravuje každý komponent. (www.buchi.com).

Vzorek fugátu je vložen do baňky (1) a ponořen do horké lázně (2), přičemž baňka v lázni rotuje. Po dostatečném zahřátí vzorku nastává odpařování kapalné části. Vzniklá pára stoupá do skleněného potrubí (3), kde dochází k jejímu ochlazení a následně kondenzaci. Kondenzát stéká do sběrné baňky (4). Po ukončení odpařování je vzniklý vzorek a kondenzát vyjmut.

Obrázek č. 7. Odparka – Rotavapor R 215 s vakuovou pumpou V-700 a regulátorem podtlaku V-850



(www.buchi.com)

5 Výsledky výzkumu

5.1 pH a konduktivita

Pro prvotní porovnání vlastností fugátů z jednotlivých bioplynových stanic slouží základní ukazatele jako například hodnota pH a konduktivita. Hodnota pH odráží přibližný stav reaktoru, taktéž na ni mají vliv i materiály, které jsou do reaktoru dávkovány. Počáteční hodnoty surového fugátu jsou velmi různorodé a pohybují se v rozmezí hodnot pH od 7,68 do 8,27. Z tabulky číslo 4 dále může vidět, že úprava pH surového fugátu má významný vliv na jednotlivé složky, které jsou při odpařování získány. Přes úpravu pH do kyselé oblasti (6,0; 5,0 až 4,0) vykazovaly vzorky zahuštěného fugátu hodnoty pH až 8,2. U všech hodnot pH zahuštěných fugátů můžeme pozorovat nárůst této veličiny ve srovnání s hodnotou, na kterou bylo pH surového fugátu upraveno před zahájením odpařovacího procesu, přičemž u některých fugátů pocházejících z bioplynových stanic Krásná Hora, Petrovice a Vyškov můžeme pozorovat nárůst hodnoty pH o 0,5 až přibližně 1,0. U vzorků, které byly upraveny na hodnotu pH 6 se po zahuštění pH pohybovalo v rozmezí od 6,43 do 8,17, u vzorků, které byly upraveny na hodnotu pH 5 se po zahuštění pH pohybovalo v rozmezí od 5,33 do 7,30 a u vzorků, které byly upraveny na hodnotu pH 4 se po zahuštění pH pohybovalo v rozmezí od 4,25 do 6,43.

U takto zahuštěných fugátů můžeme dále vidět nárůst konduktivity, která roste s klesající hodnotou pH. Například hodnota konduktivity pro vzorek fugátu z BPS Hluk (EPS) je pro fugát upravený na hodnoty pH 6,0 $38,57 \pm 5,17$ mS/cm, s klesající hodnotou pH na 5,0 dále jeho hodnota stoupá na $40,37 \pm 5,75$ mS/cm, pro hodnotu pH 4,0 je vodivost $46,13 \pm 3,46$ mS/cm. Obdobný nárůst můžeme pozorovat i u ostatních fugátů. Také u kondenzačního zbytku můžeme pozorovat nárůst pH v porovnání s hodnotou, na kterou byl upraven fugát před zahájením odpařování. Například u vzorků upravených do hodnoty pH 6,0 z BPS Hluk, Krásná Hora či Petrovice došlo k nárůstu pH v kondenzačním zbytku na hodnoty přesahující 9,0. Na rozdíl od tepelně zahuštěných fugátů zde můžeme vidět pokles konduktivity u všech vzorků kondenzačních zbytků, kdy s klesajícím pH významně klesá i konduktivita. Například při úpravě pH surového fugátu do hodnoty 5,0 se pH takto získané vody pohybuje v rozmezí 5,52 až 8,61 a konduktivita těchto vzorků je menší než 0,71 mS/cm.

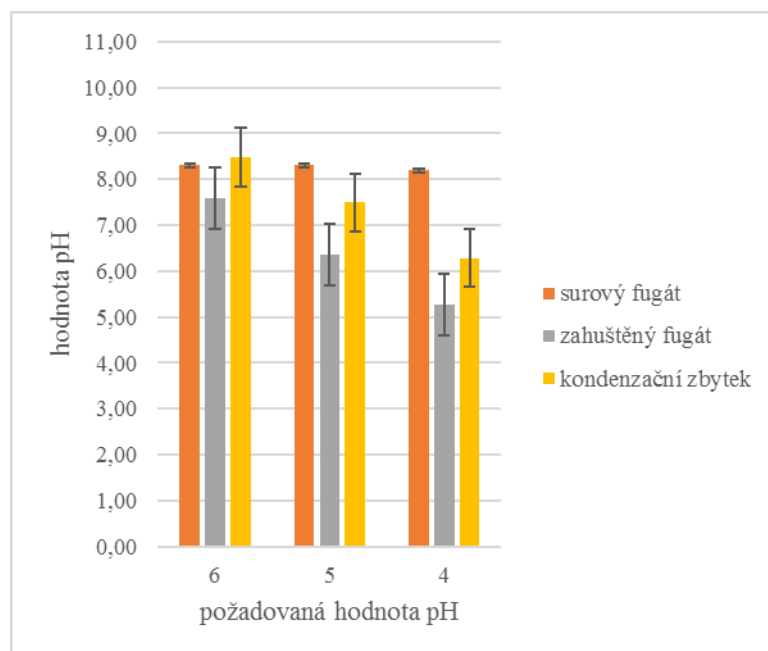
Z tabulky dále můžeme vidět i klesající konduktivitu ostatních vzorků, která při nízkých hodnotách pH surového fugátu (4,0) vykazuje parametry lepší než má pitná voda.

Tabulka č. 4. Hodnoty pH a konduktivity v surovém i zahuštěném fugátu a kondenzačním zbytku

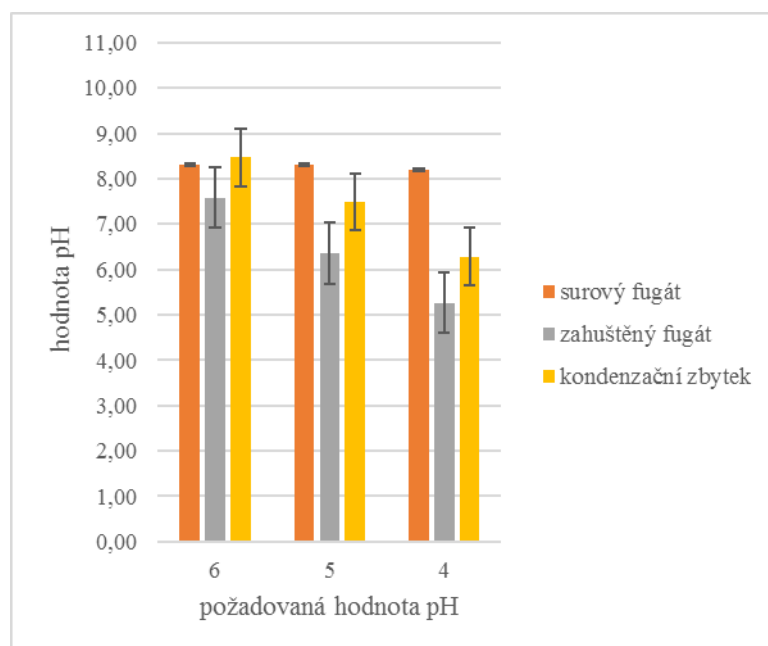
Vzorek	pH		Zahuštěný fugát		Kondenzační zbytek	
	surový fugát	po úpravě	pH	Konduktivita (mS/cm)	pH	Konduktivita (mS/cm)
Hluk	8,27	6,0	$7,58 \pm 1,22$	$38,57 \pm 5,14$	$8,48 \pm 1,30$	$2,16 \pm 1,09$
		5,0	$6,36 \pm 1,29$	$40,37 \pm 5,75$	$7,49 \pm 1,29$	$0,63 \pm 0,189$
		4,0	$5,27 \pm 1,37$	$46,13 \pm 3,46$	$6,28 \pm 1,30$	$0,35 \pm 0,29$
Krásná Hora	7,68	6,0	$6,69 \pm 0,24$	$21,38 \pm 4,72$	$9,01 \pm 0,13$	$3,07 \pm 0,09$
		5,0	$5,77 \pm 0,12$	$21,64 \pm 7,46$	$8,61 \pm 0,28$	$0,71 \pm 0,19$
		4,0	$5,09 \pm 0,19$	$28,45 \pm 2,05$	$5,38 \pm 0,82$	$0,50 \pm 0,30$
Petrovice	8,09	6,0	$6,61 \pm 0,01$	$34 \pm 0,20$	$9,27 \pm 0,05$	$2,18 \pm 0,42$
		5,0	$5,44 \pm 0,08$	$34,05 \pm 0,25$	$8,83 \pm 0,03$	$0,39 \pm 0,01$
		4,0	$4,34 \pm 0,09$	$34,7 \pm 0,20$	$4,48 \pm 0,04$	$0,10 \pm 0,00$
Vyškov	7,89	6,0	$6,43 \pm 0,06$	$50,76 \pm 0,68$	$9,29 \pm 0,04$	$3,58 \pm 0,86$
		5,0	$5,33 \pm 0,10$	$53,46 \pm 1,52$	$6,96 \pm 1,08$	$0,73 \pm 0,11$
		4,0	$4,36 \pm 0,17$	$52,23 \pm 1,97$	$3,76 \pm 0,30$	$0,22 \pm 0,60$
Červený Újezd	8,16	6,0	$8,17 \pm 1,26$	$34,13 \pm 1,26$	$7,29 \pm 1,05$	$1,44 \pm 0,46$
		5,0	$6,81 \pm 1,11$	$34,3 \pm 0,08$	$5,52 \pm 0,30$	$0,35 \pm 0,01$
		4,0	$4,25 \pm 0,15$	$33,73 \pm 0,87$	$3,96 \pm 0,36$	$0,12 \pm 0,01$
Rapotín	7,95	6,0	$8,10 \pm 1,41$	$21,55 \pm 0,32$	$7,92 \pm 1,49$	$0,79 \pm 0,43$
		5,0	$7,30 \pm 1,69$	$23,5 \pm 0,88$	$7,36 \pm 1,94$	$0,32 \pm 0,09$
		4,0	$6,43 \pm 1,44$	$24,02 \pm 1,01$	$6,44 \pm 1,76$	$0,12 \pm 0,02$

Grafy č. 2. až 7. vycházejí z tabulky č. 4., avšak jsou vztažené ke konkrétním fugátům a hodnotám pH pro konkrétní vzorky fugátu z daných bioplynových stanic. V grafech jsou srovnávány hodnoty pH pro surový fugát, jeho zahuštěný zbytek a kondenzát.

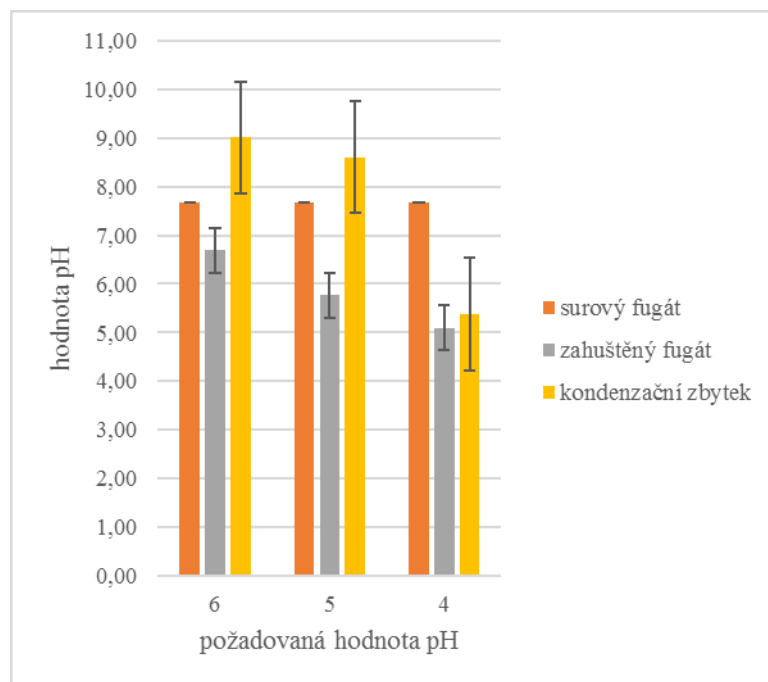
Graf č. 2. Hodnota pH u surového vzorku, zahuštěného vzorku a kondenzačního zbytku a konduktivita kondenzačního zbytku z bioplynové stanice Hluk.



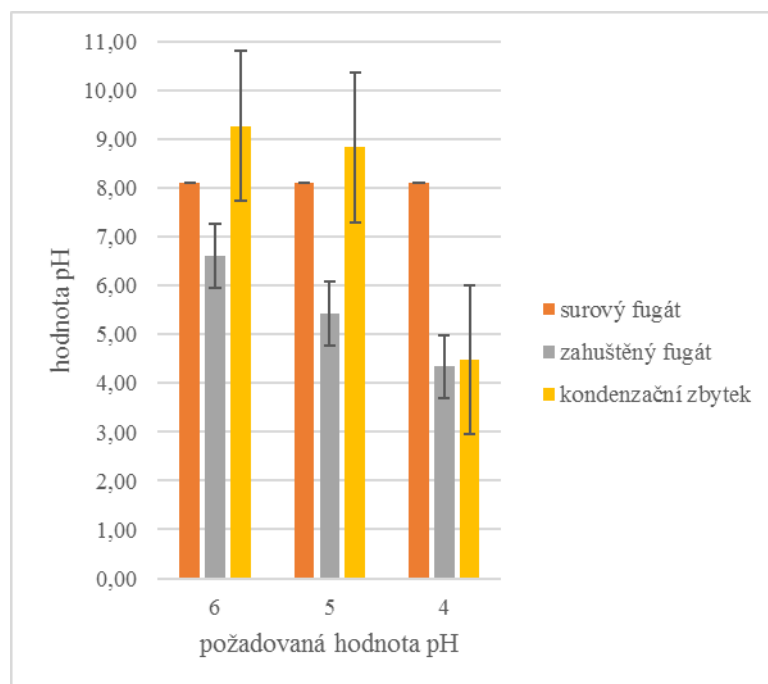
Graf č. 2. Hodnota pH u surového vzorku, zahuštěného vzorku a kondenzačního zbytku z bioplynové stanice Krásná Hora.



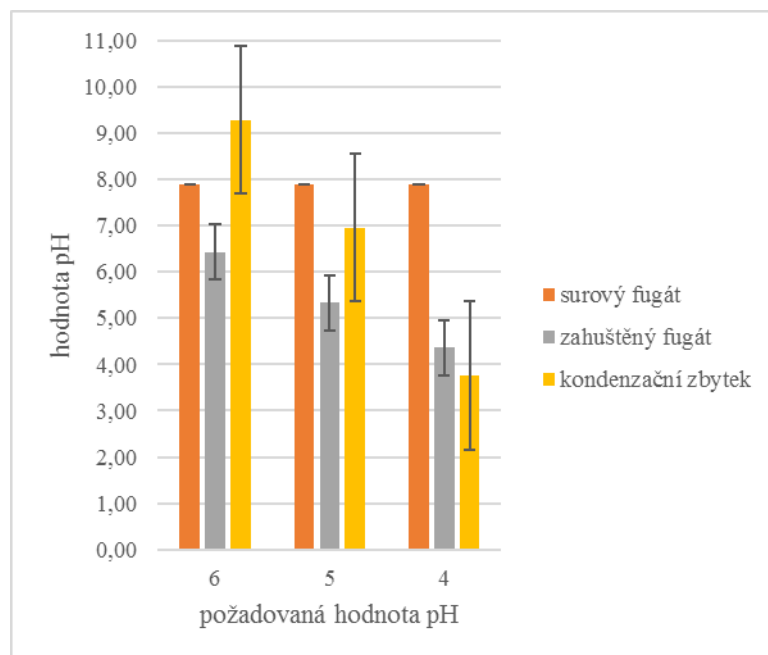
Graf č. 3. Hodnota pH u surového vzorku, zahuštěného vzorku a kondenzačního zbytku z bioplynové stanice Krásná Hora.



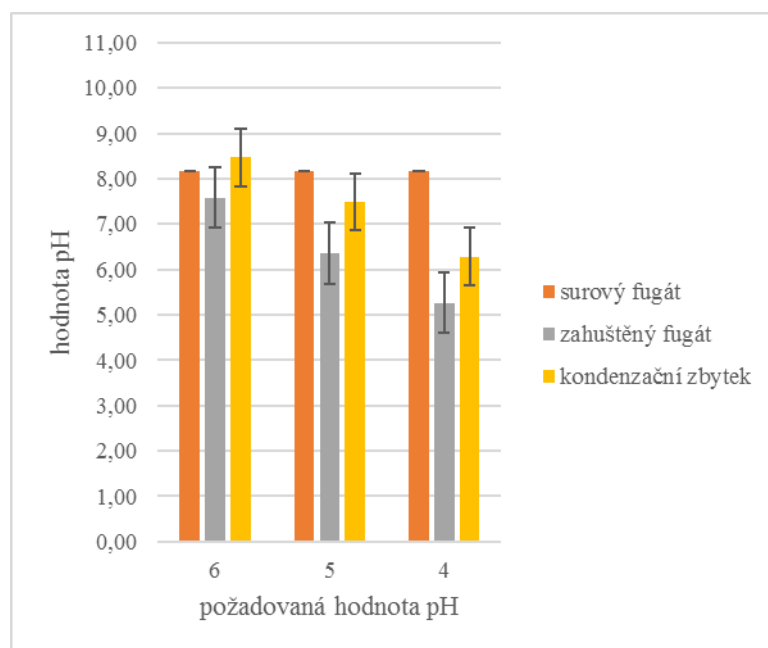
Graf č. 4. Hodnota pH u surového vzorku, zahuštěného vzorku a kondenzačního zbytku z bioplynové stanice Petrovice.



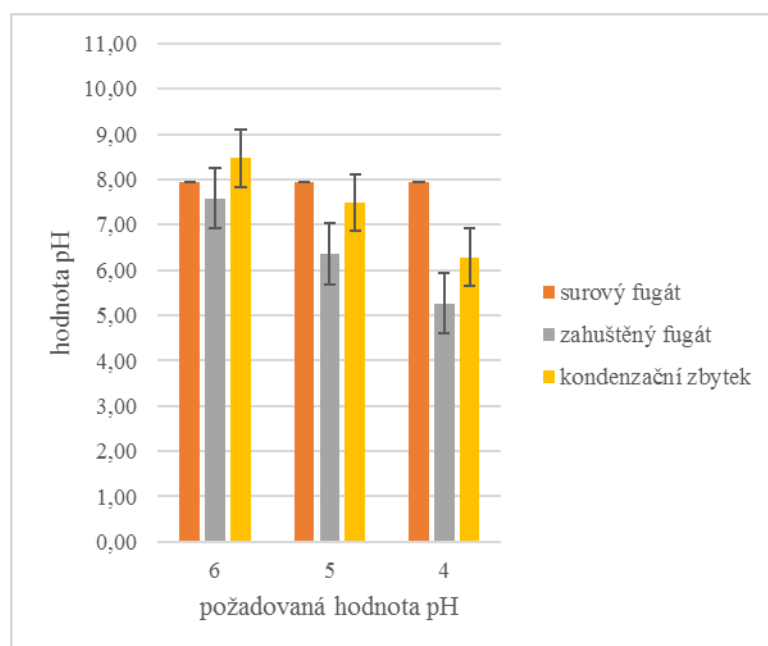
Graf č. 5. Hodnota pH u surového vzorku, zahuštěného vzorku a kondenzačního zbytku z bioplynové stanice Vyškov.



Graf č. 6. Hodnota pH u surového vzorku, zahuštěného vzorku a kondenzačního zbytku ze školního fermentoru Červený Újezd.



Graf č. 7. Hodnota pH u surového vzorku, zahuštěného vzorku a kondenzačního zbytku z bioplynové stanice Rapotín



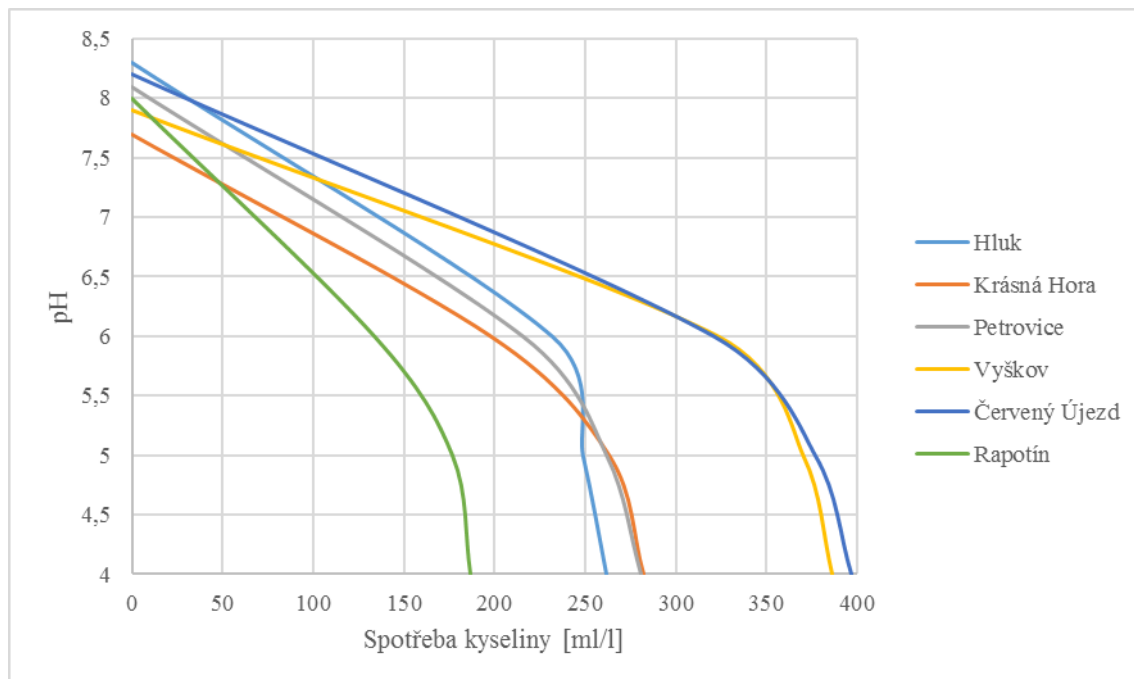
5.2 Spotřeba kyseliny

Úprava pH do požadovaných hodnot (6,0; 5,0 a 4,0) byla realizována přidavkem 0,1 molární kyseliny sírové, jejíž spotřeba je uváděna v tabulkách č. 5. až 10. pro konkrétní fugáty bioplynových stanic. Spotřeba je uváděna v ml tohoto roztoku kyseliny na 1 litr takto upraveného fugátu. Z hodnot je patrné, že spotřeba je velmi různorodá a například pro úpravu pH do hodnoty 6,0 se pohybuje od 134 ml pro fugát pocházející z BPS Rápotín až po 323 ml pro fugát pocházející z BPS Vyškov. Z tabulek dále můžeme vidět, že spotřeba kyseliny potřebná ke snížení pH z 5,0 do 4,0 je velmi nízká a například pro takovýto pokles u z BPS Rápotín potřebujeme pouze 10 ml této kyseliny.

Tabulka č. 5. Průměrná spotřeba kyseliny sírové v ml/l potřebná k úpravě pH

Surový fugát pH	Hluk	Krásná Hora	Petrovice	Vyškov	Červený Újezd	Rapotín
	8,3	7,7	8,1	7,9	8,2	8,0
6	232	198	216	323	321	134
5	249	263	262	370	377	177
4	262	282	281	386	397	187

Graf č. 8. Okyselovací křivka vychází z tabulky č. 5.



5.3 Amoniakální dusík

Níže uváděná tabulka číslo 6 vyjadřuje koncentraci amoniakálního dusíku v surovém fugátu a v produktech procesu zahušťování (v zahuštěném fugátu a v kondenzátu). První sloupec zobrazuje požadovanou hodnotu pH, tedy 6,0; 5,0 až 4,0. K tomuto sloupci dále odpovídají koncentrace amoniakálního dusíku v surovém fugátu, dále jsou zde zobrazeny koncentrace v tepelně upraveném fugátu a v kondenzačním zbytku. Sloupec procento dusíku v zahuštěném fugátu vyjadřuje tu část amoniakálního dusíku obsaženého v surovém fugátu, která po zahuštění zůstala v tepelně zahuštěném fugátu. Následující sloupec vyjadřuje část této formy dusíku, která přešla do kondenzátu. Poslední sloupec kvantifikuje ztráty dusíku v plynné fázi.

Z níže uváděných výsledků můžeme pozorovat, že obsahy amoniakálního dusíku v surovém fugátu jsou velmi různorodé a závisí na materiálech, který je v rámci jednotlivých bioplynových stanic využíván k produkci bioplynu. Z hodnoty surového fugátu je patrné, že tyto obsahy amoniakálního dusíku jsou v rozmezí od přibližně 1 g/l (BPS Krásná Hora), až po takřka 5 g/l u fugátu z BPS Vyškov. Z tabulky je dále patrné, že s klesající hodnotou pH dochází k zakoncentrování dusíku do zahuštěného fugátu, ke

snížení jeho přestupu do kondenzátu a k jeho menším ztrátám. To lze vidět i u hodnot amoniakálního dusíku v kondenzátu, kdy s klesající hodnotou pH klesá i obsah N-amon v této frakci. Z tabulky můžeme pozorovat, že s klesající hodnotou pH se v zahuštěném fugátu zakonzcentruje až 89 % amonného dusíku – například u hodnot pH 4,0 pro tepelně zahuštěný fugát BPS Hluk, Krásná Hora, nebo Rapotín. Takřka 80 % amonného dusíku je koncentrováno při stejné hodnotě pH u fugátu pocházejícího z BPS Vyškov.

Obsahy amoniakálního dusíku v kondenzátu mají s klesajícím pH v počátku zahušťovacího procesu klesající hodnotu, což úzce souvisí se zakonzcentrováním této formy dusíku v zahuštěném fugátu. Z tabulky je patrné, že při požadovaném pH 6,0 je v kondenzátu obsaženo 4 až 12 % amoniakálního dusíku – největší zastoupení této formy je u bioplynové stanice Krásná Hora. S klesající hodnotou pH klesá obsah amoniakálního dusíku až na 1 % u BPS Vyškov při pH 4,0.

V posledním sloupci jsou zobrazeny hodnoty ztrát dusíku v závislosti různém pH. Je zde vidět pokles ztrát s klesající hodnou pH, na kterou byl upraven surový fugát před zahájením odpařovacího procesu.

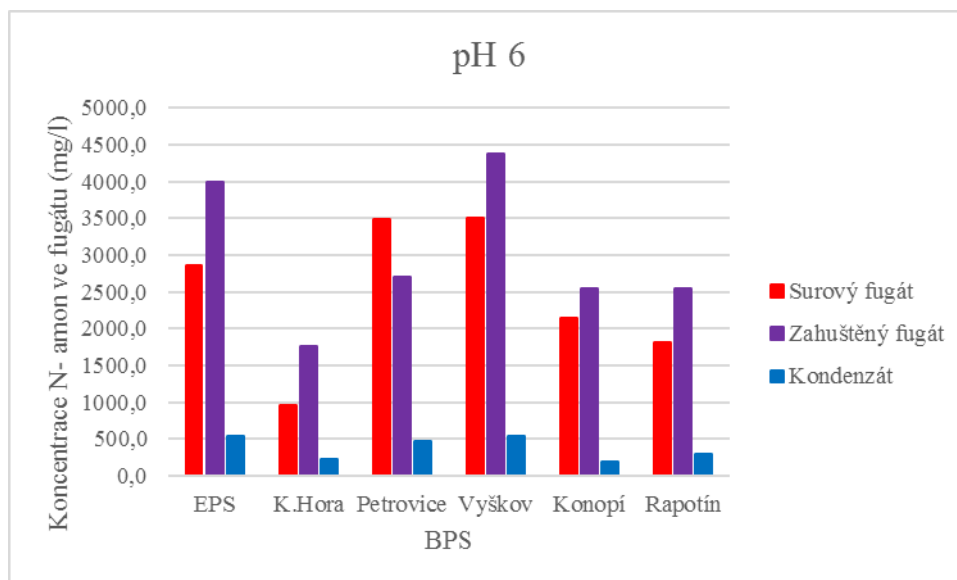
Z tabulky je tedy patrné, že s klesající hodnotou pH dochází k zakonzcentrování amoniakálního dusíku v tepelně zahuštěném fugátu, dále je patrné, že s klesajícím pH dochází k poklesu obsahu této formy u kondenzátu.

Tabulka č. 6. Koncentrace N-amon (mg/l)

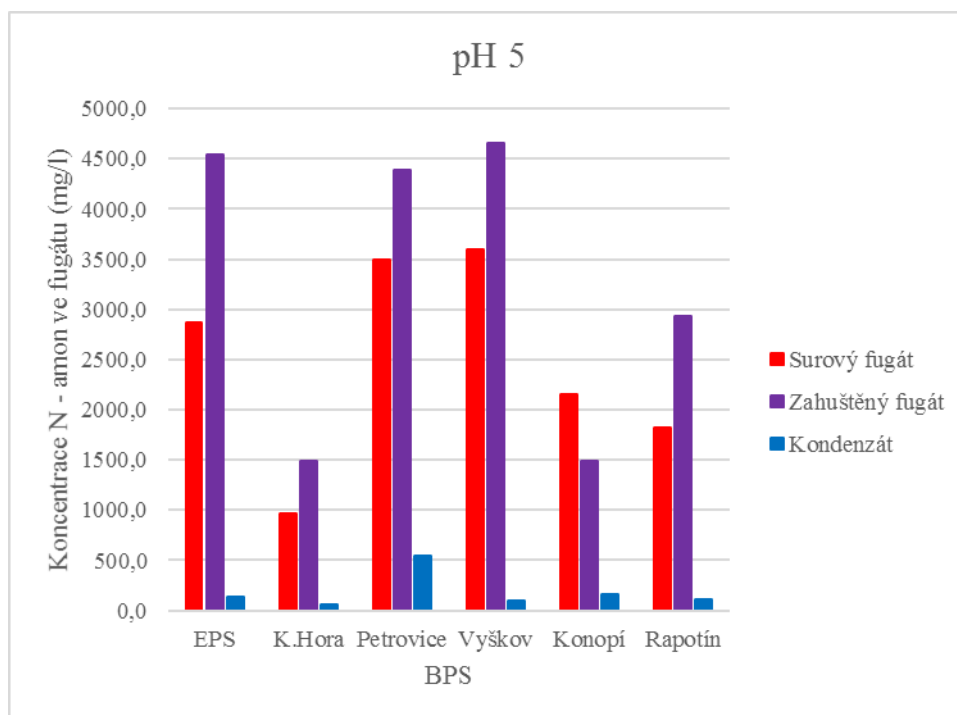
Vzorek	pH	Koncentrace N-amon (mg/l)			% N v zahuštěném fugátu	% N v kondenzátu	Ztráty N v % v plynné fázi
		Surový fugát	Zahuštěný fugát	Kondenzát			
Hluk	6	2864 ± 753	3986 ± 538	532 ± 154	70 ± 9	9 ± 3	21 ± 2
	5	2864 ± 753	4539 ± 285	135 ± 43	79 ± 5	2 ± 1	19 ± 1
	4	2864 ± 753	4939 ± 698	117 ± 88	88 ± 13	2 ± 2	10 ± 1
Krásná Hora	6	1919 ± 424	3041 ± 436	227 ± 139	71 ± 8	12 ± 1	17 ± 1
	5	1919 ± 424	3411 ± 255	203 ± 128	78 ± 11	7 ± 1	15 ± 1
	4	1919 ± 424	3526 ± 528	186 ± 90	89 ± 3	5 ± 1	6 ± 1
Petrovice	6	3494 ± 1492	3828 ± 146	465 ± 70	68 ± 2	7 ± 2	25 ± 1
	5	3494 ± 1492	4384 ± 253	345 ± 66	74 ± 4	5 ± 2	21 ± 1
	4	3494 ± 1492	4762 ± 302	124 ± 32	82 ± 1	2 ± 1	16 ± 1
Vyškov	6	3594 ± 327	4384 ± 253	545 ± 249	63 ± 4	8 ± 5	29 ± 2
	5	3594 ± 327	4653 ± 358	256 ± 72	65 ± 5	6 ± 2	29 ± 2
	4	3594 ± 327	7513 ± 1509	70 ± 24	78 ± 16	1 ± 1	21 ± 1
Červený Újezd	6	2148 ± 649	2546 ± 234	182 ± 16	59 ± 5	4 ± 1	37 ± 2
	5	2148 ± 649	2974 ± 255	159 ± 11	60 ± 6	3 ± 1	37 ± 2
	4	2148 ± 649	3639 ± 237	72 ± 18	64 ± 4	1 ± 1	35 ± 1
Rapotín	6	1817 ± 567	2546 ± 234	286 ± 92	70 ± 6	8 ± 3	22 ± 1
	5	1817 ± 567	2938 ± 883	113 ± 36	81 ± 14	3 ± 1	16 ± 1
	4	1817 ± 567	3690 ± 955	97 ± 46	88 ± 16	3 ± 1	9 ± 1

Grafy č. 9 až 11 graficky vyjadřují koncentraci amoniakálního dusíku v jednotlivých frakcích pro konkrétní bioplynové stanice a vycházejí z hodnot uváděných v tabulce č. 6.

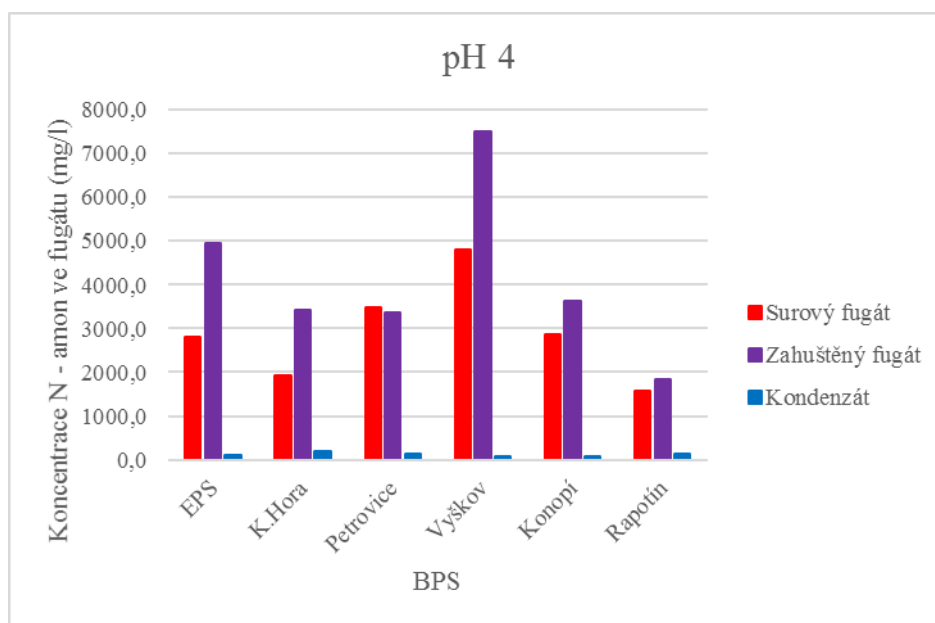
Graf č. 9. Koncentrace N-amon (mg/l) při počáteční hodnotě pH 6



Graf č. 10. Koncentrace N-amon (mg/l) při počáteční hodnotě pH 5



Graf č. 11. Koncentrace N-amon (mg/l) při počáteční hodnotě pH 4



5.4 Chemická spotřeba kyslíku

Níže uváděná tabulka zobrazuje hodnoty chemické spotřeby kyslíku (CHSK) v surovém fugátu a v produktech jeho tepelného zahušťování. Zároveň bylo podobně jako v případě amoniakálního dusíku bilancováno množství CHS zůstávající v zahuštěném fugátu a přecházející do kondenzátu. Kvantifikovány byly také ztráty v parametru CHSK určující množství organických látek, které po proběhnutí odpařovacího procesu nezůstaly v zahuštěném fugátu ani nepřešly do kondenzátu. U vzorků, které měly upravené pH 6,0 se pohybovaly hodnoty CHSK v zahuštěném fugátu od 57 do 96 % organických látek původně obsažených v primárním vzorku surového fugátu, u vzorků, které měly upravené pH 5,0 se hodnoty pohybovaly od 34 do 90 %, které měly upravené pH 4,0 se hodnoty pohybovaly od 36 do 71 %.

Tabulka č. 7. Chemická spotřeba kyslíku u odstředěného vzorku

Vzorek	Požadovaná hodnota pH	CHSK (odstředěný vzorek mg/l)			% v zahuštěném fugátu
		koncentrace ve vzorku	koncentrace zahuštěný vzorek	koncentrace kondenzát	
Hluk	6	2646 ± 967	4728 ± 1728	14 ± 11	96 ± 28
	5	2646 ± 967	4853 ± 2512	16 ± 2	90 ± 18
	4	2202 ± 678	1863 ± 303	14 ± 3	50 ± 25
Krásná Hora	6	4207 ± 37	5892 ± 276	32 ± 5	70 ± 4
	5	4207 ± 37	4967 ± 235	30 ± 6	59 ± 2
	4	4207 ± 37	3991 ± 675	36 ± 19	50 ± 7
Petrovice	6	9613 ± 1759	11083 ± 1471	58 ± 20	58 ± 3
	5	9613 ± 1759	5951 ± 1549	57 ± 21	34 ± 14
	4	9613 ± 1759	8066 ± 2488	58 ± 21	41 ± 6
Vyškov	6	4575 ± 780	6729 ± 1142	27 ± 22	74 ± 8
	5	4575 ± 780	6416 ± 785	10 ± 4	71 ± 9
	4	4575 ± 780	4732 ± 524	19 ± 12	53 ± 7
Červený Újezd	6	5634 ± 685	6179 ± 804	10 ± 4	57 ± 14
	5	5634 ± 685	4435 ± 910	13 ± 11	40 ± 7
	4	5634 ± 685	3969 ± 205	8 ± 4	36 ± 2
Rapotín	6	2942 ± 712	4479 ± 1370	17 ± 7	76 ± 15
	5	2942 ± 712	4209 ± 1053	14 ± 13	73 ± 18
	4	2942 ± 712	4017 ± 1033	19 ± 12	71 ± 22

5.5 Porovnání sušin a organických sušin jednotlivých vzorků

Tabulka č. 8. vyjadřuje základní parametr – sušinu u jednotlivých fugátů z různých bioplynových stanic. Můžeme zde pozorovat, že obsahy sušiny jednotlivých vzorků jsou velmi různorodé, což závisí jak na materiálech, které jednotlivé BPS zpracovávají, tak na zvoleném dodavateli technologie, popřípadě na efektivitě daného separátoru. Z tabulky je dále patrné, že i obsahy organického podílu jsou velmi proměnlivé a v závislosti na materiálech se pohybují od 44 do takřka 71 % podílu organické sušiny. Je nutné mít na zřeteli také to, že do vzorků byla přidávána kyselina sírová a to mělo také vliv na výkyvy v obsahu sušiny

Z tabulky je dále patrné, že díky odpaření 50 % vody obsažené v původním fugátu došlo ke zvýšení obsahu celkové sušiny. Tomuto trendu odpovídají i přibližně dvojnásobné hodnoty sušiny v porovnání se surovým vzorkem.

Tabulka č. 8. Obsah sušiny v surovém fugátu (sušina % - podíl celkové sušiny na celkové hmotnosti fugátu, % organická sušina – podíl organické sušiny na celkové sušině), kondenzátu a zahuštěném fugátu

Vzorek	Požadovaná hodnota pH	Surový fugát		Kondenzát	Zahuštěný fugát	
		Sušina %	Organická sušina %	Sušina %	Sušina %	Organická sušina %
Hluk	6	1,44	44,28	0,06	4,93	70,73
	5	1,44	44,28	0,02	5,42	71,83
	4	1,44	44,28	0,11	6,89	77,98
Krásná Hora	6	5,18	70,85	0,03	9,45	68,21
	5	5,18	70,85	0,04	10,45	84,18
	4	5,18	70,85	0,06	9,56	72,31
Petrovice	6	3,79	68,61	0,04	8,28	68,91
	5	3,79	68,61	0,05	8,62	71,02
	4	3,79	68,61	0,01	8,94	72,71
Vyškov	6	2,40	54,01	0,03	6,81	71,68
	5	2,40	54,01	0,03	7,3	64,81
	4	2,40	54,01	0,03	7,13	74,36
Červený Újezd	6	5,96	68,03	0,03	9,06	64,33
	5	5,96	68,03	0,03	10,83	69,20
	4	5,96	68,03	0,02	10,84	69,96
Rapotín	6	4,45	66,64	0,05	8,56	69,10
	5	4,45	66,64	0,04	9,60	69,96
	4	4,45	66,64	0,03	9,50	71,42

6 Diskuze

Tato diplomová práce se zabývala problematikou kapalného zbytku (tzv. fugátu), který vzniká na bioplynových stanicích separací fermentačního zbytku na kapalnou a pevnou složku (separát). Hlavním cílem bylo upravit hodnotu pH u těchto fugátů, následně je tepelně zahustit a tímto způsobem tak zakonzentrovat maximum amoniakálního dusíku v tepelně zahuštěném fugátu. Byly zkoumány vzorky ze šesti zdrojů (BPS). V každé z těchto bioplynových stanic, je zpracováván jiný vstupní materiál, a to se odrazilo na chemickém složení vzorků fugátů i jednotlivých produktů jeho tepelného zahušťování. V rámci sledování hodnoty pH, konduktivity a obsahu N-amon u vstupních vzorků bylo možné sledovat značné rozdíly v hodnotách pH, amoniakálního dusíku a chemické spotřeby kyslíku i sušín. To, že původ substrátů má zásadní vliv na charakteristiky fugátu, potvrzuje i Akhiar et al. (2016). Tyto rozdíly měly také vliv na spotřebu kyseliny při předúpravě vzorků fugátu před jejich tepelným zahušťováním.

6.1 Porovnání základních charakteristik fugátu

Počáteční hodnota pH u jednotlivých vzorků fugátů se pohybovala v rozmezí hodnot 7,68 až 8,27. K obdobným hodnotám také dospěli Chiumenti et al. (2013) a Li et al. (2016), kteří uvádějí hodnotu pH v rozmezí 7,5 až 7,9. Govasmark et al. (2011) uvádějí ve svém experimentu rozpětí hodnot od 7,6 po 8,1 s tím, že tato hodnota je během roku proměnlivá a vyšších hodnot je dosaženo v období od června do srpna.

Sušina jednotlivých fugátů je také velmi proměnlivá a odráží jak bioplynovou technologii, tak na její hodnotu mají vliv i zpracovávané substráty. Govasmark et al. (2011) ve své práci uvádí proměnlivost sušiny v rozmezí od 1,9 % až po 3,4 %. Li et al. (2016) a Chiumenti et al. (2013) uvádějí sušinu u vzorků fugátů 3,4 %, respektive 1,9 %, což jsou velmi podobné hodnoty jako Govasmark et al. (2011). V našem případě se hodnoty sušín pohybují v rozmezí od 1,4 % až po 6,0 %. Pokud bychom tedy uvažovali o tepelném zahušťování s odparem 50 % vody, tak se dostaneme k sušinám v rozmezí od 3 do 12 %. Tuto hodnotu uvádí Kraume and Fechter (2014) jako maximální možnou pro čerpání a aplikaci tepelně zahuštěného fugátu.

6.2 Předúprava fugátů pomocí acidifikace

Vlastní vzorky fugátů byly před tepelným zahuštěním chemicky upraveny tak, aby bylo dosaženo požadovaných hodnot pH 6,0; 5,0 a 4,0 (následně došlo k jejich tepelnému zahuštění). Této úpravy bylo dosaženo pomocí 0,1 molární kyseliny sírové a její spotřeba se pohybovala v rozmezí od 134 ml až po takřka 400 ml na jeden litr fugátu. Nejnižší spotřeba kyseliny byla sledována u vzorku z BPS Rapotín, kde se tato hodnota pohybovala od 134 ml/l po 186 ml/l potřebných k okyselení na konečnou pH 6,0 respektive pH 4,0. Největších objemů kyseliny bylo potřeba pro úpravu vzorku fugátu pocházejícího z BPS Vyškov, kde spotřeba kyselina na dosažení pH 6,0 byla 322 ml/l, na pH 4,0 386 ml/l.

Většina vzorků fugátů vykazala spotřebu v rozmezí 200 až 300 ml/l. Při přepočtu spotřeby kyseliny na 1 m³ surového fugátu nám vychází hodnoty pro většinu vzorků v rozmezí 200 až 300 litrů 0,1 molární kyseliny sírové. Pokud bychom toto množství převedli na 96 % kyselinu sírovou, která je nejčastěji využívaná, budeme k této úpravě potřebovat 2 až 3 litry této koncentrované kyseliny na 1 m³ surového fugátu. Dítl et al. (2016) ve své práci zabývající se okyselováním fugátů až na hodnotu pH 4,5 uvádí spotřebu 96 % kyseliny sírové v rozmezí 11 až 32 kg na 1 m³ surového fugátu, což je 6,1 až 17,5 litru, avšak tyto výsledky jsou podstatně vyšší než u našeho experimentu. Chiumenti et al. (2013) ve svém experimentu, kde okyselovali fugáty do hodnoty pH 3,5, dospěli ke spotřebě 8,9 až 11,9 litrů 96 % H₂SO₄, což jsou již hodnoty srovnatelné s Dítl et al. (2016). Jako nejjednodušší metodu úpravy pH uvádí taktéž Bonmati et Floats (2003) přidavek minerální kyseliny přímo do fugátu, zároveň však upozorňují na její vysokou spotřebu. Z tohoto důvodu by bylo zajímavé uvažovat i o jiných způsobech snižování pH. Například Švehla a kol. (2016) uvádí biologickou předúpravu pH fugátu – nitrifikaci, která kromě snížení pH obohatí fugát o nitrátový dusík.

Spotřeba kyseliny je silně ovlivněna pufrací kapacitou jednotlivých vzorků, která je závislá na přítomnosti CaCO₃, který pochází ze substrátu vstupujícího do procesu anaerobní fermentace, a během okyselování přidavkem H₂SO₄ tak dochází k uvolňování CO₂ (Dítl et al., 2016). Přítomnost velkého množství uhličitánů ve fugátu BPS Vyškov

může být způsobena charakterem zpracovávaných substrátů, jelikož se v tomto případě jedná o odpadovou BPS, která zpracovává i prošlé pečivo, jež obsahuje uhličitán vápenatý, v potravinářství označovaný kódem E 170 (Zdravá potravina, 2017).

6.3 Okyselování fugátu a jeho vliv na koncentraci amoniakálního dusíku

Díky předchozímu okyselení, které má vliv na koncentraci amoniakální dusíku v zahuštěném fugátu i v kondenzátu. V rámci experimentu vplynuly závěry, že v okyseleném tepelně zahuštěném fugátu zůstává 59 až 89 % původního amoniakálního dusíku. Toto zastoupení roste s klesající hodnotou pH, přičemž při nižších hodnotách pH (5,0 a 4,0) je takto zakonzentrováno 60 až 90 % této formy. Na druhou stranu s klesající hodnotou pH dochází k poklesu zastoupení amoniakálního dusíku v kondenzátu, kde při hodnotě pH 4,0 je obsaženo pouze 1 až 5 % této formy dusíku. Při porovnání výsledků s jinými autory dospěli Chiemunti et al. (2013) ke zjištění, že při tepelném zahušťování surového fugátu s počáteční hodnotou pH 7,7 dojde k zachycení 80 % do kondenzátu a pouze 20 % je zachyceno v zahuštěném fugátu. S poklesem hodnoty pH do hodnoty 3,5 dospěli tito autoři k výsledku, že 99,2 % amoniakálního dusíku zůstává v zahuštěném fugátu a pouze 0,8 % se dostane do kondenzátu. Li et al. (2016) ve své práci publikovali, že při poklesu pH na hodnotu 6,0 dojde k zachycení více než 50 % amoniakálního dusíku v zahuštěném fugátu a při poklesu na hodnotu pH 5,0 dojde k zachycení více než 70 % amoniakálního dusíku v této frakci. K podobným výsledkům došli i autoři Tampio et al. (2016), kteří uvádějí, že v zahuštěném fugátu zůstává za těchto podmínek až 67 % amoniakálního dusíku. Také Míchal a kol. (2016) zjistili, že při pH 6,0 zůstalo v zahuštěném fugátu pouze 62,8 – 79,9 % z N-amon obsaženého v surovém fugátu, Lie et al. (2016) dále uvádějí, že při hodnotách pH nad 6,5 je zachyceno pouze 25 % amoniakálního dusíku.

Pokud budeme porovnávat koncentrace amoniakálního dusíku u některých kondenzátů našeho experimentu – například u fugátu z BPS Vyškov, případně u fugátu z BPS Hluk či Petrovice, tak zde bylo zjištěno, že 2,1 %, respektive 1,8 % amoniakálního dusíku přechází za daných podmínek do této frakce. Tyto výsledky jsou velmi blízké publikovaným hodnotám Chieumentti et al. (2013), kteří ve své práci

uvádějí, že při poklesu pH na 3,5 bylo u kondenzátu zjištěno zastoupení N-amon pouze 0,8 %.

Ke zvýšení zastoupení netěkavé formy amoniakálního dusíku (N-NH_4^+) na úkor těkavé formy NH_3 vede zejména pokles pH (Pantelopulos et al. 2016). To je příčinou toho, že při nižší hodnotě pH dojde k zakoncentrování amoniakálního dusíku do zahuštěného fugátu, což je patrné i z našich výsledků, případně z diskutovaných výsledků. S touto problematikou úzce souvisí i ztráty amoniakálního dusíku do plynné fáze, kdy nejvyšší ztráty jsou sledovány u hodnot pH 6,0.

7 Závěr

Tato diplomová práce se zabývala problematikou tepelného zahušťování různých fugátů s cílem vyhodnotit, jaký vliv má úprava pH prostým okyselením na chemické parametry produktů zahušťování a dále jak zjistit, jaké procento amoniakálního dusíku je uchováno v tepelně zahuštěném fugátu. V průběhu experimentu došlo k potvrzení teze, že vysoké obsahy amoniakálního dusíku jsou obsaženy v zahuštěném fugátu, kde se zastoupení amoniakálního dusíku pohybuje od hodnot 59 % do 89 % z původního surového fugátu. Dále bylo zjištěno, že zastoupení amoniakálního dusíku v kondenzátu se pohybovalo v rozmezí od 1 do 12 %.

Prostá úprava pH okyselením však klade vyšší nároky na spotřebu kyselin, což může vést k významnému zvýšení nákladů na tuto formu úpravy, proto by bylo vhodné uvažovat i o jiných způsobech snižování pH, například nitrifikaci, která kromě snížení pH obohatí fugát o nitratový dusík. V současné době probíhá mezi odborníky žhavá diskuze o tom, že fermentační zbytek a fugát nejsou organickými hnojivy a že většina minerálního dusíku, který je rostlinami využitelný je obsažena téměř výhradně v tekuté fázi fermentačního zbytku – fugátu. Z toho důvodu se jeví jako vhodné řešení využití tepla produkovaného kogeneračními jednotkami bioplynové stanice k zahuštění fugátu. Zároveň při zahuštění kapalného zbytku dochází k zakoncentrování živin obsažených ve fugátu při zmenšení jeho objemu, což se může pozitivně projevit v ekonomice skladování, případně v menší intenzitě pojezdů zemědělské techniky na půdě. Dalším benefitem je získání procesní kapaliny, která obsahuje nízké koncentrace amoniakálního dusíku i organických látek a je možné ji opět využít v bioplynové stanici například při ředění vstupních surovin, či jako procesní vodu v rámci zemědělského areálu. Při aplikaci takto upraveného fugátu na zemědělskou půdu je však třeba brát v potaz obsahy rizikových prvků, které nebyly v rámci diplomové práce sledovány a jejich případné zvýšené obsahy mohou mít negativní vliv při aplikaci na zemědělskou půdu.

Výsledky získané v tomto výzkumu predikují možnost využití těchto metod v praxi.

8 Zdroje

Akhiar, A., Battimelli, A., Torrijos, M., Carrere, H. 2016. Comprehensive characterization of the liquid fraction of digestates from full-scale anaerobic co-digestion. *Waste Management* 59 (2017). p.118–128.

Al Seadi, t., Rutz, D., Prassl, H., Köttner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., Janssen, R. 2008. *Biogas handbook*. University of Southern Denmark Esbjerg. Esbjerg. p. 12. ISBN 978-87-992962-0-0.

Bischofsberger, W., Dichtl, N., Rosenwinkel, K. H., Seyfried, C., F., Böhnke, B. 2005. *Anaerobtechnik 2*. Springer-Verlag. Berlin. ISBN: 3-540-06850-3.

Bonmati, A., Floats, X. 2003. Pig slurry concentration by vacuum evaporation: influence of previous mesophilic anaerobic digestion process. *J Air Waste Manage Assoc.* 53 (1). p. 21-31.

De la Rubia, M., Á., Walker, M., Heaven, S., Banks, Ch. J., Borja, R. 2010. Preliminary trials of in situ ammonia stripping from source segregated domestic food waste digestate using biogas: Effect of temperature and flow rate *Bioresource Technology* 101. p. 9486–9492.

Dohányos, M., Zábranská, J., Jeníček. 1996. *Anaerobní technologie v ochraně životního prostředí*. Ministerstvo životního prostředí České republiky. Praha. 172s. ISBN:80-85368-90-0

Dohányos, M., Zábranská, J., Jeníček, P., Fialka, P., Kajan, M. 1998. *Anaerobní čistírenské technologie*. NOEL. Brno. 343 s. ISBN: 80-86020-19-3.

Drosg, B., Fuchs, W., Al Seadi, T., Madsen, M., Linke, B. 2015. *Nutrient Recovery by Biogas Digestate Processing*. IEA Bioenergy. p. 6. ISBN 978-910154-16-8.

Dubský, M., Kaplan, L. 2012. Substráty a zeminy s komposty a separovaným digestátem. *Zahradnicví*. 11. 62-65 s.

Frandsen, T. Q., Rodhe, L., Baky, A., Edström, M., Sipilä, I. K., Petersen, S. L., Tybirk, K. 2011. Best Available Technologies for pig Manure Biogas Plants in the Baltic Sea Region. Baltic Sea 2020. Stockholm.

Gerardi, M. H. 2003. The Mikrobiology Of Anaerobic Digesters, John Wiley & Sons. New Jersey. ISBN: 0-471-20693-8.

Gong, H., Yanb, Z., Liang K. Q., Jina, Z. Y., Wang, K. J. 2013. Concentrating process of liquid digestate by disk tube-reverse osmosis system, 2013. Desalination 326. p. 30–36.

Govasmark, E., Stäb, J., Holen, B., Hoornstra, D., Nesbakk, T., Salkinoja-Salonen, M. 2011. Chemical and microbiological hazards associated with recycling of anaerobic digested residue intended for agricultural use. Waste Management 31. p. 2577–2583.

Havličková, K. 2008. Rostlinná biomasa jako zdroj energie. Výzkumný ústav Silva Taroucy pro krajinu a okrasné zahradnictví. Průhonice. 83 s. ISBN: 978-80-85116-65-6.

Hlavatá, M. 2004. Odpadové hospodářství. VŠB – Technická Univerzita Ostrava. Ostrava. ISBN: 80-248-0737-8.

Horáková, M. a kol. 2003. Analytika vody. VŠCHT. Praha. 135 – 138, 256 – 263 s. ISBN: 80-7080-520-X.

Hu, Y., Shen, F., Yuan, H., Zou, D., Pang, Y., Liu, Y., Zhu, B., Chufo, W. A., Jaffar, M., Li, X. 2014. Influence of recirculation of liquid fraction of the digestate (LFD) on maize stover anaerobic digestion. Biosystems Engineering 127. p. 189 –196.

Chiumenti, A., da Borso, F., Chiumenti, R., Teri, F., Segantin, P. 2013 Treatment of digestate from a co-digestion biogas plant by means of vakuum evaporation: Tests for process optimization and environmental sustainability. Waste Management 33. p. 1339–1344.

Kaltschmitt, M., Hartmann, H. 2001. Energie aus Biomasse – Grundlagen. Techniken und Verfahren. Springer Verlag. Berlin. New York.

Kolář, L., Vaněk, V. 2012. Použití digestátu jako hnojiva – vlastnosti a působení na půdu. In: Racionální použití hnojiv. Česká Zemědělská Univerzita v Praze. Praha. 48S. ISBN: 978-80-213-2331-5

Kuraš, M., Dirner, V., Slivka, V., Březina, M. 2008. Odpadové hospodářství. Vodní zdroje Ekomonitor. Chrudim. ISBN: 978-80-86832-34-0.

Li, X., Guo, J., Dong, R., Ahring, B. K., Zhang, W. 2015. Properties of plant nutrient: Comparison of two nutrient recovery techniques using liquid fraction of digestate from anaerobic digester treating pig manure. Science of the Total Environment 544. p.774–781.

Mangwandi, Ch., JiangTao, L., Albadarin, A. B., Allen, S. J., Walker, G. M. 2012. Alternative method for producing organic fertiliser from anaerobic digestion liquor and limestone powder: High Shear wet granulation. Powder Technology 233. p. 245–254.

Marada, P., Večeřová, V., Kamarád, L., Dundálková, P., Mareček, J. 2008. Příručka pro nakládání s digestátem a fugátem. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně. Brno. Vydání druhé.

Magrí, A., Béline, F., Dabert, P. 2013. Feasibility and interest of the anammox process as treatment alternative for anaerobic digester supernatants in manure processing e An overview. Journal of Environmental Management 131. p. 170-184.

Míchal, P., Švehla, P., Tlustoš, P. 2016. Tepelné zahuštění kapalně frakce fermentačního zbytku jako cesta k racionálnějšímu využití v ní obsažených živin. Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin, Česká zemědělská univerzita v Praze. Konferencia s medzinárodnou účasťou Odpadové vody 2016 Štrbské Pleso. SR. 19. -21. október 2016. s. 1.

Pantelopoulos, A., Magid, J., Stoumann Jensen, L. 2015. Thermal drying of the solid fraction from biogas digestate: Effects of acidification, temperature and ventilation on nitrogen content. *Waste Management* 48. p. 218–226.

Pastorek, Z., Kára, J., Jevič, P. 2004. *Biomasa obnovitelný zdroj energie*. FCC PUBLIC. Praha. ISBN: 80-86534-06-5.

Schulz, H., Eder, B. 2004. *Bioplyn v praxi*. HEL. Ostrava. 167 s. ISBN: 80-86167-21-6

Straka, F., 2006, *Bioplyn*. GAS s.r.o. Praha. 9-27 s. ISBN 80-7328-090-6. 2. rozšířené vydání

Švec, J., Kára, J., Váňa, J., Pastorek, J., Machálek, E. 2010. Využití obnovitelných zdrojů energie v zemědělství zemědělské bioplynové stanice. *Vodní zdroje EKOMONITOR*. Chrudim. ISBN: 978-80-86832-49-4.

Švehla, P., Radechovská, H., Míchal, 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, SR.17.-18.3 2016. 95-102 s.

Tlustoš, P., Kaplan, L., Dubský, M., Bazalová, M., Száková, J. 2014. Stanovení fyzikálních a chemických vlastností pevných a kapalných složek digestátů bioplynových stanic. *Česká zemědělská univerzita v Praze*. Praha. ISBN: 978-80-213-2513-5.

Váňa, J., Ust'ak, S. 2013. Výroba bioplynu v ČR. In. Třináctý, J. (ed.) *Hodnocení krmiv pro dojnice*. *AgroDigest*. 480 - 483 s. ISBN: 978-80-260-2514-6.

Tampio, E., Marttinen, S., Rintala, J. 2016. Liquid fertilizer products from anaerobic digestion of food waste: mass, nutrient and energy balance of four digestate liquid treatment systems. *Journal of Cleaner Production*. p. 22- 32.

Tvrzník, P., Zeman, L., Haitl, M. 2013. Bioplynové stanice z pohledu výživy zvířat. Expertní studie VVZ při MZe. VUŽV. Praha.

Weiland, P., Rieger, CH. 2001. Wissenschaftliches Messprogramm zur Bewertung von Biogasanlagen im Landwirtschaftlichen Bereich. Institut für Technologie und Systemtechnik/Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft. Braunschweig.

Zeb, I., Ma, J., Frear, C., Zhao, Q., Ndegwa, P., Yao, Y., Kafle, G. K. 2016. Recycling separated liquid-effluent to dilute feedstock in anaerobic digestion of dairy manure. Energy. p. 1-8.

ELEKTRONICKÉ ZDROJE

Bamelis, L., Blancke, S., Camargo-Valero, M. A., De Clercq, L., Haumont, A., De Keulenaere, B., Delvigne, F., Meers, E. Michels, E., Ramirez-Sosa, D. R., Ross, A. B., Smeets, H., Tarayre, C., Tarayre, N., Williams, P. T. Techniques for nutrient recovery from digestate derivatives [online]. BIOREFINE. 2015. p. 7, 10, 23. [cit 2016-12-26]. Dostupné z <<https://www.researchgate.net/publication/299510910>>

Ditl, P., Nápravník, J., Šulc, R. Chemical pre-treatment of fugate from biogas stations [online]. Biomass and Bioenergy 96 (2017). 2016. p. 180, 182. [cit 2016-11-12] Dostupné z <<http://www.elsevier.com/locate/biombioe>>

Dohányos, M. Intenzifikace výroby bioplynu – předpoklady a praktické zkušenosti. [online]. 2008. [cit 2016-11-18]. Dostupné z <<http://www.czba.cz/intenzifikace-vyroby-bioplynu-predpoklady-a-prakticke-zkusenosti.html>>

Došek, M., Holba, M., Černý, M. Technologie vs. Fermentační zbytek. [online]. 2015. [cit 2016-11-03]. Dostupné z <<http://www.odpadoveforum.cz/TVIP2015prispevky033.pdf>>

Fuchs, W. Status and Perspectives for Digestate Treatment - Nitrogen Recovery as one Important Task for [online]. University of Natural Resources and Life Sciences Vienna, Tulln. [cit 2016-12-20]. Dostupné z <<http://conference.sgc.se/ckfinder/userfiles/files/3Fuchs.pdf>>

Hall, O. Importance of digestate for the biogas industry. [online]. E.ON Gas sverige AB, Digestate Use and Treatment, Swedish-German Workshop, September 5th, Malmö/Höör, Sweden, 2014. [cit 2017-01-21]. Dostupné z <<http://conference.sgc.se/?pg=1445756>>

Kottner, M. Treatment of Digestate, Biogas Regions: Train the Trainers Seminar [online]. Wolpertshausen. Germany. 28-29 November 2007. [cit 2016-12-21]. Dostupné z <http://www.biogasregions.org/doc/Train_the_trainers/01.9_slurry_processing.pdf>

Kozák, J. Zkušenosti s výstavbou zemědělských bioplynových stanic [online]. 2002. [cit 2016-11-19].]. Dostupné z <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/zkusenosti-s-vystavbou-zemedelskych-bioplynovych-stanic>>

Kraume, M., Fechter, M. Treatment of Digestates from Biogas Production - Status and Trends. [online]. Energy from Biomass and Biogas. Waste-to-Energy. Vilnius. Lithuania, 2014. [cit 2016-12-13]. Dostupné z <www.verfahrenstechnik.tu-berlin.de>

Novotný, P. Členění bioplynových stanic. [online]. [cit 2016-10-14]. Dostupné z <<http://www.bioplynovestanice.cz/legislativa/>>

Novotný, P. V ČR může být v roce 2020 více než 500 bioplynových stanic. [online]. [cit 2016-10-14]. Dostupné z <<http://www.bioplynovestanice.cz/news/v-cr-muze-byt-v-roce-2020-vice-nez-500-bioplynovych-stanic/>>

Pecen, J., Zabloudivová, P., Černá, I., Kukačková, I. Energetické, mechanické a sorpční vlastnosti komprimovaného digestátu. [online]. Česká zemědělská univerzita v Praze. 2014. [cit 2016-11-20]. Dostupné z <<http://www.agritech.cz/clanky/2014-2-1.pdf>>

Šafařík, M. Bioplynové stanice – podmínky a možnosti využití tepla. [online]. Biom.cz.2012-03-13 [cit. 2017-02-05]. Dostupné z <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/bioplynove-stanice-podminky-a-moznosti-vyuziti-tepla>>

Vondruška, A. 2012. Použití systému MBBR – další možnosti minimalizace [online]. <http://www.asio.cz/cz/106.pouziti-systemu-mbbr-dalsi-moznosti-minimalizace>. [cit 2017-01-12]. Dostupné z <<http://www.asio.cz/cz/106.pouziti-systemu-mbbr-dalsi-moznosti-minimalizace>>

E170 - Uhličitany vápenaté. [online]. [cit. 2017-03-25]. Dostupné z <<http://www.zdravapotravina.cz/seznam-ecek/E170>>

Odparka – Rotavapor. [online]. [cit. 2017-02-16]. Dostupné z <<http://www.buchi.com/en/products/laboratory-evaporation/rotavapor-r-300>>

LEGISLATIVNÍ DOKUMENTY

Česko, Zákon č. 150/2010 Sb. ze dne 1. srpna 2010, kterým se mění zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon), ve znění pozdějších předpisů. In: Sbírka zákonů České republiky, 2010. Dostupné také z <http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/pravni-predpisy-mze/chronologicky-prehled/Legislativa-MZe_puvodni-zneni_zakon-2010-150-novela-vodniho-zakona.html>.

Česko, Vláda, Nařízení vlády ze dne 1. srpna 2012 č. 262/2012 Sb., o stanovení zranitelných oblastí a akčním programu. In: Sbírka zákonů České republiky, 2012. Dostupné také z <http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/pravni-predpisy-mze/tematicky-prehled/Legislativa-MZe_uplna-zneni_narizeni-vlady-2012-262.html>

Česko, Zákon č. 156/1998 Sb. ze dne 1. září 1998, o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (zákon o hnojivech). In: Sbírka zákonů České republiky, 1998. Dostupné také z <http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/pravni-predpisy-mze/tematicky-prehled/Legislativa-MZe_uplna-zneni_zakon-1998-156-hnojiva.html>

Česko, Vyhláška č. 131/2014 Sb., ze dne 1. srpna 2014, kterou se mění vyhláška Ministerstva zemědělství č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva, ve znění pozdějších předpisů, a vyhláška č. 377/2013 Sb., o skladování a způsobu používání hnojiv. In: Sbírka zákonů České republiky, 2014. Dostupné také z <http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/pravni-predpisy-mze/tematicky-prehled/Legislativa-MZe_uplna-zneni_vyhlaska-2014-131-novela-474-2000.html>

Evropská unie, Směrnice Rady 91/676/EHS, ze dne 12. prosince 1991, o ochraně vod před znečištěním dusičnany ze zemědělských zdrojů (Nitrátová směrnice). 1991. Dostupné také z <http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/predpisy-es-eu/Legislativa-EU_x1991-2000_smernice-1991-676-nitratova.html>