



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

PŘESTUP HMOTY PŘI DESORPCI

MASS TRANSFER DURING DESORPTION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jiří Lindovský

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Josef Kalivoda, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1628/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Bc. Jiří Lindovský**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **Ing. Josef Kalivoda, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Přestup hmoty při desorpci

Zadání diplomové práce:

1. Literární rešerše desorpce plyných polutantů.
2. Experimentální práce desorpce amoniaku na membránovém kontaktoru, nebo jiném stripovacím zařízení.
3. Vyhodnocení experimentálních výsledků.
4. Diskuze výsledků a náměty budoucí výzkumné činnosti.

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Jiří Lindovský
student

Ing. Josef Kalivoda, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na vývoj a optimalizaci zařízení pro desorpci amoniaku z kapalných organických zbytků, vznikajících činností bioplynové stanice. Amoniak se v odpadních produktech bioplynové stanice vyskytuje ve vysoké koncentraci, která omezuje jejich následné využití pro fertilizaci půdy v zemědělském průmyslu. Hlavním cílem práce je nalezení optimálních podmínek pro dosažení požadované účinnosti odstranění amoniakálního dusíku z kapalného digestátu. K tomuto účelu byla využita dvě poloprovozní zařízení, prostřednictvím kterých byly zkoumány optimální podmínky pro desorpci amoniaku s jeho následnou absorpcí do kyselého roztoku. Jedním testovaným zařízením je kontaktorová stěna s polymerními dutými vlákny. Dalším je stripovací zařízení, na kterém byly provedeny pilotní experimenty a nyní zařízení prochází procesem optimalizace. Stanovení transferovaného amoniakálního dusíku v absorpčním roztoku kyseliny bylo provedeno pomocí UV-VIS spektrometrie. Byla prokázána vhodnost obou zařízení pro dosažení požadované účinnosti desorpce amoniaku. Dále byl prozkoumán průběh experimentů při různých podmínkách. Díky zjištěným výsledkům, uvedeným v experimentální části této diplomové práce, budou zařízení optimalizována a převedena do plného provozu bioplynové stanice.

KLÍČOVÁ SLOVA

Membránový kontaktor, desorpce amoniaku, přestup hmoty, stripování, digestát

ABSTRACT

This master thesis deals with development and optimization of apparatus for ammonia desorption from liquid organic wastes, generated by biogas plant. There is a high ammonia concentration in biogas plant waste products. That limits its application as a fertilizer in an agriculture. The main aim of this thesis is finding optimal conditions to reach required efficacy of removing ammonia nitrogen from a liquid digestate. For this purpose, two pilot plant devices were used, and optimal conditions for ammonia desorption with its subsequent absorption by acid solution were investigated. One of the tested devices is a membrane contactor with polymeric hollow fibers. The second is a stripping device, which was used for measuring the pilot scale experiments. At the time of writing of this thesis, the device is subjected to a process of optimization. The transferred ammonia nitrogen absorbed in acid solution was analyzed by UV-VIS spectrometry. The suitability of both devices for the required ammonia desorption efficiency has been demonstrated. Furthermore, the kinetic curve of the experiment was investigated under different conditions. The optimization of devices will take place according to the results obtained in the experimental part of this thesis. The optimized devices will be placed in biogas plant full operation.

KEY WORDS

Membrane contactor, ammonia desorption, mass transfer, stripping, digestate

LINDOVSKÝ, Jiří. *Přestup hmoty při desorpci*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/135717>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Josef Kalivoda.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Přestup hmoty při desorpci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

.....

Jiří Lindovský

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu své diplomové práce Ing. Josefu Kalivodovi, Ph.D. za spolupráci, vstřícnost užitečné rady a čas, který mi během vypracovávání této diplomové práce věnoval.

Velmi děkuji také panu prof. Tomáši Svěrákovi, CSc. za čas, podporu a sdílení zkušeností, které mi při studiu věnoval.

Velké díky patří také Ing. Ondřeji Křištofovi, Ph.D., Ing. et Ing. Pavlu Bulejkovi, Ph.D. a Ing. Kateřině Mayerové za podporu, spolupráci a společně strávené chvíle.

Nemohu opomenout na poděkování kolegům ze společnosti MVB Opava s. r. o., bez kterých by nemohla být měřicí zařízení zkonstruována. Dále děkuji Ing. Magdě Vičíkové a Ing. Tomáši Mičolovi ze společnosti agriKomp Bohemia s. r. o. za spolupráci a analýzy vzorků.

V neposlední řadě bych rád poděkoval své rodině, známým a přátelům, kteří mě v průběhu celého studia podporovali.

OBSAH

ÚVOD	8
1 CÍLE PRÁCE	9
2 TEORETICKÉ ZÁKLADY	10
2.1 Funkce bioplynové stanice a procesy v ní probíhající.....	10
2.1.1 <i>Anaerobní digesce</i>	10
2.1.2 <i>Výchozí látky pro vznik bioplynu anaerobní digesce</i>	11
2.2 Meziprodukty vznikající činnostmi bioplynové stanice.....	11
2.3 Nakládání s meziprodukty.....	12
2.3.1 <i>Energie a pohonné hmoty</i>	12
2.3.2 <i>Hnojiva</i>	13
2.4 Amoniak ve vodném prostředí (fugátu) a metody jeho úpravy.....	14
2.5 Technologie využívající desorpci amoniaku z víceviskózních kapalin.....	16
2.5.1 <i>Membránové kontaktory</i>	16
2.5.2 <i>Stripování</i>	17
3 FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝ POPIS	20
3.1 Desorpce.....	20
3.1.1 <i>Fyzikální desorpce plynů</i>	20
3.1.2 <i>Fyzikální desorpce plynů doprovázená fyzikální absorpcí</i>	20
3.1.3 <i>Desorpce s chemickou reakcí</i>	22
3.1.4 <i>Specifická spotřeba desorbentu</i>	23
3.2 Transport hmoty.....	23
3.2.1 <i>První Fickův zákon</i>	24
3.2.2 <i>Druhý Fickův zákon</i>	24
3.2.3 <i>Koeficient přestupu hmoty</i>	24
3.2.4 <i>Filmová teorie difúze</i>	25
3.3 Absorpce.....	28
3.3.1 <i>Rovnováha při absorpci</i>	29
3.3.2 <i>Rychlost absorpce</i>	29
4 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	32
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	36
5.1 Použité chemické látky.....	36
5.2 Použitá měřicí zařízení.....	36

5.3	Použitá metoda stanovení amoniakálního dusíku	36
5.3.1	<i>Analytická metoda</i>	36
5.3.2	<i>Kalibrace analytické metody</i>	37
5.4	Laboratorní zařízení.....	40
5.4.1	<i>Membránový kontaktor</i>	40
5.4.2	<i>Stripovací zařízení</i>	42
5.5	Měření účinnosti desorpce amoniaku na membránovém kontaktoru.....	44
5.6	Měření účinnosti desorpce amoniaku procesem stripování.....	45
6	VÝSLEDKY A DISKUSE	46
6.1	Výsledky měření na membránovém kontaktoru	46
6.2	Kinetika prostupu hmoty přes membránu	49
6.3	Výsledky měření stripování.....	51
6.4	Zhodnocení účinnosti desorpce amoniaku na obou zařízeních	52
6.5	Převádění laboratorního zařízení do provozu a budoucí práce	53
7	BIBLIOGRAFIE	58
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	62
9	SEZNAM INDEXŮ	63
10	PŘÍLOHA	64

ÚVOD

Hlavní produkty, vznikající činností bioplynové stanice jsou elektrická a tepelná energie. Vedlejším (odpadním) produktem je poté digestát, který se zpracovává na pevnou složku (separát) a tekutou složku (fugát). V současné době je snaha maximalizovat využití fugátu v zemědělském průmyslu jako hnojivo. Bohužel fugát obsahuje vysoké množství amoniakálního dusíku a fertilizace půdy fugátem je omezena zákonem z důvodu pronikání amoniaku do podzemních vod, kde může způsobovat toxicitu. Častěji diskutovaným problémem se stává nalezení účinného, energeticky a finančně nenáročného zařízení pro desorpci amoniaku z odpadních produktů bioplynové stanice.

Při procesu desorpce amoniaku je nutné pochopení chování amoniaku ve vodném prostředí, kdy je ustavena rovnováha mezi molekulární a iontovou formou. Zastoupení obou forem je dáno disociační konstantou a je závislé na pH a teplotě. Převod amoniakálního dusíku do molekulární formy je tedy možné docílit zvýšením pH, nebo teploty. Rozpustnost amoniaku ve fugátu se poté řídí Henryho zákonem a jeho přestup mezi dvěma proudícími kapalinami (resp. tekutinami) je možné zjednodušit a popsat např. filmovou teorií difúze.

Tato diplomová práce je zaměřena na desorpci a prostup amoniaku z fugátu do kyselého absorpčního roztoku pomocí membránového kontaktoru a stripovacího zařízení. Zaměřuje se také na vývoj a optimalizaci těchto poloprovozních zařízení pro separaci amoniaku ze skladovacích nádrží fugátu na bioplynové stanici. Podmínkou, které má být dosaženo je alespoň 50% účinnost odstranění. Hlavním cílem této práce je zjištění optimálních podmínek pro prostup amoniaku do absorpčního roztoku a výsledky zjištěné z experimentálních měření budou využity pro vývoj a zařazení procesu do plného provozu. Amonné soli, vzniklé absorpcí amoniaku by poté mohly být využity jako doplňkové hnojivo v zemědělství buď v kapalně, nebo krystalické formě.

1 CÍLE PRÁCE

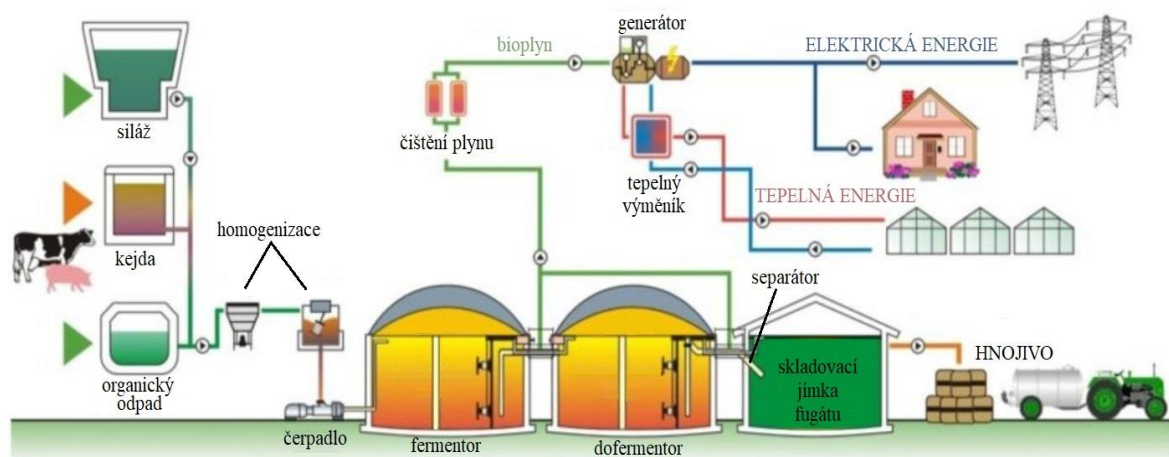
V rámci laboratorní experimentální činnosti je kladeno za cíl zjistit vhodné podmínky a materiály pro dosažení 50% účinnosti odstranění amoniakálního dusíku z odpadních produktů bioplynové stanice. Co se týče diplomové práce, byly stanoveny tyto cíle:

1. Literární rešerše desorpce plyných polutantů;
2. Experimentální práce desorpce amoniaku na membránovém kontaktoru, nebo jiném stripovacím zařízení;
3. Vyhodnocení experimentálních výsledků;
4. Diskuse výsledků a náměty budoucí výzkumné činnosti.

2 TEORETICKÉ ZÁKLADY

2.1 Funkce bioplynové stanice a procesy v ní probíhající

Bioplynová stanice slouží k efektivnímu využití organické hmoty ve formě převážně statkových hnojiv a rostlinných zbytků pro výrobu elektrické energie a tepla. Příkladem vstupních surovin (biomasy) může být například živočišný hnůj, kejda, nebo zbytky rostlin. Celá bioplynová stanice a její dílčí součásti jsou popsány na obrázku 1. Vstupní suroviny jsou tedy předem homogenizovány (drtiče, mixéry) promíchány a pomocí šnekových dopravníků vpraveny do fermentoru a následně případně dofermentoru, kde probíhá sled biochemických reakcí, resp. anaerobní digesce za vzniku bioplynu. Fermentory a dofermentory jsou bioreaktory, ve kterých je spodní část vybavena tepelným zařízením pro ohřev biomasy a v horní části bioreaktoru se nachází membrána, zachycující vznikající bioplyn. Bioplyn je dále veden přes kondenzátor tlakovým potrubím a po ochlazení pohání turbínu v kogenerační jednotce za vzniku elektrické energie a zbytkového tepla vzniklého chlazením motoru pomocí tepelných výměníků. Zbytkový digestát zbavený bioplynu je převáděn dále přes dofermentor do skladovací jímky. Před vstupem do skladovací jímky se nachází tzv. separátor, který zachytí většinu pevného podílu (separát) z digestátu a do jímky postupuje právě kapalný fugát [1].



Obrázek 1 Schéma bioplynové stanice – převzato, upraveno [2]

2.1.1 Anaerobní digesce

Jedná se o fermentaci, resp. kvašení probíhající za nepřítomnosti volného kyslíku a je způsobeno sérií několika biologických procesů. Tyto procesy probíhají díky mnoha druhům bakterií, které dokážou biochemickými reakcemi rozložit organický materiál na bioplyn (hlavně metan) a odpadní pevné a kapalné produkty (digestát) [3].

Proces anaerobní digesce je rozdělen do čtyř základních kroků, a proto jsou v systému přítomny různé mikrobiální kultury. První fází je hydrolýza, při které dochází k produkci extracelulárních enzymů hydrolytickými mikroorganismy (celuláza, amyláza, proteáza, lipáza). Tyto enzymy jsou schopny štěpit složitější organické sloučeniny na jednoduché, rozpustné monomery. Proteiny se štěpí na aminokyseliny, lipidy na mastné kyseliny a škrob na glukosu. Při druhém kroku, acidogenezi, jsou malé molekuly vzniklé při hydrolýze

přeměněny kvasnými bakteriemi na těkavé mastné kyseliny, jako jsou například octová, propionová, nebo butanová. Acidogeneze je nejrychlejším krokem v celém procesu. Acetogeneze je třetí fází a dochází zde k přeměně těkavých mastných kyselin a alkoholů na acetát, oxid uhličitý a vodík. Meziprodukty 3 fáze jsou poté výchozími produkty pro metanogenezi, poslední krok v anaerobním procesu vzniku metanu [4].

2.1.2 *Výchozí látky pro vznik bioplynu anaerobní digesce*

Obecně lze říct, že pro tvorbu bioplynu metanogenezí lze využít veškeré organické sloučeniny vzniklé rozkladem živých organismů, jako jsou například rostliny, živočichové a odpadní produkty jejich metabolismu. Jak již bylo zmíněno, jako vstupní suroviny se využívají primárně živočišný hnůj, kejda a zbytky rostlin. Nicméně lze využít také organické odpadní produkty mlékárenského, potravinářského, zemědělského průmyslu, kal z odpadních vod či organické odpady z domácnosti.

2.2 **Meziprodukty vznikající činností bioplynové stanice**

Bioplyn je látka, která přirozeně vzniká ze všech forem biomasy za anaerobních podmínek a obsahuje především metan. V posledních letech se metan stal jedním z nejpoužívanějších paliv pro získávání elektrické a tepelné energie. Zatímco se většina metanu vyskytuje ve formě zemního plynu, velmi prudce roste zájem o zachycování metanu vznikajícího z rozkládající se biomasy [5].

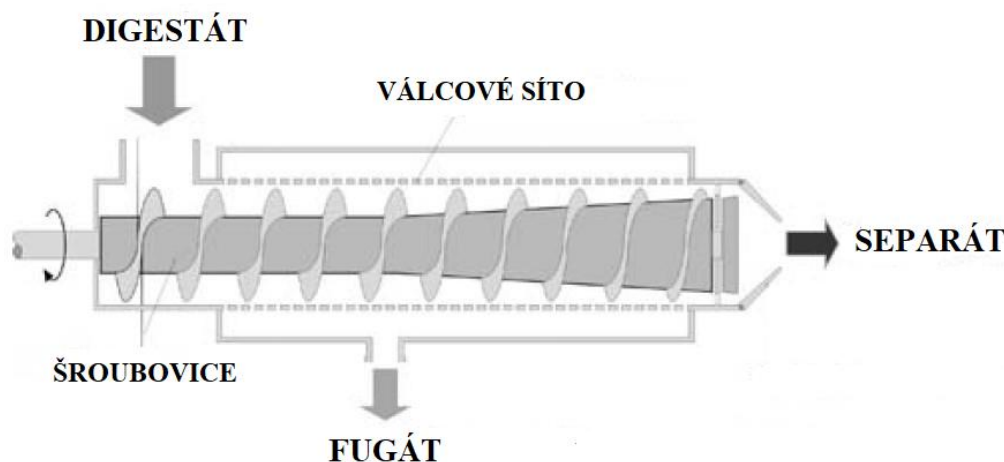
Jak už bylo předesláno, hlavní složkou, která určuje obsah energie v plynu je hořlavý metan (CH_4). Podle substrátu, který v bioplynové stanici podléhá anaerobní digesce bývá obsah metanu mezi 50–75 %. Druhou majoritní složkou bioplynu je oxid uhličitý (CO_2) s podílem mezi 25 až 50 %. Dalšími komponenty jsou také voda, kyslík, stopové množství síry a sulfanu (H_2S). Pokud je bioplyn v úpravně převeden na biometan s obsahem metanu přibližně 98 %, pak má tento biometan stejné vlastnosti a využití jako zemní plyn.

Před transformací bioplynu na energii (elektrickou a tepelnou) v kogeneračních jednotkách je nutné provést jednoduché odsíření a sušení. Dále je také možné bioplyn i biometan jímat a skladovat jako obnovitelný zdroj paliva. Lze je poté použít pro výrobu motorových paliv, elektřiny, tepla a považují se za důležité udržitelné zásoby energie.

Zbylé vstupní suroviny po extrakci bioplynu anaerobní digesce se označují jako digestát. Jeho složení a kvalita jsou velmi závislé na složení a kvalitě organické vsádky. Díky obsahu lehce dostupných makro a mikroživin je digestát velmi cenným hnojivem a jeho tzv. recyklace ve smyslu fertilizace půdy je považována za nejudržitelnější využití. Tyto technologie jsou šetrné k životnímu prostředí, napomáhají zachování omezených přírodních zdrojů jako jsou fosilní zdroje minerálního fosforu.

Pro využití jako hnojivo musí být digestát té nejvyšší kvality, bez patogenů, chemických a fyzikálních nečistot. Toho lze dosáhnout využitím kvalitních, kontrolovaných vstupních surovin pro anaerobní digesce. K tomuto účelu slouží regulační rámce, které jsou tvořeny v zemích s rozvinutým bioplynovým sektorem, jako je např. Německo, Dánsko, Rakousko a další. Regule jsou pravidelně aktualizovány a jejich nároky jsou stále přísnější v souladu s novými poznatky a zkušenostmi.

V závislosti na požadavcích na hnojivo může být digestát využit tak, jak byl vyprodukován, nebo je pomocí separátoru (obrázek 2) rozdělen na tekutou (fugát) a tuhou složku (separát). Existují i další procesy zpracování digestátu, nicméně nejsou tak rozšířené [6].



Obrázek 2 Separátor digestátu – převzato, upraveno [6]

Výše uvedené tři typy organických zbytků jsou definovány dle vyhl. č. 474/2000 Sb. o stanovení požadavků na hnojiva. Označení digestát se používá pro primární zbytek po anaerobní fermentaci, který obsahuje 3–13 % sušiny a minimálně 0,3 % celkového dusíku. Fugátem se rozumí organická hmota, která obsahuje do 3 % sušinu a minimálně 0,1 % celkového dusíku a separát s obsahem sušiny nad 13 % a 0,5 % obsahem celkového dusíku. V současné době je snaha maximalizovat využití již zmíněného fermentačního zbytku vznikajícího při výrobě bioplynu, a to využitím všech těchto tří organických zbytků jako hnojiv pro zemědělskou činnost. Digestát a fugát jsou velice efektivními organo-minerálními hnojivy, obsahujícími rychle uvolnitelný dusík (uvolnění cca. 60 % v roce aplikace hnojiva). U separátu je rychlost uvolnění dusíku pomalejší (asi 30 % v roce aplikace), ale využívá se také jako účinná náhrada hnoje [7].

2.3 Nakládání s meziprodukty

2.3.1 Energie a pohonné hmoty

Vytvořený bioplyn je považován za všestranný obnovitelný zdroj energie a lze jej přeměnit na elektrickou energii a teplo. Bioplyn však potřebuje předúpravu v závislosti na jeho složení a použitém (spalovacím) systému. Existuje několik komerčně dostupných systémů pro úpravu bioplynu a jeho následné využití k výrobě tepla, nebo elektřiny. Typická předúprava bioplynu zahrnuje odstranění pěny, částic a vodní páry spolu s H_2S a siloxany.

Produkce tepelné energie v kotlích je nejběžnější a nejjednodušší využití bioplynu, kdy účinnost přeměny plynu na teplo je 75–85 %. Běžné kotle určené pro zemní plyn mohou být upraveny pro bioplyn změnou poměru vzduchu a plynu a zvětšením palivového otvoru, nebo trysek hořáku. Kromě toho musí být spalovací komora upravena tak, aby zvládla vysoký průtok bioplynu, protože ten má nižší obsah energie, než zemní plyn. Výhodou je množství použití bioplynu o nižší kvalitě, nicméně pro úspěšný provoz musí být dodržena teplota nad rosným bodem, aby nedocházelo ke kondenzaci.

Spalovací motory, jako jsou čtyřtákní zážehový motor a vznětový motor, dále plynové turbíny a Stirlingův motor, jsou hojně využívány v bioplynových stanicích k výrobě elektrické a tepelné energie z bioplynu. Celková účinnost zařízení však závisí na schopnosti konverze paliva. Účinnost konverze pro spalovací motory je 25–42 %, pro Stirlingův motor 25–30 % a pro mikroturbínu 15–30 %. Současně nejrozšířenějším způsobem výroby elektřiny a tepla z bioplynu jsou však tradičně kogenerační jednotky (CHP). V kogeneračních jednotkách je celková účinnost přeměny energie 85–90 %, záleží však na velikosti jednotky a poměru výkonu ku teplu. Spalovací motory (jak čtyřdobé zážehové, tak vznětové motory) mohou být spojeny s generátorem pro výrobu elektřiny. Dosahuje se celkové účinnosti 80–90 %, protože lze také rekuperovat teplo, a to jak z výfukových plynů, tak z chladicího systému motoru. Podobně jsou na tom kogenerační jednotky na bázi mikroturbíny nebo Stirlingova motoru s účinností 85–90 %. Technologie palivových článků mohou dosáhnout celkové účinnosti CHP v rozsahu 65–75 % v závislosti na technologii [6].

Vzhledem ke zvyšující se míře znečištění ovzduší a emisí vznikajících při výrobě a využití energie je dalším výhodným využitím bioplynu v dopravním průmyslu. Pro vyřešení tohoto ekologického problému se dopravní systém musí kromě minimalizace našich dopravních potřeb stát energeticky účinnějším a měl by být založen na vyšším podílu obnovitelných paliv. Biometan je vysoce kvalitní nosič energie, plně mísitelný a zaměnitelný z hlediska spalování oproti zemnímu plynu, nicméně musí být zajištěna jeho dostatečná čistota. Kvalitně upravený bioplyn ve stlačené, nebo zkapalněné formě je považován za obnovitelnou alternativu k běžným fosilním palivům, která mohou vhodně pohánět různé kategorie vozidel včetně užitkových vozidel, autobusů, těžkých nákladních vozidel atd. Použití biometanu jako palivo pro vozidla je tedy slibným řešením současných ekologických problémů, protože může potenciálně snížit emise skleníkových plynů ve srovnání s konvenčními dopravními palivy a může snížit závislost na dovážených palivech na bázi ropy. Benzínová vozidla mohou fungovat buď ve dvoupalivovém režimu, nebo pouze v plynovém režimu. Dvoupalivová přestavba se jednoduše provádí integrací druhého palivového systému pro spotřebu bioplynu, zatímco druhý režim vyžaduje přestavbu, aby fungoval pouze jako plynový motor. V obou případech jsou zásobníky na biometan začleněny do stávajícího palivového systému. Současná vozidla lze dodatečně vybavit dvoupalivovým nebo pouze plynovým mechanismem pro biometanové aplikace. Na druhou stranu diesellová vozidla mohou pracovat ve dvoupalivovém režimu s bioplynem jako primárním palivem a současně spotřebovávají naftu. Takovéto dvoupalivové systémy vykazují stejnou, nebo vyšší účinnost, zejména při vysokém zatížení motoru. Stejně jako u benzínových motorů i vznětový dvoupalivový systém vyžaduje drobné úpravy motoru. Při dvoupalivovém provozu je obvykle 60–65 % nafty nahrazeno bioplynem, což může významně přispět ke snížení emisí skleníkových plynů [6; 8].

2.3.2 Hnojiva

Po vyprodukování maximálního množství bioplynu z organické vsádky vzniká tzv. digestát, který může být upravován, nebo použit bez dalších úprav. Zpracování digestátu zahrnuje aplikaci různých technologií na zbytky z anaerobních fermentorů. Použité technologie jsou většinou srovnatelné se stávajícími technologiemi pro zpracování kejdy, čištění čistírenských kalů nebo čištění odpadních vod. Ke zpracování digestátu lze přistupovat dvěma způsoby. Prvním je úprava digestátu, jejímž cílem je vyrábět standardizovaná biohnojiva (pevná,

nebo kapalná), ve kterých se zlepšuje kvalita a prodejnost digestátu. Druhý způsob lze popsat jako úpravu digestátu provádějící se za účelem odstranění živin a organických látek z odpadních vod a umožnění vypouštění do kanalizace, místní čistírny odpadních vod, nebo přijímacího toku. Ve většině případů je nutné provést oba způsoby úpravy. Existuje několik možností úpravy a zpracování digestátu na fugát a separát. Jedním ze způsobů je šroubový lis zobrazený na obrázku 2. Další technologií je například usazovací centrifuga sloužící k oddělení malých částic a koloidních částic z digestátu. Kromě toho je lze použít k oddělení většiny fosforu obsaženého v digestátu od pevné frakce. Mimoto jsou hojně využívány také různé typy filtrů (např. pásový) a precipitační/flokulační činidla pro zvětšení účinnosti separace pevných částic suspenze, nebo fosforu [9; 10].

Oddělený separát poté lze využít jako hnojivo s odlišnými vlastnostmi, než výchozí digestát (ochuzené/obohacené o některé složky). Může být ovšem dále upravován sušením, nebo kompostováním. Kompostování vyžaduje přídavek organického vláknitého materiálu (jako jsou dřevěné štěpky), protože separát je obvykle příliš vlhký a příliš hustý pro přímé kompostování. Speciální aplikací kompostování je vermikultura pomocí žížal. Obecně platí, že kompostování pevné frakce zvyšuje koncentraci živin v pevné frakci, ale také může vést ke ztrátě dusíku. Kromě kompostování lze tuhý digestát také sušit různými technologiemi, jako např. pomocí slunečního záření nebo přebytečného tepla z kogenerační jednotky. Vysušený materiál lze použít v zahradnictví tak jak je, nebo ve formě pelet. Materiál lze použít i ve školkách nebo pro speciální pěstitelské systémy jako je produkce hub [9].

Tekutý zbytek po separaci (fugát) může také procházet řadou úprav a podle zpracování má mnoho možností využití, ale toto téma bude předmětem následujících kapitol.

2.4 Amoniak ve vodném prostředí (fugátu) a metody jeho úpravy

V dnešní době je snaha maximalizovat využití odpadů z průmyslových a potravinářských průmyslových výroby jako vstupní surovinu pro výrobu bioplynu. Tyto suroviny obsahují vysoké množství proteinu, ve kterých je vázán dusík v peptidických vazbách $-NH-CO-$. V procesech anaerobní fermentace je tento dusík převeden do formy amonných iontů, resp. amoniaku. Fermentační zbytky po anaerobní fermentaci obsahují vysoké množství dusíkatých sloučenin a jejich použití jako hnojiva se řídí dle zákona č. 156/1998 Sb., o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (zákon o hnojivech). Důležité je dbát na množství vyváženého fermentačního zbytku, jelikož z hlediska některých zákonů (např. zákon č. 254/2001 Sb. – vodní zákon) se jedná o látku závadnou. Pro splnění požadavků daných zákonem je nutno zajistit, aby závadné látky tohoto typu nepronikaly do podzemních vod a aby byly správně skladovány bez rizika překročení tzv. limitu toxicity [1]. Proto musí organická hnojiva splňovat minimální obsah deklarované živiny v organické formě stanovené zákonem (viz tabulka 1). Pro využití fermentačních zbytků je omezující faktor právě koncentrace dusíkatých látek, který je stanoven jako množství použitého hnojiva na hektar půdy. Například na travnatých plochách se sklonem do 7 stupňů je použití fugátu omezeno na 80 kg celkového obsahu dusíku na hektar plochy. A dále je pochopitelně nevhodné použití fugátu na plochách bez rostlinného pokryvu se sklonem vyšším, než 12 stupňů. Snižování obsahu amonného dusíku je tedy výhodné řešení pro efektivnější využití fermentačních zbytků jako hnojiv v zemědělství [11].

Tabulka 1 Požadavky na fermentační zbytky (typy organických hnojiv) [12]

typ	označení typu	součást určující typ	požadovaná hodnota
18.4	digestát	sušina	3–13 %
		celkový obsah dusíku ve vzorku	min. 0,3 %
18.5	fugát	sušina	méně než 3 %
		celkový obsah dusíku ve vzorku	min. 0,1 %
18.6	separát	sušina	více než 13 %
		celkový obsah dusíku ve vzorku	min. 0,5 %

Cílem práce je odseparovat amoniak z fugátu na membránovém kontaktoru, kdy amoniak difunduje z fugátu skrze póry dutých vláken do kyselého roztoku. Amoniak se ve vodném roztoku vyskytuje ve dvou formách a jejich poměr je možné stanovit pomocí disociační konstanty a hodnoty pH prostředí. Jedná se o molekulární amoniak (NH_3) a jeho disociovaný protějšek vyskytující se v kyselém prostředí jako ion amonný (NH_4^+). Disociaci amoniaku ve vodném roztoku ukazují rovnice (2.1).



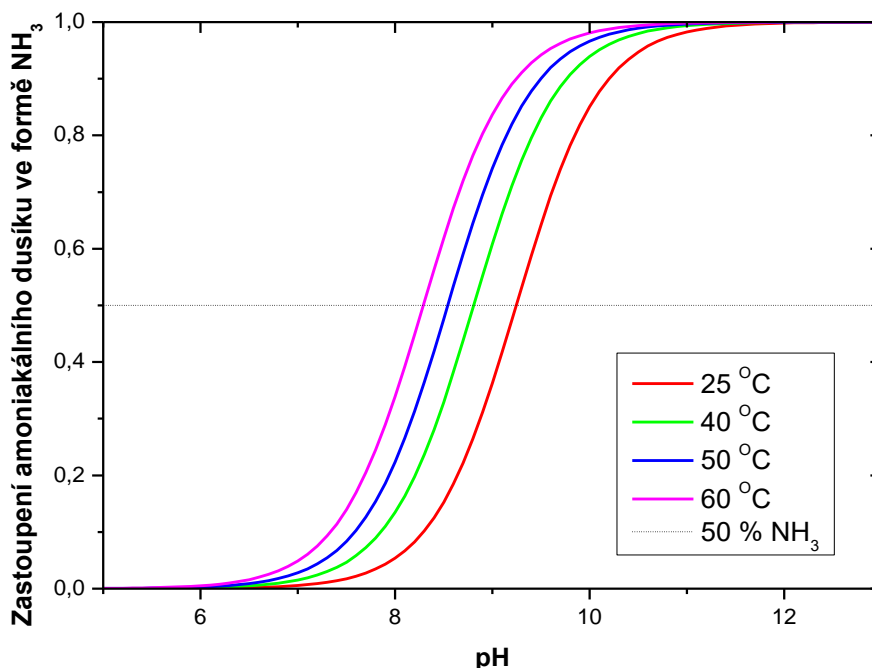
Součtem koncentrací dusíku v obou těchto formách se získá celková koncentrace amoniakálního dusíku. Obrázek 3 ukazuje zastoupení plynného amoniaku v roztoku v závislosti na pH. Nelze si nepovšimnout, že majoritní zastoupení molekulárního amoniaku je v oblasti pH nad hodnotou 10. Tabelovaná hodnota disociační konstanty pK_b amoniaku za normálních podmínek je 4,74 [13] a udává přesnou hodnotu pH, při které je procentuální zastoupení obou forem v roztoku stejné (50 %). Druhým hlavním parametrem, který ovlivňuje disociační konstantu a tím i distribuci forem amoniaku je termodynamická teplota, což je znázorněno barevnými křivkami na obrázku 3. Rovnice (2.2) popisuje vliv termodynamické teploty na disociační konstantu pK_{bH^+} [14].

$$-\log_{10} K_{b\text{H}^+} = \text{pK}_{b\text{H}^+} = \frac{4390,82}{T} + 23,9744 \cdot \log_{10} T - 0,0160935 \cdot T - 60,0072 \quad (2.2)$$

Zastoupení NH_3 :

$$\delta_{\text{NH}_3} = \frac{10^{-\text{pK}_{b\text{H}^+}}}{10^{-\text{pH}} + 10^{-\text{pK}_{b\text{H}^+}}} \quad (2.3)$$

Hlavním úkolem této práce je snížit množství amoniakálního dusíku ve fugátu desorpceí do kyselého roztoku. Z tohoto důvodu je stěžejním parametrem jeho obsah v surovém fugátu po oddělení separátu. Ke stanovení koncentrace amoniakálního dusíku ve fugátu je v bioplynové stanici využívána elektroforéza. Skutečná hodnota koncentrace velice závisí na použité organické vsádce a po okyselení se pohybuje v rozmezí 3–7 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Snahou bioplynových stanic je udržení koncentrace amoniakálního dusíku pod limitem toxicity pro metanogenní bakterie (tzn. okolo 3000 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$). Při překročení tohoto limitu dochází k inhibici bakterií zodpovědných za tvorbu metanu a tím k poklesu až zastavení jeho produkce.



Obrázek 3 Distribuční diagram amoniaku

V předchozím odstavci byla popsána problematika amoniaku ve vodném roztoku. Z toho vyplývá, že pro realizaci transportu amoniakálního dusíku do kyseliny je nutné amoniak vyvázat z iontové do molekulární formy. Toho tedy lze dosáhnout dvěma způsoby, a to zvýšením pH, nebo teploty. Molekulární amoniak následně difunduje a je absorbován kyselinou za vzniku amonné soli této kyseliny, resp. hnací silou tohoto procesu je gradient pH.

2.5 Technologie využívající desorpci amoniaku z víceviskózních kapalin

2.5.1 Membránové kontakory

Membránový kontaktor je definován jako neúplná bariéra mezi dvěma tekutinami zhotovená z keramiky, nebo polymeru. U klasických membrán se předpokládá, že ne všechny látky prochází membránou stejnou rychlostí a na základě této teorie je možné oddělovat složky tekuté směsi [15]. Oproti tomu membránové kontakory nevykazují žádnou selektivitu při transportu hmoty, ta je řízena volbou tekutiny na straně absorpčního roztoku. Fáze na obou stranách membrány přichází do kontaktu pouze přes póry membrány. Membránový kontaktor je tedy zařízení, pomocí kterého lze realizovat přenos hmoty plyn–kapalina, nebo kapalina–kapalina bez rozptylu jedné fáze ve druhé. Hlavní úlohou membrány je působit jako bariéra a zvětšovat povrch pro výměnu hmoty mezi oběma fázemi. Důležitým úkolem při navrhování a provozu konvenčních zařízení je maximalizovat rychlost přenosu hmoty vytvořením co největší plochy na rozhraní. Nevýhodou je vzájemná závislost dvou kapalných fází, které mají být v kontaktu, což může vést k tvorbě emulzí, pění a zaplavování. Nedisperzní kontakt přes mikroporózní membránu nabízený membránovým kontaktozem je tedy technologickou alternativou k mnoha konvenčním procesům v průmyslu, která překonává tyto nevýhody a poskytuje větší kontaktní plochu [16; 17]. Membránové kontakory obvykle nabízejí 30krát větší plochu, než je dosažitelné v plynových absorbérech, a 500krát větší plochu, než je dosažitelné v extrakčních kolonách kapalina–kapalina. Jsou

využívány ve formách jako jsou ploché desky, kapilární membrány nebo membrány z dutých vláken. Membrány z dutých vláken jsou však hlavní aplikovanou konfigurací v současném výzkumu kvůli velkému kontaktnímu povrchu, který poskytují. Někdy jsou membránové kontakory na trhu navrženy pro tlakově řízené filtrační procesy, jako je např. mikrofiltrace nebo ultrafiltrace. Jsou ale také navrhovány pro jiné aplikace, jako je absorpce plynu, nebo extrakce kapalina–kapalina. Mezi základní procesy, které lze uskutečnit na membránových kontaktech patří membránová krystalizace, destilace, separace plynů, nebo chemické reakce [18; 17].

Membránové kontakory plyn–kapalina umožňují přenos hmoty z proudu plynné fáze do kapalné fáze (např. absorpce CO₂, SO₂, NO, H₂S, NH₃, odstraňování kyslíku v polovodičovém průmyslu pro výrobu ultračisté vody, karbonatace, dusíkatost piva pro vytvoření husté pěny, ozonizace pro úpravu vody), nebo z proudu kapaliny do plynné fáze (např. odstranění stop kyslíku na úrovni <10 ppb z vody pro přípravu ultračisté vody pro elektronický průmysl, odstranění CO₂ a NH₃ z fermentačního zbytku). Hnací silou je rozdíl koncentrací, nebo parciálních tlaků, na obou stranách membrány. Předpokládá se, že póry membrány budou vyplněny plynem, takže odpor proti přenosu hmoty bude nižší, což bude určeno transmembránovým tlakem. S tímto využitím souvisí také chemické reakce na mezifázovém rozhraní, kdy dochází ke kontaktu obou reaktantů. Koncentrace produktu na druhé straně membrány poté roste s časem až do ustáleného stavu [17].

Membrány mohou být tuhé i kapalné a mezi materiály, ze kterých se mohou vyrábět patří například polymery, keramika, kovy, uhlík a také kapalné uhlovodíky. Z pohledu jejich struktury jsou homogenní, heterogenní, pórovité i nepórovité. Nejrozšířenější strukturou je laminátová struktura, skládající se z velmi tenké účinné vrstvy a z mikropórovité nosné vrstvy s tloušťkou cca. 200–500 μm [15].

Membránovými procesy se rozumí děje, při kterých přestupuje látka mezi dvěma prostředím oddělenými permeabilní, nebo semipermeabilní membránou. Hnací silou přestupu, resp. prostupu hmoty skrz membránu je koncentrační spád, nicméně důležitou roli při transportu hmoty hrají také teplotní a tlakový spád. Fyzikální podstatu přenosu hmoty membránou je možné popsat třemi základními procesy, které budou podrobněji popsány v kapitole 3, a to desorpce, difúzí a absorpcí látky v absorpčním roztoku. Při desorpci látek s následnou absorpcí je důležité dbát na dostatečnou kapacitu absorpční tekutiny pro difundující látku, jelikož její transport přes membránu je obousměrný proces a v uzavřeném systému je nakonec dosaženo stavu, kdy je na obou stranách membrány stejné množství procházející látky. Při dosažení takovéto rovnováhy se proces přestupu zastaví.

2.5.2 Stripování

Stripování je fyzikálně-chemický proces při kterém se oddělují těkavé složky z kapalné směsi při zvýšené teplotě a sníženém okolním tlaku uvedením do kontaktu s plynným stripovacím činidlem (běžně vodní pára, nebo vzduch). Průtok plynu reakční směsí eliminuje potřebu vařit tuto kapalinu, což je výhodné, pokud kapalina není tepelně stabilní. Poté může být stripovací plyn, obohacený o těkavou složku, recyklován dalšími separačními procesy, kdy je těkavá složka zachycena buď na adsorbentu, nebo v absorpčním roztoku [19].

Když se jako absorbent používá voda, plyn je disolvován kvůli své rozpustnosti a proces se běžně nazývá fyzikální absorpce. Při kontaktu plynné a kapalné fáze dochází k transportu

jedné, nebo více složek do fáze kapalné, skrze mezifázové rozhraní, na kterém je předpokládán rovnovážný stav. Když je absorpce doprovázena chemickou reakcí v kapalné fázi, proces se nazývá chemická absorpce nebo reaktivní absorpce. Absorpce s chemickou reakcí je výhodná, protože chemická reakce zvyšuje absorpční kapacitu kapaliny a rychlost absorpce je vyšší, nebo při nejmenším srovnatelná s rychlostí fyzikální absorpce. Stripovací a absorpční procesy jsou založené na rovnováze mezi plynnou a kapalnou fází. V obou procesech určuje poměr kapaliny k plynu rozpustnost rozpuštěné látky. Při absorpčním procesu se dává přednost kapalinám s vysokou rozpustností rozpuštěné látky a při stripovacím procesu je žádoucí nízká rozpustnost rozpuštěné látky [20].

Při stripování se předpokládá platnost Henryho zákona a tlak par rozpuštěné látky nad kapalinou je dán vztahem:

$$P_A = H_A \cdot x_A \quad (2.4)$$

kde H_A je Henryho konstanta pro složku A a x_A je molární zlomek rozpuštěné látky v kapalině

Parciální tlak rozpuštěné látky v plynné fázi je:

$$p_A = y_A \cdot P \quad (2.5)$$

kde y_A je molární zlomek látky v plynné fázi a P je celkový tlak plynu.

Za předpokladu platnosti Henryho zákona probíhá desorpce rozpuštěné látky v kapalině do doby, dokud se tlak nasycených par nad kapalinou nevyrovná parciálnímu tlaku rozpuštěné látky v plynné fázi. Stejně jako pro každý proces přenosu hmoty přes mezifázové rozhraní, ať už se jedná o membránové procesy, tok kapaliny po nakloněné rovině, tak i v tomto případě prostupu plynu přes kapalinu lze popis simplifikovat. Pro zjednodušení, bez znalosti koncentrace látky na mezifázovém rozhraní se využívají různé difúzní modely. Jedná se např. o filmovou teorii difúze, penetrační model, filmově-penetrační model aj. Hnací silou procesu stripování a transportu látky z kapalné do plynné fáze je rozdíl parciálních tlaků plynné látky, resp. koncentrací rozpuštěné látky v kapalině a v tenkém filmu vytvořeném na mezifázovém rozhraní kapalina–plyn.

Míra rozpustnosti látky v kapalné fázi je nepřímo úměrná hodnotě Henryho konstanty a každý parametr zvyšující konstantu Henryho zákona zvýší účinnost stripování. Příkladem může být teplota, kdy vyšší teplota způsobuje rychlejší desorpci rozpuštěné látky. Díky této skutečnosti tato běžně aplikovaná metoda využívá předehřívání reakční směsi [21].

Je důležité poznamenat, že platnost Henryho zákona je podmíněna existencí látky s vlastnostmi ideálního plynu a nekonečně zředěného kapalného roztoku. Koncentrace složky v roztoku nemá na Henryho konstantu vliv, na rozdíl od tlaku a ve větší míře teploty. Při běžných provozních podmínkách se vliv tlaku zanedbává. Na druhou stranu vliv teploty na Henryho konstantu je výrazný a je popsán vztahem:

$$\left(\frac{d \ln H}{dT} \right)_p = - \frac{\Delta h_{\text{rozp}}}{RT^2} \rightarrow H = k e^{\frac{\Delta h_{\text{rozp}}}{RT}} \quad (2.6)$$

Henryho konstantu tedy lze považovat za konstantu v pravém slova smyslu jen při konstantní teplotě. Také nelze opomenout platnost Raoultova zákona v ideálním roztoku směsí plynů, který říká, že parciální tlak nasycené páry složky A v kapalině se rovná tlaku, který by měla složka A, pokud by byla v reaktoru jediná [15].

U málo těkavých sloučenin, jako je amoniak, jsou stripovací a absorpční procesy účinné pouze tehdy, jsou-li podmínky stripování dobře optimalizovány [22]. Rovnováha amoniaku ve vodném roztoku je závislá na pH a teplotě, jak bylo popsáno v kapitole 2.4.

3 FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝ POPIS

3.1 Desorpce

Účelem desorpce je oddělit absorbovanou složku z kapalného absorbentu a ten lze poté opětovně využít v absorpci, jako čerstvý (regenerovaný) absorbent. Pro správnou účinnost desorpce je potřebná desorpční kolona, nebo reaktor. Zde dochází k oddělení absorbované složky od absorbentu rektifikací, anebo jeho destilací v proudu desorpčního média. Jako desorpční médium může být využita vodní pára, nebo různé plyny. Pokud proces nedoprovází chemická reakce, jedná se o fyzikální desorpci. Někdy také může docházet souběžně s desorpcí k absorpci jiných látek.

Proces desorpce plynu probíhá díky velkému rozdílu jeho parciálních tlaků, resp. koncentrací v kapalně a plynné fázi. Parciální tlak komponenty v kapalině je značně vyšší, než v plynné fázi a někdy dokonce vyšší, než celkový tlak plynné fáze [15]. Jestliže je dosaženo vysokého stupně přesycení, vytvoří se uvnitř kapalně fáze bubliny a pomocí difúze a konvekce těchto bublin k povrchu je uvolněno značné množství plynu. Pokud není velký stupeň přesycení, dochází k difúzi plynu k povrchu nehybné kapaliny bez vzniku bublin, což lze připodobnit k procesu opačné absorpce [23].

3.1.1 Fyzikální desorpce plynů

Jak již bylo zmíněno, v mnoha aspektech je fyzikální desorpce opakem fyzikální absorpce. Ve dvousložkových systémech s jednou absorbovanou složkou lze proces považovat za přenos hmoty přes inertní materiál. Tok látkového množství desorbované složky N_{AL} v kapalně fázi lze popsat jako:

$$N_{AL} = k_{AL} c_L \ln \frac{1 - x_{AL}}{1 - x_{Af}} \quad (3.1)$$

kde k_{AL} je koeficient přestupu hmoty látky A v kapalně fázi, c_L je koncentrace kapaliny a x_{Af}/x_{AL} je molární zlomek látky A na rozhraní, resp. v objemu kapaliny. Koncentrační profil v tenkém kapalném filmu je poté [24]:

$$x_A = (1 - x_{Af}) \exp\left(\frac{-N_{AL} d}{c_L D_{AL}}\right) \quad (3.2)$$

kde d je vzdálenost a D_{AL} je difúzní koeficient látky A v kapalině.

Rychlost desorpce lze vyjádřit jako [23]:

$$-\Phi_A = k_1 (c_{AL} - c_{Af}) \quad (3.3)$$

3.1.2 Fyzikální desorpce plynů doprovázená fyzikální absorpcí

V případě fyzikální desorpce se současnou absorpcí je tok látkového množství v kapalně fázi dán vztahem:

$$N_L = c_L \beta_L k_L^\circ (x_f - x_L) + N_{iL} x_L \quad (3.4)$$

kde β_L je objemová frakce a N_{iL} je celkový tok látkového množství kapalně fáze.

Lze tedy soudit, že v tomto případě je popis obdobný, jako u situací, kdy dochází pouze k absorpci, nebo desorpci. Rozdílem je však skutečnost, že může docházet k přesycení (supersaturaci). V předchozích kapitolách bylo popsáno, že k přesycení dojde v případě, kdy součet hodnot parciálních tlaků plynů rozpuštěných v kapalině převyší celkový tlak nad kapalinou. Tuto podmínku lze zapsat nerovnicí, pro plyny vyhovující Henryho zákonu popsaného rovnicí (2.4), ve tvaru:

$$\pi(x) = \frac{\sum_i c_{iL}(x)}{H_i(T)} - 1 > 0 \quad (3.5)$$

kde π je supersaturační funkce, H_i je Henryho konstanta látky i při dané teplotě, P je celkový tlak a $c_{iL}(x)$ je molární koncentrace látky i v kapalně fázi ve vzdálenosti x od rozhraní.

Spojení parciálních tlaků plynů rozpuštěných v kapalině a parciálních tlaků netečných látek v plynné fázi se označuje jako celkový tlak plynné fáze:

$$P = \frac{\sum_i c_{iL}^*}{H_i(T)} + \sum_i P_i^* \quad (3.6)$$

kde označení * značí lokalizaci na mezifázovém rozhraní.

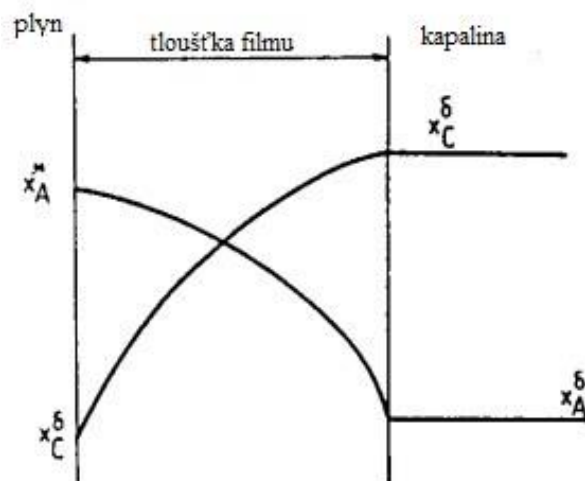
Při dostatečně velkém poklesu tlaku nad kapalinou je tedy vždy splněna podmínka přesycení v celém objemu kapaliny, vycházející z rovnice (3.5). Srovnatelné situace je dosaženo při zvýšené teplotě, kdy je také vysoká hodnota Henryho konstanty. Funkci přesycení je možné určit pouze po výpočtu koncentračních profilů složek v kapalně fázi. Bližší kritéria přesycení je možné získat pomocí filmové teorie, nebo penetračního modelu.

Při zkoumání procesu přesycení pomocí filmové teorie je nutné řešit rovnici (3.4), která popisuje transport hmoty u tříložkových směsí, kdy jedna složka je inertní. Zároveň musí být splněna podmínka, kdy difúzní koeficient desorbovaného plynu je nižší než difúzní koeficient plynu absorbovaného. Pokud předpokládáme absorpci plynu A za současné desorpce plynu C ve zředěném systému, pak mohou být toky látkových množství těchto plynů popsány rovnicemi:

$$N_{AL} = k_{AL} c_L \ln \frac{1 - x_{AL}}{1 - x_{AL}^*} \quad (3.7)$$

$$N_{CL} = k_{CL} c_L \ln \frac{1 - x_C}{1 - x_{CL}^*} \quad (3.8)$$

Příslušné koncentrační profily jsou zobrazeny na obrázku 4. Při nepřítomnosti inertní složky k přesycení dochází, pokud je směs na obou stranách filmu nasycena [24].



Obrázek 4 Koncentrační profily složek A a C v tenkém filmu – převzato, upraveno [24]

3.1.3 Desorpce s chemickou reakcí

Při desorpci se jedná o reakce, kdy rozpuštěný plyn A vzniká. Pokud je chemická reakce dostatečně rychlá a rychlost desorpce je značně vyšší než rychlost desorpce bez reakce, pak bude uvnitř kapaliny rovnováha. Jestliže v kapalině rovnováha není, může být rychlost desorpce vyjádřena rovnicí (3.3) pro fyzikální desorpci [23].

Bez ohledu na počet reakcí probíhajících v systému může být kinetika popsána rovnicí:

$$D_{iL} \frac{d^2 c_{iL}}{dx^2} = - \sum_{j=1}^r \nu_{ij} R_j; (i = 1, \dots, n-1) \quad (3.9)$$

kde D je difúzní koeficient, ν jsou stechiometrické koeficienty a R je molární rychlost chemické reakce.

Hlavním rozdílem mezi absorpcí a desorpcí je skutečnost, že při chemické absorpci je pro studium důležitý absorpční roztok, ale při desorpci jsou to produkty chemické reakce.

Příkladem nám může být vratná reakce:



kde k_1 , resp. k_2 jsou rychlostní konstanty přímé a zpětné reakce. V tomto případě je pomocí filmové teorie dosaženo bilančních rovnic ve tvaru:

$$D_{BL} \frac{d^2 c_{BL}}{dx^2} = k_1 c_{BL} - k_2 c_{CL} \quad (3.11)$$

$$D_{CL} \frac{d^2 c_{CL}}{dx^2} = -k_1 c_{BL} + k_2 c_{CL} \quad (3.12)$$

Za předpokladu filmové teorie difúze je pro chemickou desorpci definováno kritérium M_C (rovnice (3.13)), udávající poměr maximální možné rychlosti reakce složky C ve filmu k maximální možné rychlosti transportu této složky.

$$M_C = \frac{k_2 \delta_L}{k_{CL}} \quad (3.13)$$

Pokud $M \gg 1$, pak ve filmu převažuje difúze a jedná se o oblast s velmi pomalou chemickou reakcí. V případě oblasti s rychlým průběhem chemické reakce kritérium nabývá hodnot $M \ll 1$, a to odpovídá o úplné chemické reakci složky C ve filmu bez difúze. Po přeměně složky C probíhá ve filmu difúze produktu této chemické reakce. [24]. V obou případech se ale jedná o extrémy a v praxi jich nebývá dosaženo.

Kritérium M definuje také souběžnou chemickou absorpci a desorpci. Pokud je absorbována látka X, zatímco složka A je desorbována za doprovodu chemické reakce, můžeme tuto situaci zapsat:



Kritérium pro chemickou rovnici (3.14) je definováno jako:

$$M_A = \frac{k_1 c_{XL}^* c_{YL} \delta_L}{k_{AL} c_{AL}} \quad (3.15)$$

V tomto případě je také možné dosažení přesycení. Difúzní koeficienty nevolatilních látek Y a B nabývají stejného řádu hodnot, podobně jako u těkavých složek X a A [24].

3.1.4 Specifická spotřeba desorbentu

Důležitým parametrem a charakteristikou desorpce je specifická spotřeba desorbentu. Jedná se o látkové množství čistého desorbentu potřebné na zpracování takového látkového množství absorpčního roztoku, ve kterém je jednotkové látkové množství čistého absorbentu. Spotřebu desorbentu lze určit z látkové bilance desorbéru za předpokladu, že $Y_2 > Y_1$ a $X_2 > X_1$:

$$\dot{n} = \dot{n}_1(Y_2 - Y_1) = \dot{n}_L(X_2 - X_1) \quad (3.16)$$

$$\left(\frac{\dot{n}_1}{\dot{n}_L} \right) = \frac{X_2 - X_1}{Y_2 - Y_1} \quad (3.17)$$

Při desorpci v různých systémech existuje rovnovážný stav mezi plynnou složkou a jejím nasyceným roztokem. Tato rovnováha se v izotermicko-izobarickém diagramu zobrazí ve formě rovnovážné křivky. Dále lze v diagramu vyobrazit také pracovní přímkou desorbéru, jejíž směrnice udává právě specifickou spotřebu desorbentu. Pracovní přímkou při desorpci v proudu desorpčního média se ovšem nachází, na rozdíl od absorpce, pod křivkou rovnovážnou. Je tomu tak z důvodu nižšího obsahu složky v plynné fázi, než je rovnovážný. Dochází k přenosu složky z kapaliny do plynné fáze ideálně až do dosažení rovnováhy. Ve skutečnosti je z ekonomických důvodů výhodnější ponechat zbytkové množství adsorbované složky v kapalině, než se snažit o její úplnou eliminaci [15].

3.2 Transport hmoty

Proces, při kterém se molekuly, ionty, nebo jiné malé částice v nehybné směsi pohybují z místa o relativně vyšší koncentraci do místa s koncentrací nižší se nazývá difúze. Může být

popsán buď rovnicí Fickova zákona a difúzním koeficientem, nebo z inženýrského hlediska bývá vyjadřován pomocí koeficientu přestupu hmoty, který obvykle poskytuje jednodušší matematické řešení. A to právě aplikací zjednodušujících teorií difúze. Pro pochopení přestupu a prostupu hmoty v pohyblivých systémech je nutné definovat zákonitosti platící pro nehybné systémy, které poté mohou být aplikovány [25].

3.2.1 První Fickův zákon

Difúze může probíhat ve všech skupenstvích, jelikož při vyšších teplotách jsou všechny materiály plynného charakteru. Probíhá také samozřejmě v nehybných kapalinách a krystalických/amorfních strukturách. Znamená to, že atomy, nebo molekuly mají dostatek energie, aby se mohly pohybovat. Rychlost, kterou se částice pohybují přes rozhraní se nazývá rychlost difúze a je přímo úměrná mezifázové ploše A a koncentračnímu gradientu:

$$\frac{dn}{dt} = -DA \frac{dc}{dx} \vec{i} \quad (3.18)$$

kde D je difúzní koeficient. Tato rovnice však platí pro jednorozměrnou difúzi, kdy jsou zanedbány ostatní dvě složky souřadnicového systému.

Rovnice prvního Fickova zákona může být také vyjádřena pomocí jako difúzní rychlost přes jednotku plochy označenou jako tok J :

$$J = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = -D \frac{dc}{dx} \quad (3.19)$$

Rychlost difúze dn/dt udává počet atomů prošlých jednotkovou plochou za sekundu a koncentrační gradient dc/dx udává změnu koncentrace se vzdáleností. Difúzní koeficient udává počet molů dané složky, která projde jednotkovou plochou za jednotku času při jednotkovém spádu koncentrace složky a je vyjádřen v metrech na druhou za sekundu [26].

3.2.2 Druhý Fickův zákon

Zatímco první Fickův zákon popisuje rychlost difúze, nebo molární tok jako funkci koncentračního gradientu s lineárním koncentračním profilem, druhý Fickův zákon vyjadřuje difúzi v případech neustáleného stavu, kdy koncentrační profil není lineární, a navíc uvažuje i čas difúze. V případě ustálené difúze je koncentrační profil přímkový a rovnice přechází do tvaru prvního Fickova zákona. Následující rovnice tedy udává koncentrační změny v čase dc/dt jako funkci nelineárního průběhu koncentračního gradientu d^2c/dx^2 :

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (3.20)$$

Druhý Fickův zákon je možné odvodit z prvního Fickova zákona a je uplatnitelný především pro difúzi v pevných látkách a nehybných kapalinách [26; 27].

3.2.3 Koeficient přestupu hmoty

Definice koeficientu přestupu hmoty je založena na empirických odvozeních. V případě transportu hmoty z rozhraní do dokonale promíchaného roztoku je očekáváno, že prošlé množství je přímo úměrné změně koncentrace a mezifázovému rozhraní (difúzní ploše) A :

$$\text{rychlost přestupu hmoty} = k \cdot (\text{mezifázové rozhraní}) \cdot (\text{změna koncentrace}), \quad (3.21)$$

kde k je konstanta úměrnosti, označována jako koeficient přestupu hmoty. V předchozích kapitolách bylo uvedeno, že rychlost jednosměrného přestupu hmoty je definována jako podíl toku látkového množství difundující látky ku difuzní ploše. Po vydělení obou stran rovnice (3.21) difúzní plochou získáme:

$$N_1 = k (c_{Af} - c_{AL}) \quad (3.22)$$

kde N_1 je tok na rozhraní a c_{Af} a c_{AL} jsou koncentrace složky A na rozhraní, resp. v objemu kapaliny. Tok N_1 v sobě skrývá jak konvektivní, tak konduktivní příspěvek přestupu hmoty. Od celkového molárního toku se liší tím, že je definován na rozhraní [17].

Koeficient přestupu hmoty z fyzikálního hlediska představuje rychlostní konstantu pro přenos látky z mezifázového rozhraní do objemu tekutiny. Jednoduše řečeno, vyšší hodnoty k znamenají rychlý transport hmoty a naopak. Rovnice (3.22) říká, že pokud se koncentrační rozdíl zdvojnásobí, tak se zdvojnásobí i tok látkového množství na rozhraní. Také lze říct, že pokud se plocha zdvojnásobí, celkové množství přenesené hmoty se zdvojnásobí, ale tok na plochu se nezmění [25].

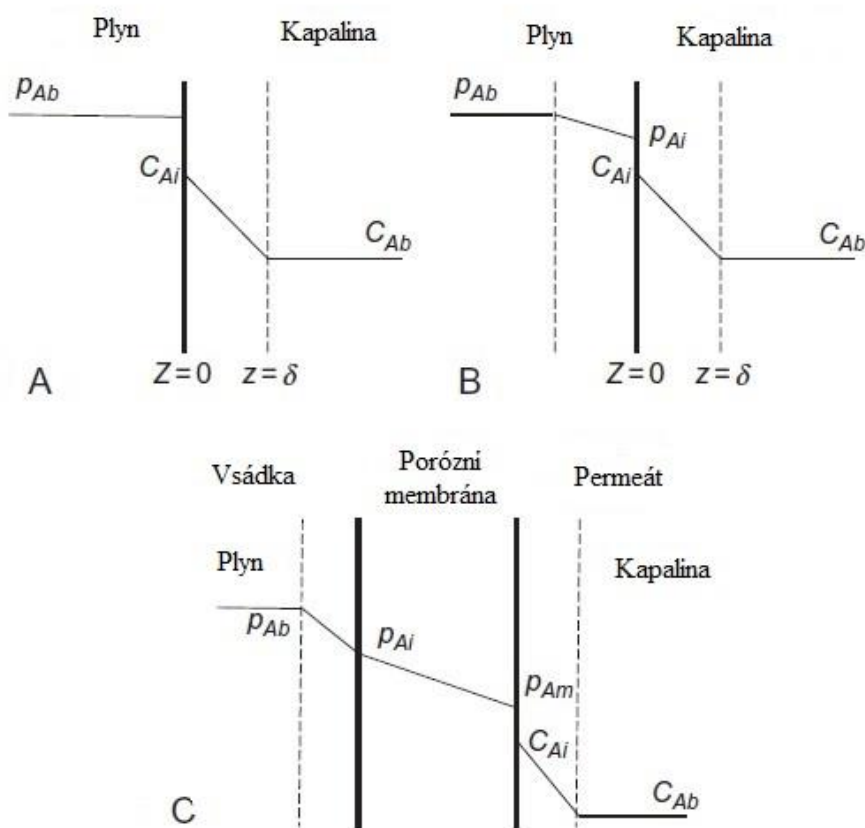
Bohužel je pro dvousložkový systém z hlediska koeficientu přestupu hmoty nutné znát koncentraci látky na mezifázovém rozhraní, a to je velmi obtížně realizovatelné. Proto byl pro popis transportu hmoty z jedné fáze do druhé přes mezifázové rozhraní definován tzv. koeficient prostupu hmoty, zmíněný v následujících podkapitolách.

3.2.4 Filmová teorie difúze

Pro popis transportu hmoty v systémech, kde přicházejí do kontaktu tekuté fáze se pro zjednodušení rozšířeně využívá filmová teorie difúze. Tato teorie předpokládá, že odpor proti přestupu hmoty v turbulentním proudu tekutiny je skryt v tenké laminární vrstvě, vytvořené u mezifázového rozhraní. Šířka této vrstvy δ je závislá na intenzitě turbulence proudící fáze [28]. Na obrázku 5 jsou vyobrazeny koncentrační profily v různých případech systému plyn–kapalina. V plynu lze za pomoci Henryho zákona (rovnice (3.23)) vyjádřit množství látky pomocí parciálního tlaku:

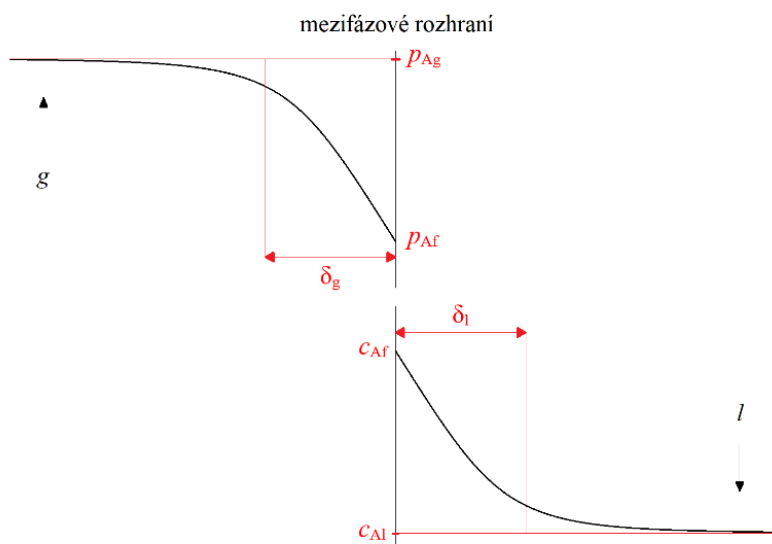
$$H_A = \frac{c_A}{p_A} \quad (3.23)$$

V prvním případě vzniká tenký film pouze na jedné straně mezifázového rozhraní (viz obrázek 5A). Na obrázku 5B lze vidět systém s dvojitým tenkým filmem na obou stranách rozhraní a obrázek 5C ukazuje koncentrační profil podle filmové teorie v porózní membráně [17].



Obrázek 5 Koncentrační profily dle filmové teorie při transportu hmoty z plynné do kapalné fáze [17]

Popíšeme si nyní matematicky přestup hmoty přes mezifázové rozhraní, jehož koncentrační profil je graficky znázorněn a popsán na obrázku 6.



Obrázek 6 Koncentrační profil pro matematický popis přestupu hmoty

Při jednosměrném transportu látky A v kapalné fázi hnanou gradientem koncentrace přes tenký film o tloušťce δ lze popsat rovnicí:

$$J_A = \frac{D_A}{\delta_L} \left(\frac{\sum_{(i)} c_i}{c_{B1s}} \right) (c_{Af} - c_{AL}) = k_L^0 (c_{Af} - c_{AL}) \quad (3.24)$$

resp. obdobným vztahem pro transport složky v plynné fázi:

$$J_A = \frac{D_A}{RT\delta_G} \left(\frac{P}{p_{B1s}} \right) (p_{AG} - p_{Af}) = k_G^0 (p_{AG} - p_{Af}) \quad (3.25)$$

kde poměr D_A/δ bývá často nahrazován koeficientem přestupu tepla právě proto, že tloušťka vrstvy velice závisí na podmínkách proudění fáze, jak již bylo zmíněno [17].

Zavedením koeficientů přestupu hmoty v kapalně (rovnice (3.26)), resp. plynné (rovnice (3.27)) fázi tedy dosáhneme jistého zjednodušení. Pro výpočet rychlosti transportu hmoty pomocí koeficientu přestupu hmoty je nutná znalost obtížně stanovitelných veličin, jako je koncentrace na mezifázovém rozhraní c_{Af} , resp. p_{Af} , a proto bývají tyto koeficienty odvozeny empiricky.

$$k_L^0 = \frac{D_A}{\delta_L} \left(\frac{\sum_{(i)} c_i}{c_{B1s}} \right) \quad (3.26)$$

$$k_G^0 = \frac{D_A}{RT\delta_G} \left(\frac{P}{p_{B1s}} \right) \quad (3.27)$$

kde p_{B1s}/c_{B1s} je diferenciální logaritmický parciální tlak, resp. koncentrace v plynné a kapalně fázi.

Odpor proti přestupu hmoty je lokalizován v tenkém filmu vytvořeném na mezifázovém rozhraní a definuje se jako převrácená hodnota koeficientu přestupu hmoty. Celkový odpor proti přestupu hmoty přes mezifázové rozhraní se tedy skládá z odporu proti přestupu hmoty v laminární vrstvě kapalně fáze a odporu proti přestupu hmoty v laminární vrstvě plynné fáze. S použitím Henryho zákona (rovnice (3.23)) můžeme rovnici přestupu hmoty (3.25) v plynné fázi převést do tvaru [28]:

$$J_A = k_G^0 \left(\frac{c_{AG}}{H_A} - \frac{c_{Af}}{H_A} \right) \quad (3.28)$$

a dále je možné konstanty rovnic (3.24) a (3.28) převést na levou stranu:

$$\frac{J_A H_A}{k_G^0} = (c_{AG} - c_{Af}) \quad (3.29)$$

$$\frac{J_A}{k_L^0} = (c_{Af} - c_{AL}) \quad (3.30)$$

Spojením těchto dvou rovnic přestupu hmoty přes mezifázové rozhraní získáme jednu rovnici popisující celkový odpor proti prostupu hmoty z plynné do kapalně fáze ve tvaru:

$$J_A \left(\frac{1}{k_L^0} + \frac{H_A}{k_G^0} \right) = (c_{AG} - c_{Af} + c_{Af} - c_{AL}) = (c_{AG} - c_{AL}) \quad (3.31)$$

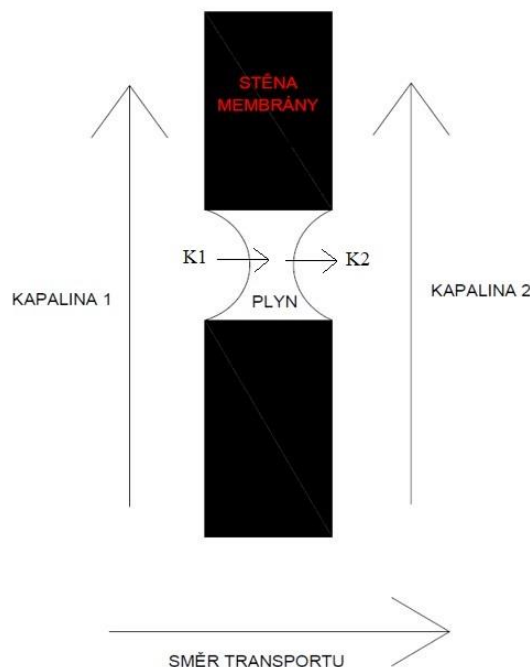
$$K^0 = \frac{1}{\frac{1}{k_L^0} + \frac{H_A}{k_G^0}} \quad (3.32)$$

po převedení závorky s koeficienty na pravou stranu a zavedení substituce dle rovnice získáme finální tvar rovnice pro prostup hmoty [28]:

$$J_A = K^0 (c_{AG} - c_{AL}) \quad (3.33)$$

kde K^0 je koeficient prostupu hmoty.

V případě transportu hmoty přes více mezifázových rozhraní, například při průchodu plynné složky z jedné kapalně fáze do druhé kapaliny skrze póry membrány (viz obrázek 7) je nutno řešit tři rovnice přestupu hmoty, resp. dvě rovnice prostupu hmoty.



Obrázek 7 Schéma transportu plynné složky z kapaliny do kapaliny (kde K_1 , resp. K_2 jsou koeficienty prostupu hmoty)

3.3 Absorpce

Fyzikálně-chemické děje uplatňující se při transportu hmoty je možné využívat i jako separační techniky, či metody pro úpravu směsí látek. Jedním z takovýchto dějů je absorpce, která hraje klíčovou roli v technologiích, např. při snižování množství emisí, nebo látek toxických pro životní prostředí. Prostřednictvím absorpce je možné tyto látky pohlcovat absorpčním médiem a poté se metodami čištění a chemické úpravy převádějí na látky znovu využitelné pro jiná odvětví technologií.

V současné době je známo, že rychlost absorpce z plynu do kapaliny je omezena procesy difúze. Jakékoli další reakce, které mohou probíhat, jsou tak rychlé vzhledem k rychlosti difúze, že nemají téměř žádný znatelný vliv na rychlost absorpce. Ve všech případech, ve kterých se kapalina a plyn dostanou do kontaktu, existuje na straně plynu tenká vrstva a v ní je konvektivní pohyb nepatrný ve srovnání s konvekcí v celém objemu plynu. Podobně na straně kapaliny vzniká povrchová vrstva kapaliny u rozhraní s nízkou mírou konvekce. Tento jev je často vyjádřen předpokladem existence stacionárních filmů plynu a kapaliny na obou stranách rozhraní, jak již bylo zmíněno v kapitole o přestupu hmoty. Jedná se o jisté zjednodušení, nicméně neexistuje ostrá čára mezi stacionární a pohyblivou částí kapaliny, nebo plynu [29].

3.3.1 Rovnováha při absorpci

Kromě Henryho zákona, uvedeného v kapitole 2.5.2, lze rovnovážné rozdělení látky A v kapalině a plynu popsat prostřednictvím Ostwaldova absorpčního koeficientu α :

$$\alpha = \frac{V_A}{V} \quad (3.34)$$

kde V_A vystupuje jako objem rozpuštěné plynné složky A za stavu nasycení při dané teplotě a V je objem kapaliny, ve které je rozpuštěn objem V_A plynné složky při stejné teplotě, přičemž α nezávisí od tlaku a jeho hodnota zpravidla s rostoucí teplotou klesá.

3.3.2 Rychlost absorpce

Nejjednodušší popis rychlosti absorpce je realizován prostřednictvím rychlostních rovnic přestupu hmoty, uvedených v kapitole 3.2.4. V případě fyzikální absorpce je tedy rychlost procesu dána vztahem:

$$\Phi_A = k_L a (c_{Af} - c_{AL}) \quad (3.35)$$

kde a je mezifázová plocha, která je v praxi nestanovitelná, a proto je pro fyzikální absorpci experimentálně měřitelná pouze souhrnná veličina $k_L \cdot a$ [23].

Důležitou roli při absorpci hrají také chemické reakce. Tyto reakce zpravidla zvyšují rychlost absorpce a kapacitu absorpčního roztoku (resp. schopnost rozpouštět absorbovanou látku) oproti klasické fyzikální absorpci. Nicméně pro pochopení chemické absorpce je důležité znát zákonitosti fyzikální absorpce. Ty lze využít v případě, že v systému probíhá velmi pomalá reakce prvního řádu.

Běžně používaný postup pro návrh systému absorpce plynu v náplňových kolonách s chemickou reakcí využívá celkový objemový koeficient přestupu hmoty dán rovnicí:

$$K_G a = \frac{n_A}{h_T S P \Delta y_1^0} \quad (3.36)$$

kde n_A je rychlost transportu složky A z plynu do kapalné fáze, h_T je výška vrstvy náplně, S je plocha průřezu kolony, P je celkový tlak soustavy a Δy_1^0 je dáno jako:

$$\Delta y_1^\circ = \frac{(y - y^\circ)_1 - (y - y^\circ)_2}{\ln \left[\frac{(y - y^\circ)_1}{(y - y^\circ)_2} \right]} \quad (3.37)$$

kde indexy 1 a 2 značí (při vztažení na absorpční kolonu) patu, resp. hlavu kolony, y je molární zlomek rozpuštěné látky v plynu a y° je molární zlomek rozpuštěné látky v plynné fázi za rovnováhy s koncentrací x v objemu kapaliny.

Dle Danckwertse a Alpera existuje další metoda pro velmi přesné stanovení rychlosti chemické absorpce v náplňové koloně. Ta je podmíněna znalostí kinetických parametrů reakce, koeficientů přestupu hmoty v plynné a kapalně fázi, efektivní povrchovou plochou na jednotku objemu, fyzikální rozpustnosti dle Henryho zákona a v neposlední řadě difúzních koeficientů. Tedy pro zředěné systémy, kde je složka A absorbována a reaguje se složkou B v kapalně fázi je dána rovnice:

$$r_A a dh = \frac{L_M}{v\rho_L} dB_h^0 = -G_M dy_h \quad (3.38)$$

kde r_A je specifická rychlost absorpce na jednotku mezifázové plochy, a je mezifázová plocha, h je výška náplně, L_M je molární průtok kapaliny, v je počet molů složky B reagujících s 1 molem složky A, ρ_L je průměrná molární hustota kapaliny, B_h^0 je koncentrace reagentu v kapalině jako funkce výšky h , G_M je molární průtok plynu a y_h je molární zlomek složky A v plynné fázi vztažený na výšku h .

U zředěných systémů lze předpokládat, že G_M , L_M a ρ_L jsou konstantní. Plocha rozhraní a náplně je také konstantní a rovná se hodnotě, kterou by dosahovala i bez průběhu chemické reakce. Za výše uvedených předpokladů lze pro zředěné systémy integrovat následovně:

$$h_T = \frac{L_M}{v\rho_L a} \int_{B_1^0}^{B_2^0} \frac{dB_h^0}{r_A} = \frac{G_M}{a} \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy_h}{r_A} \quad (3.39)$$

kde h_T je výška náplně a indexy 1 a 2 jsou označení pro vstup a výstup z náplňové kolony.

Specifická rychlost absorpce je funkcí výšky h a může být vypočítána kombinací rychlostní rovnice:

$$r_A = k_L (c_{Af} - c_{AL}) = k_G y \quad (3.40)$$

s rovnicí materiálové bilance:

$$G_M (y - y_2) = \frac{L_M}{v\rho_L} (B_2^0 - B^0) \quad (3.41)$$

Mezifázovou koncentraci reaktantu A lze aproximovat rovnovážným vztahem $c_{Af} = y/m$ (m = směrnice rovnovážné přímky):

$$r_A = k_1 \left(\frac{y}{m} - c_{AL} \right) \quad (3.42)$$

kdy pro extrémně rychlé chemické reakci je složka A spotřebována a její koncentraci c_{AL} v kapalině lze zanedbat. Jelikož rovnovážné křivky vycházející z Henryho zákona nemají

přímkový charakter, je nutné pracovat v úzkém rozmezí koncentrací, kde lze zakřivení rovnovážné křivky statisticky zanedbat.

A po dosazení (3.40) do rovnice (3.39) a integrování získáme vztah pro výpočet výšky náplně [30]:

$$h_T = \frac{G_M}{k_G a} \ln \frac{y_1}{y_2} \quad (3.43)$$

Pro stanovení součinitelů přestupu hmoty je běžně využíváno Sherwoodovo a Pecletovo kritérium, které kombinují charakteristické hodnoty konvekce, kondukce a celkového přestupu. Některé parametry pro výpočet těchto kritérií jsou stanovitelné pouze experimentálně na menších laboratorních zařízeních.

4 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

V současné době jsou prostřednictvím zákonů a vyhlášek čím dál více zpřísnována pravidla pro nakládání s organickými odpady (digesát, fugát, separát), vznikajícími činností bioplynových stanic. Tyto odpady obsahují hojný podíl látek s vysokým hnojícím účinkem a jsou velice účinnými prostředky pro obohacování půdy v zemědělském sektoru. V souvislosti se současnou škodlivostí těchto látek ve velkém množství je nutné jejich koncentraci v hnojivech regulovat pomocí chemických úprav a tím snižovat riziko kontaminace vodních toků. Hlavní složkou digestátu, která je předmětem diskuse ohledně nebezpečnosti k životnímu prostředí je amonný dusík. Bioplynové stanice po celém světě spolupracují s vědeckými týmy za účelem vývoje efektivní separace a snížení obsahu látek škodlivých v digestátu podle regulačních rámců daného státu. K tomuto záměru se jeví jako nejúčinnější technologie membránové separace, či desorpce těkavých nebezpečných látek při zvýšené teplotě (tzv. stripování). S tímto problémem souvisí také využitelnost odseparovaných látek, které jsou prostřednictvím transportu přes membránu, nebo absorpční kolonu jímány do absorpčního roztoku. Nakládání s těmito absorpčními roztoky může být různé. Například je realizována jejich krystalizace na odparce a jejich následné využití v pevné formě, anebo mohou být využívány jako dodatkové hnojivo v kapalně formě. Pro jímání amoniaku jsou využívány anorganické kyseliny, nebo jejich soli, protože díky kyselému prostředí je možné většinové množství amonného dusíku převést do stabilnější iontové formy a tím je minimalizována jeho volatilita.

Teoretickým popisem mechanismu stripování s následným skrápěním plynu pro regeneraci anorganického dusíku se zabýval Brienza a kol. [31]. Ve své práci popisují kompletní problematiku stripování amoniaku z různých zdrojů a jeho následné zpracování. Zajímavou částí je porovnání různých alternativ skrápěcích činidel. Kromě nejhojněji využívané kyseliny sírové se zaměřují také na organické kyseliny a kyselinu dusičnou. Jako vhodnou organickou alternativu místo kyseliny sírové navrhuje Starmans a Melse kyseliny citronovou a maleinovou. Hlavní výhodou kyseliny citronové je nízké riziko nebezpečí při manipulaci a kyselina maleinová je hned druhou nejlepší variantou. Další vhodnou anorganickou náhradou je kyselina dusičná, která je farmáři preferovaná. Je to z důvodu, že nezpůsobuje tak velké okyselení půdy. Nevýhodou však zůstává riziko vzniku exploze při jejím smíchání s organickými sloučeninami. Mezi využitím amonných solí kyseliny sírové a dusičné jako hnojiv nebyly nalezeny významné rozdíly, nicméně vyšší příjem dusíku do půdy byl zaznamenán při použití kyseliny sírové. Jak již bylo zmíněno, autoři poukazují na skutečnost, že dusičnan amonný dosahuje vyšších hodnot pH než síran amonný, a proto nezpůsobuje tak významnou acidifikaci půdy.

V práci Costamagna a kol. [32]. se zabývali kompletním inženýrským návrhem stripování čpavku za současné produkce síranu amonného. Navržená technologie se skládala ze stripovacího reaktoru čpavku, Venturiho pračky a reaktivní absorpční kolony. Dále navrhli analytickou rovnici pro simulaci desorpce amoniaku a prostudovali problémy s korozí ve skladovací nádrži. Návrh rovnice desorpce amoniaku byl proveden podle technologie filmové odparky (TFE), ve kterém je vysoký stupeň promísení mezi plynnou fází a odpadní kapalnou fází. Autoři museli zavést mnohá zjednodušení, jako byl např. předpoklad ideální směsi amoniaku a vody a dospěli k finální rovnici, popisující stupeň desorpce amoniaku:

$$D_{\text{des}} = \frac{y_{\text{out}} - y_{\text{in}}}{\frac{S}{B} [\text{N-NH}_4]_{\text{in}}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

kde y je molární zlomek amoniaku na vstupu, resp. výstupu desorpčního plynu, S je průtok kapaliny, B je průtok bioplynu, jako stripovacího plynu a $[\text{N-NH}_4]_{\text{in}}$ je koncentrace amoniakálního dusíku na vstupu do stripovacího reaktoru. Experimenty byly prováděny dvěma způsoby. První zahrnoval úpravu pH na hodnotu 10 a druhý probíhal bez úpravy pH digestátu, tudíž jeho tendence k přestupu do plynné fáze byla nižší. Výsledky po vyhodnocení poté porovnávali s teoretickým modelem a literaturou. Zjistili, že výsledky z experimentálního měření souhlasí s literaturou a s hodnotami vypočtenými z navržené rovnice.

Experimentálnímu prostudování stripování amoniaku z čerstvého digestátu se věnovali ve své práci pan Serna-Maza a kol. [33]. Zde využili digestát vzniklý anaerobní fermentací potravinářských odpadů a stejně jako v předchozí kapitole byl bioplyn použit jako stripovací činidlo. Stripování probíhalo v koloně o délce 56 cm a průřezu 10 cm. Přesná teplota v koloně byla udržována pomocí pláště s cirkulující horkou vodou a termostatem. Stripovací plyn se skládal z 65 % CH_4 a 35 % CO_2 a po průchodu stripovací kolonou byl veden zpět do spodní části kolony, kde se nacházel systém pro zachycení amoniaku. Ten se skládal z lapače kondenzátu, nádoby s deionizovanou vodou, která navazovala na nádobu s roztokem kyseliny sírové a celý systém byl zakončen druhou nádobou s deionizovanou vodou. Při provádění experimentů autoři zkoumali vliv pH a různých teplot na účinnost stripování amoniaku. Při testování vlivu pH výsledky měření ukázaly, že při zvýšení pH digestátu je proces stripování účinnější a hodnota pH vlivem desorpce amoniaku klesne o větší hodnotu, než je tomu v případě bez úpravy pH. Zároveň při porovnávání třech teplot (35 °C, 55 °C, 70 °C) je z výsledků patrné, že při teplotě 35 °C, bez ohledu na úpravu pH bylo celkové množství odstraněného amoniakálního dusíku velmi malé. Nejvyššího procenta odstranění dosáhli v experimentech s teplotou 55 °C a 70 °C se současnou úpravou pH na hodnotu 10. V tomto případě dosáhli až 92% účinnosti odstranění, nicméně rozdílná byla doba, po kterou experimenty probíhaly. Při teplotě 55 °C byl pro dosažení 90% účinnosti potřebný čas v řádech stovek hodin, ale při zvýšení teploty digestátu na hodnotu 70 °C se čas nutný pro dosažení této účinnosti snížil na 40–60 h. Stripování amoniaku v tomto případě bylo nejúčinnější při 70 °C a pH 10, přičemž autoři dále poukazují na skutečnost, že při těchto podmínkách je efektivita odstranění amoniaku podpořena hydrolýzou organických dusíkatých sloučenin.

Práce Rivery a kol. [34] pojednává o desorpci amoniaku za použití plošné membránové separace a roztoku kyseliny sírové. V experimentech porovnávali materiál membrány, rychlosti průtoku (0,007; 0,015; 0,030 a 0,046 m^3/h) a pH (7,6; 8,9; 10 a 11) digestátu. Mimo jiné zkoušeli také vliv koncentrace kyseliny sírové na druhé straně membrány. Experimentální zařízení bylo sestaveno tak, aby byly obě kapaliny (digestát i roztok kyseliny) cirkulovaly a docházelo k jejich kontaktu skrze póry membrány při teplotě 35 °C. Jako materiály membrán využili polytetrafluorethylen (PTFE) a polyvinylidenfluorid (PVDF) o různých velikostech pórů. Při prvotních zkouškách zjistili, že účinnost separace amoniaku na membráně z PTFE výrazně převyšuje účinnost dosaženou při použití PVDF, přičemž mezi membránami ze stejného materiálu, které se lišily velikostí pórů, nebyl v účinnosti odstranění amoniaku významný rozdíl. Při další práci byl prostudován vliv pH a bylo potvrzeno,

že se zvýšením pH se zvýší také účinnost separace, jelikož vzroste také koncentrace plynného amoniaku podle distribučního diagramu. Důležité je ale zmínit, že podle autorů má zvyšování pH význam pouze do hodnoty 10. Dalším experimentálním měřením byla zjištěna přímá úměra mezi účinností separace amoniaku a koncentrací kyseliny. A jako poslední sada experimentů byly porovnávány průtoky digestátu na membráně z PTFE o velikosti pórů 0,22 μm . Pro tyto účely využili modelový roztok digestátu a reálně vyprodukovaný digestát, aby prozkoumali problematiku tzv. membránového foulingu (zanášení membrán částicemi). Zajímavým zjištěním bylo, že při zvýšení průtoku digestátu se také zvýšila rychlost separace amoniaku, což autoři přisuzují sníženému odporu proti přenosu hmoty. Samozřejmě při použití reálného digestátu docházelo vlivem foulingu ke snižování účinnosti separace v průběhu experimentu. V kombinaci nejvýhodnějších podmínek bylo dosaženo účinnosti separace 84,6 % za dobu 210 minut.

Na podobné téma se zaměřili také pan Riaño a kol. [35], kteří pracovali na evropském projektu zachycování amoniaku na plyn propouštějících membránách z digestátu bioplynových stanic. Jako membrány zde využili membránové panely z PTFE, kdy na jedné straně membrány byl fugát a na druhé 1 M kyselina sírová. Prvním experimentem se autoři pokusili zjistit vliv obměny absorpčního roztoku kyseliny v průběhu experimentu za čerstvý, zatímco vsádka digestátu zůstala stejná celý experiment. Druhý experiment probíhal právě naopak, kdy absorpční roztok byl stále stejný a měnily se várky digestátu po dobu 50 dní. Cílem tohoto experimentu bylo zjistit maximální absorpční kapacitu roztoku kyseliny sírové pro amoniak. Při experimentech sledovali mnoho parametrů, kterými byly pH, zásaditost, množství sušiny, těkavé pevné částice, celková chemická spotřeba kyslíku, celkový rozpuštěný kyslík, celkové množství těkavých mastných kyselin, množství celkového dusíku Kjeldahlovou metodou a samozřejmě celkové množství amoniakálního dusíku. Prostřednictvím realizace prvního experimentu s přidáním 3 čerstvých absorpčních roztoků bylo dosaženo snížení celkového amoniakálního dusíku v digestátu o 69 %. Z celkového množství odstraněného amoniakálního dusíku přešlo do prvního roztoku kyseliny 57,5 %, do druhého 30,7 % a do třetího 20,7 %. Potvrdili tím tedy skutečnost, že s ubývajícím množstvím dusíku se také snižuje rychlost a účinnost transportu plynného amoniaku přes membránu, což graficky znázorňují na časových grafech. V druhém experimentu pro stanovení maximální absorpční kapacity bylo vystřídáno 5 dávek digestátu během 50 dní. Účinné odstraňování amoniaku probíhalo v prvních 4 várkách digestátu a poté v další várce došlo k opačnému procesu transportu amoniaku zpět do digestátu, v důsledku přesycení absorpčního roztoku. Autoři v diskusi popisují, že v první várce digestátu docházelo k znatelnému odstranění amoniaku v prvních 7 dnech a u ostatních várek bylo většinové množství amoniaku odstraněno ihned v den výměny. Nelze opomenout také skutečnost, že 0,15 m^3 absorpčního roztoku 1 M H_2SO_4 dokázalo pojmout $35 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ amoniakálního dusíku, což je přibližně čtrnáctinásobek množství obsaženého v surovém digestátu.

Využití membrán z dutých polymerních vláken pro odstraňování amoniaku z odpadních vod se věnovala skupina A. Hasanoğlu a kol. [36]. Prováděli experimenty jak na plošných membránách, tak na hydrofobních membránách z dutých vláken. I v tomto případě byl využit absorpční roztok kyseliny sírové za účelem regenerace $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pro pozdější využití. Autoři navrhli teoretický model transportu amoniaku, založený na Knudsenově a molekulární difúzi. Experimentální práce zahrnovala studium podmínek přestupu hmoty, jako jsou teplota a hydrodynamické vlivy. Experimentální aparatura byla sestavena tak, že roztok kyseliny byl

čerpán peristaltickým čerpadlem vnitřní stranou membrán, které byly inkorporovány v modulu s protékající odpadní vodou obsahující amoniak. Oba roztoky cirkulovaly v systému ze zásobních nádrží, čímž bylo také zajištěno promíchávání obou kapalin. Teoretický popis přestupu amoniaku přes membránu byl popsán pomocí filmové teorie difúze a koeficientů přestupu hmoty. V experimentální části dosáhli pomocí membrán z dutých vláken nejméně 98 % účinnost odstranění amoniaku a nejlepšího výsledku bylo dosaženo při experimentu, kdy se počáteční množství amoniaku snížilo z $400 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ na $2,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ za 35 minut, což odpovídá 99,38% účinnosti. Stejného výsledku bylo dosaženo i na plošných membránách, nicméně až za dobu 150 minut. Při testování vlivu teploty a rychlosti průtoku na přestup hmoty byla opět potvrzeno, že při zvyšování těchto parametrů se zvyšuje také procento odstraněného amoniaku. Studium vlivu koncentrace absorpčního roztoku kyseliny na vnitřní straně membrán ukázalo, že tímto parametrem byla rychlost transportu hmoty ovlivněna zanedbatelně. Lze tedy říct, že v tomto případě s sebou zvýšení koncentrace kyseliny nese pouze zvýšení absorpční kapacity pro amoniak. V neposlední řadě bylo provedeno porovnání experimentálních výsledků s vypočtenými hodnotami. Autoři došli k závěru, že vypočtené a neměřené hodnoty spolu korelují a to znamená, že transport může být popsán oběma difúzními mechanismy (Knudsenovou difúzí i molekulární difúzí).

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Použité chemické látky

1. Hydroxid sodný (pecky)
2. Chlorid amonný
3. Hydrogensíran draselný
4. Kyselina dusičná
5. Kyselina fosforečná
6. Dihydrogenforečnan draselný
7. Dichlorisokyanuratan sodný
8. Dihydrát citronanu trisodného
9. Nitroprussid sodný
10. Salicilan sodný

5.2 Použitá měřící zařízení

1. Spektrofotometr Hah DR 5000
2. pH sondy Yokogawa FU20 a FU24
3. Převodníky pH EXAxt 450
4. Magneticko-indukční průtokoměr Picomag DMA 20
5. Převodník tlaku Cerabar PMC11
6. Kompaktní teploměr Easytemp TMR 31
7. Univerzální grafický záznamník dat Memograph M RSG45

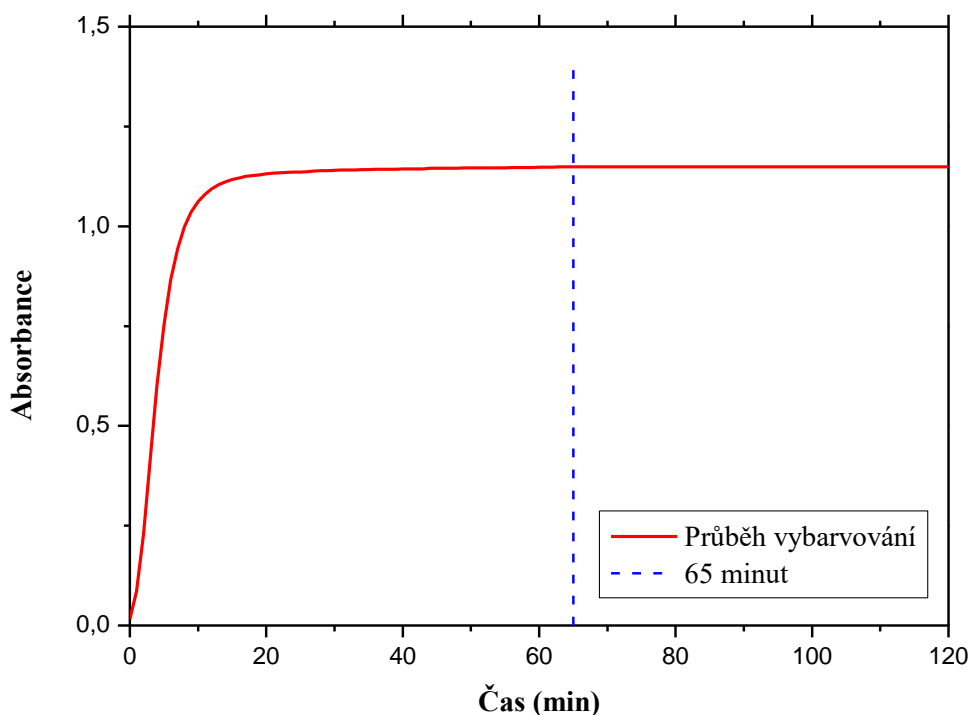
5.3 Použitá metoda stanovení amoniakálního dusíku

5.3.1 Analytická metoda

Pro stanovení amoniakálního dusíku ve absorpčním roztoku soli kyseliny byla použita modifikovaná manuální spektroskopická metoda podle ČSN ISO 7150-1. Podstatou této zkoušky je reakce amoniaku se salicylanem a chlornanovými ionty v přítomnosti nitroprussidu sodného za vzniku modro-zelené indofenolové sloučeniny. Pro stanovení je nutné převést vzorek do formy s maximálně $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ amonného dusíku, což je limitní hodnota koncentrace pro stanovení. Vybarvování poté probíhá nejméně 60 minut po přidání dvou vybarvovacích činidel do zkoušeného objemu. Jedním z činidel je roztok salicilanu sodného, dihydrátu citronanu trisodného a nitroprussidu sodného. Činidlo druhé je roztok hydroxidu sodného a dichlorisokyanuratanu sodného. Měření ukázala, že po 60 minutách vybarvování je hodnota absorbance při 757 nm stabilní po následujících 60 minut, což ukazuje obrázek 8 [37].

Postup přípravy a měření vzorku s předpokládanou koncentrací v rozmezí od 1 do $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ se sestával z několika kroků. Prvním krokem bylo tisícnásobné ředění pro dosažení správné koncentrace udávané normou. Spolu se vzorky byl připraven také roztok destilované vody s přidanými činidly pro slepý pokus. Ještě před doplněním objemu vzorku po rysku byla přidána vybarvovací činidla a následně probíhalo vybarvování zkoušeného objemu po dobu 65 minut. Po dosažení plného zbarvení vzorků byla spektrofotometrem nulovaným proti destilované vodě stanovena jejich absorbance při 757 nm. Při vyhodnocení byla po odečtení

hodnoty absorbance slepého pokusu od absorbancí vzorků vypočítána koncentrace amoniakálního dusíku z rovnice regresní přímky.



Obrázek 8 Kinetika vybarvování vzorků

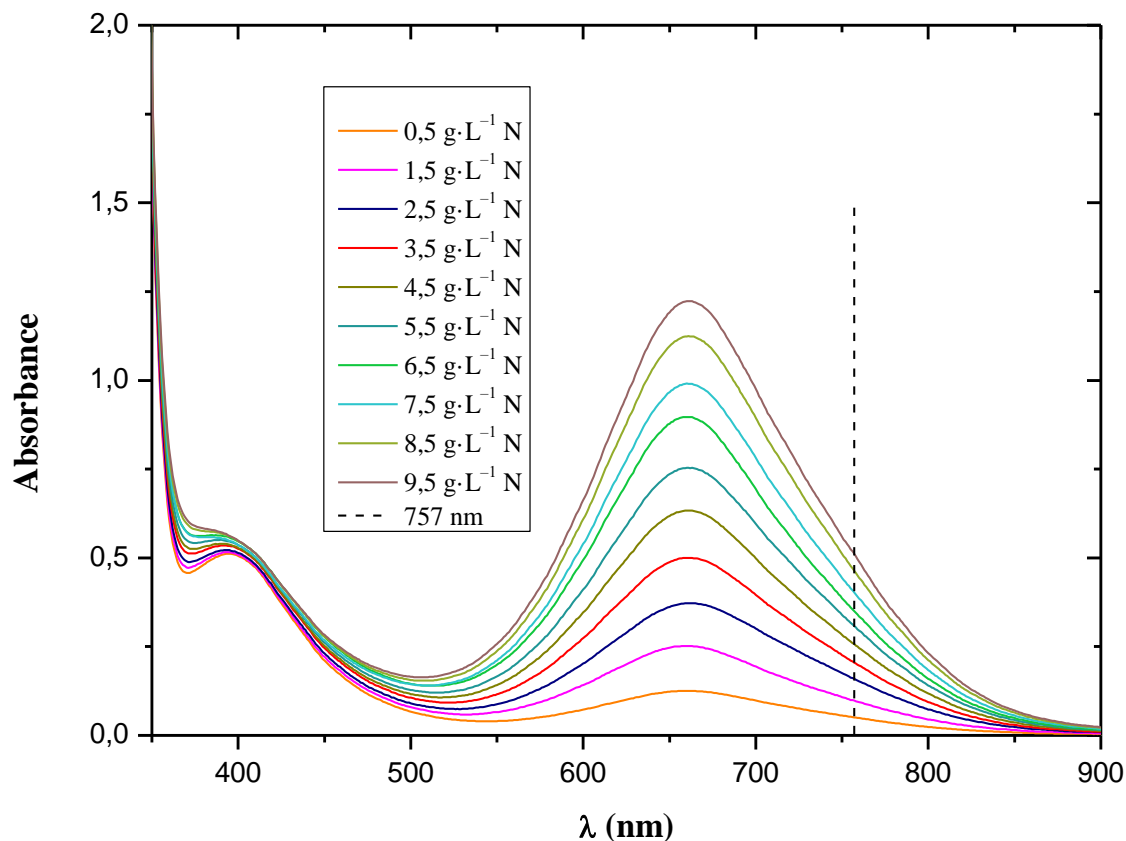
5.3.2 Kalibrace analytické metody

Postup a vyhodnocování při kalibraci byl proveden dle ČSN ISO 8466-1 a ČSN ISO 8466-2. Z chloridu amonného byly připraveny roztoky o 10 různých koncentracích umístěných ekvidistantně přes celý pracovní rozsah (od 0,5 do 9,5 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ amoniakálního dusíku). Tyto roztoky byly zpracovány stejným postupem, jako bylo popsáno zpracování neznámých vzorků. Na tomto místě je nutné podotknout, že roztoky s nejvyšší a nejnižší koncentrací byly připraveny v osmi opakováních z důvodu ověření homogenity rozptylů. Po vybarvení těchto roztoků byla změřena absorpční spektra a z nich byla vybrána vlnová délka 757 nm. Vybarvené kalibrační roztoky ukazuje obrázek 9.

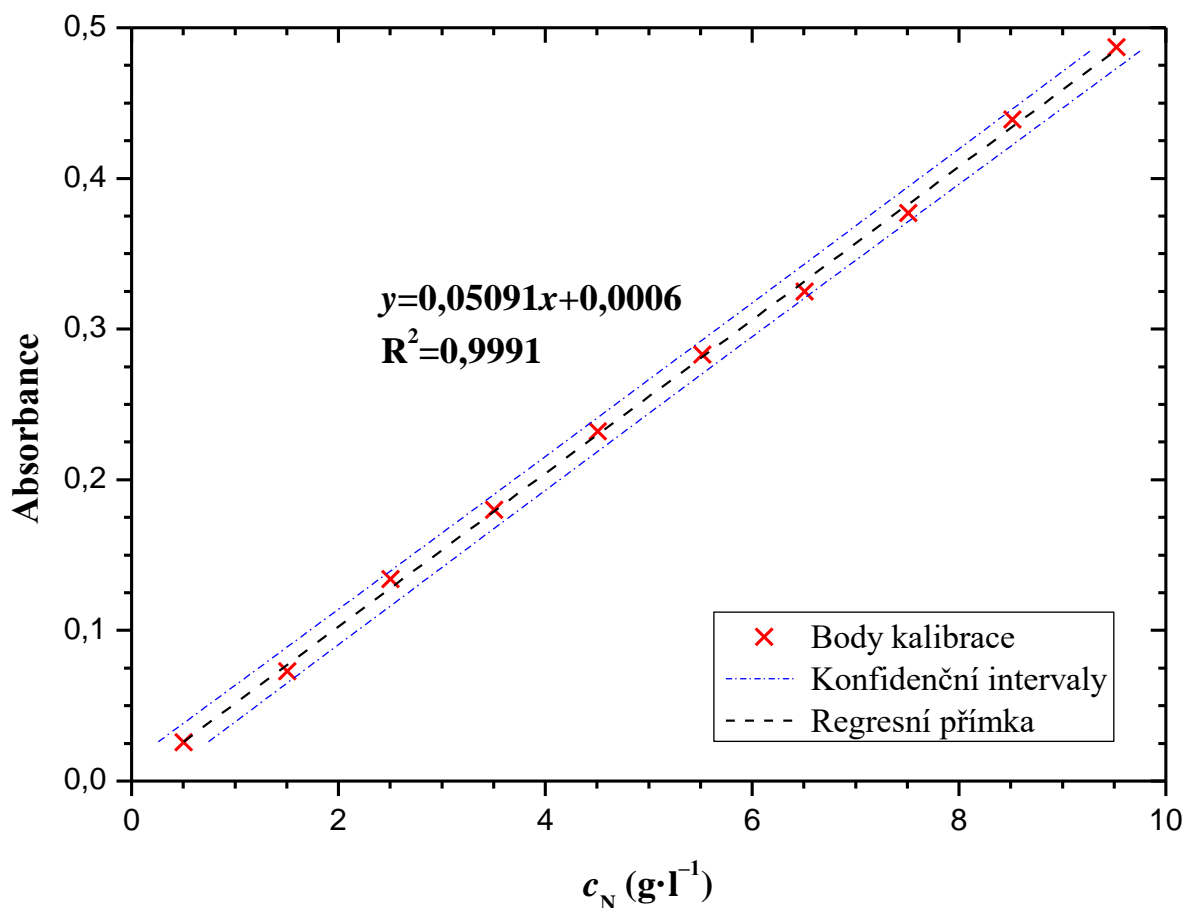


Obrázek 9 Kalibrační roztoky

Jak již bylo zmíněno, kalibrační přímka byla sestrojena z měření absorbancí kalibračních roztoků s koncentracemi odpovídajícími $0,5\text{--}9,5\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Absorpční spektra jsou graficky znázorněna na obrázku 10 a vlnová délka 757 nm byla pro vyhodnocení vybrána z důvodu snížení citlivosti metody. Statistické vyhodnocení ukázalo, že hodnoty absorbancí v maximu absorpčního pásu vykazovaly významné rozdíly v rozptylech krajních hodnot. Bylo to pravděpodobně způsobeno nestabilitou světelného paprsku stářím wolframové lampy. Zpracovanou kalibrační závislost ukazuje obrázek 11.



Obrázek 10 Absorpční spektra standardů chloridu amonného



Obrázek 11 UV-VIS lineární kalibrační funkce amoniakálního dusíku

V rámci statistického vyhodnocení byly pomocí Snedecorova F-testu testovány rozptyly v krajních hodnotách koncentrací. Po výpočtu rozptylů z naměřených absorbancí krajních hodnot koncentrací amoniakálního dusíku byla vypočtena testová hodnota PG jako 6,935. Tato hodnota byla porovnána s tabelovanou hodnotou F-rozdělení pro daný stupeň volnosti, která nabývala hodnoty 6,993. V tomto případě, kdy je testová hodnota PG nižší, než tabelovaná hodnota F-rozdělení lze říct, že rozptyl mezi krajními hodnotami není statisticky významný.

Další nedílnou součástí statistického vyhodnocení bylo testování linearity. Tento test vycházel z výpočtu reziduálních směrodatných odchylek pro lineární a nelineární kalibrační funkci. Poté byly tyto hodnoty podrobeny již zmíněnému F-testu, kdy při daných počtech stupňů volnosti nabývala tabelovaná hodnota F-rozdělení 3,726. Vzhledem k nižší testové hodnotě PG (0,061) lze předpokládat, že proložení závislosti lineární kalibrační funkcí nevede k významné statistické chybě (resp. proložení nelineární kalibrační funkcí nevede k významně lepší těsnosti).

Zákon o rozdělení chyb říká, že pro každou hodnotu x je konfidenční interval, ve kterém se nachází skutečná hodnota y . Tyto konfidenční intervaly byly vypočítány z naměřených hodnot absorbancí pomocí kvantilu t-rozdělení podle Studenta a byly vztaženy k absorbancím vypočteným z lineární kalibrační funkce. Velikost tohoto konfidenčního intervalu je ovlivněna hlavně počtem opakování na jednotlivých koncentračních hladinách, průměrem naměřených hodnot, reziduální směrodatnou odchylkou a citlivostí [38; 39].

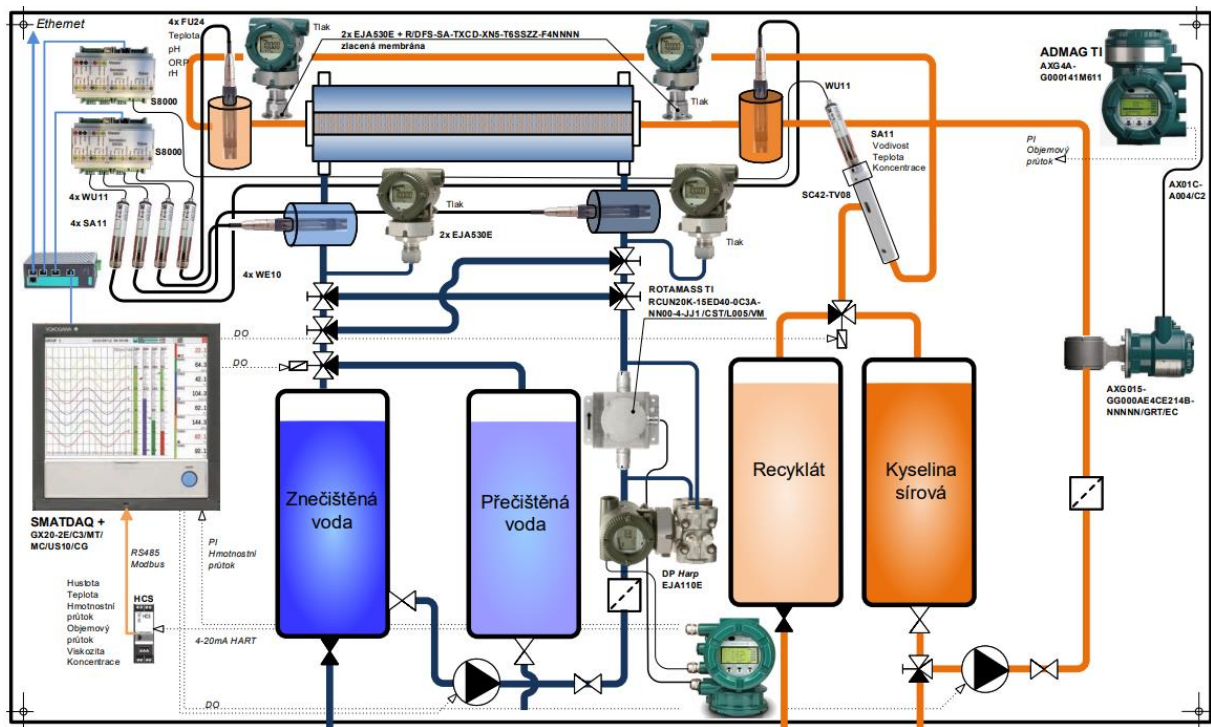
5.4 Laboratorní zařízení

5.4.1 Membránový kontaktor

Laboratorní kontaktorová stěna s membránovým modulem byla sestavena společností MVB Opava. Toto experimentální zařízení bylo opatřeno měřicími přístroji pro charakteristiku proudících tekutin (průtokoměr, barometr, pH sondy a teploměry). Proudění tekutin přes potrubí zajišťovalo vzduchové tlakové membránové a odstředivé čerpadlo s magnetickou spojkou. Membránové čerpadlo pro cirkulaci vnitřního roztoku kyseliny bylo vybráno s ohledem na skutečnost, že při provozu způsobovalo periodické pulzování vláken. To vedlo k jejich samočištění a tím pádem také ke snížení míry membránového foulingu. Oproti tomu, vnitřní okruh s proudícím fugátem byl opatřen odstředivým čerpadlem, se kterým bylo ve většině případů možné zajistit stálý průtok vzhledem k nehomogenitám, vyskytujícím se ve fugátu. Ke kontaktu kyseliny s fugátem docházelo v membránovém modulu prostřednictvím pórů polypropylenové membrány, přičemž kyselina byla tedy čerpána vnitřní částí dutých vláken (tzv. vnitřním okruhem) a vnějším okruhem podél vláken proudil fugát. Celé zařízení bylo napojeno k zapisovací dat a z důvodu rizika vzniku metanu a plynného amoniaku uzavřeno pomocí pásového závěsu se zabudovanou digestoří. Kontaktorová stěna a schéma s popisem je vyobrazeno na obrázku 12 a obrázku 13.



Obrázek 12 Kontaktorová stěna v laboratoři chemického inženýrství



Obrázek 13 Schéma kontaktorové stěny

Pro přestup amoniaku byla využita hydrofobní polypropylenová vlákna od společnosti ZENA s velikostmi pórů v rozmezí 100–200 nm. Tato vlákna jsou vyráběna extruzí s následným tzv. dloužením. Svazky vláken jsou poté tvořeny zalitím konců jednotlivých vláken do pryskyřice v tzv. pottingu. Následnou úpravou pottingů vznikají otvory vláken v pryskyřici, kterými může do vláken vstupovat tekutina. V této diplomové práci byly využity svazky sestávající se z 1380 vláken o délkách 260 a 700 mm s označením P60. Svazek a detailní záběr na potting se vstupy do jednotlivých vláken je zachycen na obrázku 14. Takto připravená vlákna jsou instalována do utěsněného modulu se vstupem a výstupem pro vnitřní fázi. Po stranách modulu je poté vstup a výstup pro vnější fázi (viz obrázek 15).



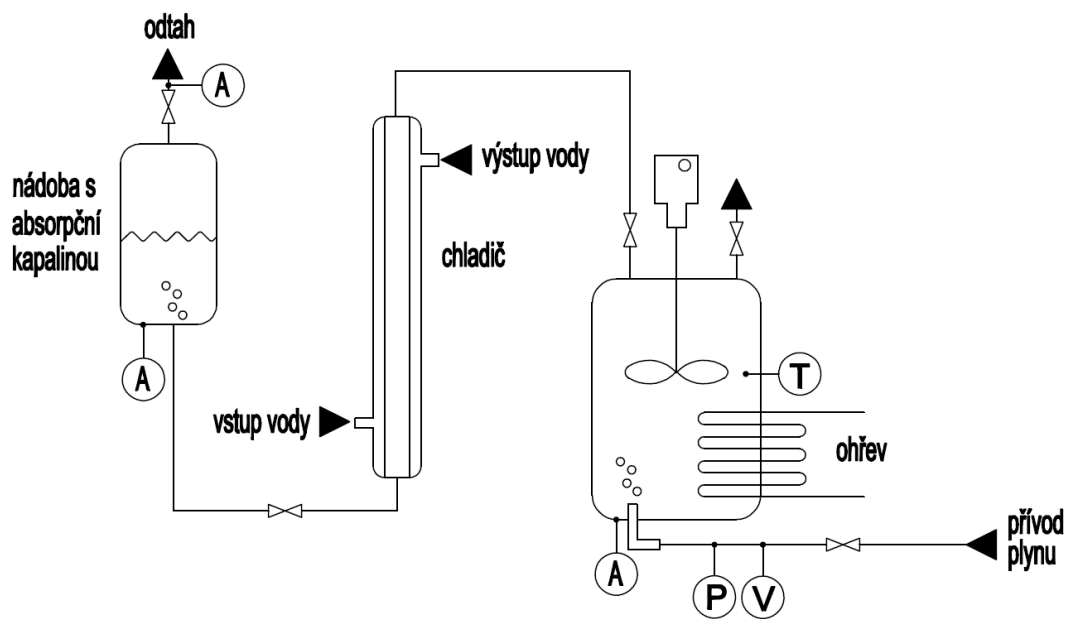
Obrázek 14 Krátký svazek vláken P60 a detailní záběr na potting



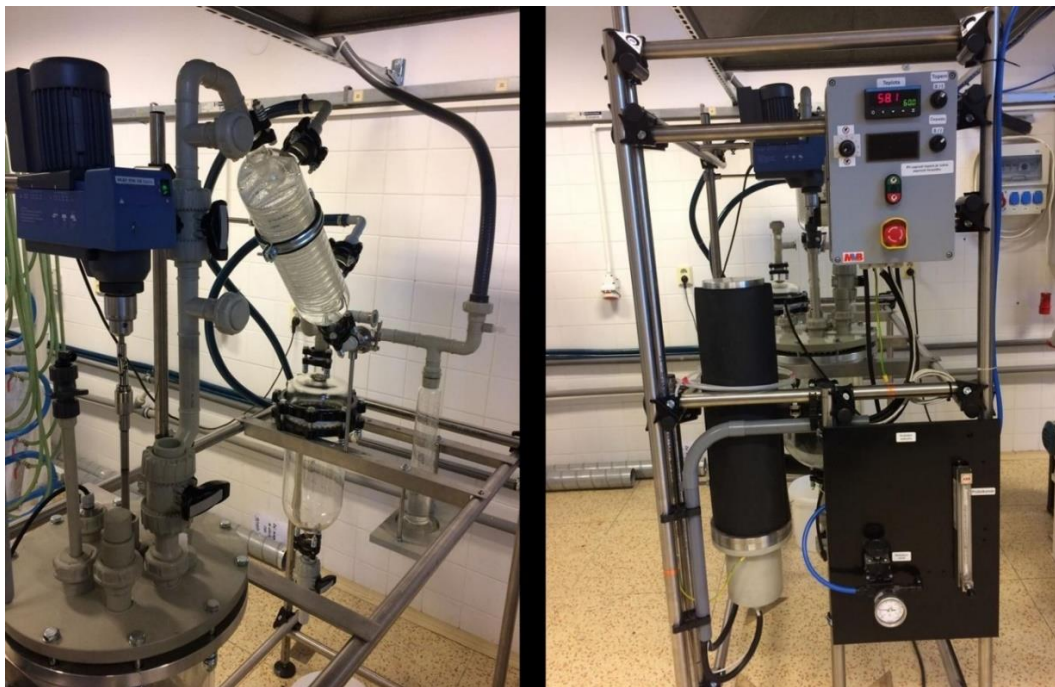
Obrázek 15 Demontovaný membránový modul

5.4.2 Stripovací zařízení

Pilotní zařízení pro desorpci amoniaku stripováním bylo stejně jako membránový kontaktor sestaveno v MVB Opava. Sestávalo se z reakčního skleněného kotlíku s pláštěm, ve kterém proudila ohřívací voda, poháněná čerpadlem. Ohřívací voda byla ohřáta v externí nádobě na vyšší teplotu a poté cirkulovala v plášti kolem reakční nádoby. Tím byl zajištěn mírný průběh ohřívání fugátu bez rizika spálení pevných částic, obsažených v této hrubé disperzi. Jakmile teplota reakční směsi v kotlíku dosáhla požadované hodnoty nastavené na termostatu, ohřívání bylo zastaveno a teplota se ustálila. Do kotlíku byl zaveden přívod stlačeného vzduchu s regulačním ventilem průtoku a maximální nastavitelnou hodnotou $30 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Kromě toho byla reakční nádoba opatřena teploměrem, výpustním ventilem a mechanickým míchadlem. První konstrukce zařízení byla navržena pro prostou destilaci bez absorpce v neutralizačním zařízení. V tomto uspořádání mohlo být ústí chladiče napojeno na odměrný válec, nebo sběrnou nádobu s vyšším objemem, kde v průběhu experimentu přibýval kondenzát. Toto uspořádání bylo ale in situ v laboratoři přestavěno tak, aby desorbovaný amoniak v proudu vytěšňovacího plynu probublával a byl zachycen v absorpčním roztoku kyseliny. Tato úprava byla provedena z důvodu vysoké koncentrace amoniaku v kondenzátu, kterou vlivem vysoké volatility amoniaku nebylo možné přesně stanovit (původní zařízení před úpravou je zachyceno na obrázku 17). Experimenty byly poté realizovány na takto upraveném zařízení. Zde vlivem zvýšené teploty a proudu vzduchu docházelo k ustavení rovnováhy podle Henryho zákona a desorbovaný amoniak s vodní parou postupoval výstupním potrubím v horní části kotlíku do spirálovitého chladiče, kde docházelo ke kondenzaci. Další součástí bylo neutralizační zařízení, sloužící k zachycení amoniaku do absorpčního roztoku kyseliny, za vzniku amonné soli. Celé zařízení bylo napojeno k digestoři pro zajištění odtahu zbylého plynu. Ovládání parametrů bylo zajištěno prostřednictvím digitálního ovládacího panelu s elektrickým rozvaděčem. Na takto sestaveném zařízení proběhly pilotní experimenty a nyní, po návrhu možných úprav, probíhá jeho optimalizace. Toto upravené zařízení, na kterém proběhlo měření je zachyceno na obrázku 18 a dále je na obrázku 16 znázorněno schéma tohoto zařízení.



Obrázek 16 Schéma stripovacího zařízení; místo pro odběr vzorku (A), teploměr (T), barometr (P), průtokoměr (V)



Obrázek 17 Stripovací zařízení před úpravou v laboratoři chemického inženýrství



Obrázek 18 Stripovací zařízení připravené pro absorpci amoniaku

5.5 Měření účinnosti desorpce amoniaku na membránovém kontaktoru

Hlavním cílem celého projektu bylo dosažení 50% účinnosti odstranění amoniakálního dusíku z fugátu. Nejdůležitější informací při měření experimentů byl tedy čas, za který bylo této účinnosti dosaženo. Měření probíhalo v režimu cirkulace obou fází (absorpčního roztoku i fugátu), kdy se kapaliny po průchodu membránovým modulem vracely zpět do zásobní nádrže, ze které byly čerpány. Zařízení bylo uzpůsobeno tak, že trasa mohla být pomocí ventilů přeorientována pouze na jeden cyklus a poté byly kapaliny prošlé modulem sbírány v připravených nádržích pro tzv. retentát (fugát zbavený amoniakem) a permeát (roztok kyseliny s absorbovaným amoniakem). Tato trasa bohužel nebyla pro experimenty využita, jelikož pomocí experimentů s modelovými roztoky bylo zjištěno, že jeden cyklus je pro získání relevantních výsledků nedostačující. Proto experimenty probíhaly s několikanásobným průchodem kapalin přes membránový modul a množství prošlého amoniaku se tímto způsobem s časem zvyšovalo.

V rámci laboratorního testování bylo provedeno mnoho experimentů za různých podmínek, které budou shrnuty a vyhodnoceny v následujících kapitolách. Je nutné podotknout, že z důvodu nehomogenity každé z várek fugátu, dodaných bioplynovou stanicí, nebylo možné dosáhnout přesných a replikovatelných výsledků. Na každý experiment byl vyhrazen celý den, při kterém před zahájením měření musely být připraveny reakční směsi (např. podle počátečního množství amoniakálního dusíku v čerstvém fugátu). Zjištění počáteční koncentrace amoniakálního dusíku ve fugátu je komplikované, a proto probíhalo v prostředí laboratoře společnosti agriKomp za použití izotachoforézy. Ještě předtím, než bylo zapnuto čerpadlo pro vnitřní okruh kyseliny, byl fugát čerpán vnějším okruhem pro zajištění dostatečné homogenity při průběhu experimentu. Jakmile fugát proudil vnějším okruhem bez známky kolísavých hodnot průtoku, byla do vnitřního okruhu vpuštěna kyselina a v tomto okamžiku byl spuštěn záznam dat. Doba měření závisela od typu experimentu, a pokud

nebylo upraveno pH ani teplota fugátu, byl čas experimentu prodloužen pro získání relevantních výsledků. V průběhu experimentu byly stanoveny časy pro odběr vzorku kyseliny, které byly vždy ochlazeny na laboratorní teplotu. Po dosažení stanoveného času, byl experiment ukončen a celé zařízení bylo pročištěno od původních reakčních směsí, aby bylo připraveno na následující měření. Poté následovala analýza vzorků, která probíhala postupem uvedeným v kapitole 5.3. Nelze také opomenout skutečnost, že přibližně 25 % ze všech experimentů muselo být předčasně ukončeno z důvodu zanesení části vnějšího okruhu (potrubí) pevnými částicemi obsaženými ve fugátu, nebo z důvodu zanesení vstupů do vláken v pottingu nečistotami. Tyto experimenty nebudou součástí vyhodnocení této diplomové práce.

Proměnné parametry, využité pro sledování účinnosti transportu amoniaku z fugátu do roztoku kyseliny byly: teplota, pH fugátu, průtoky obou fází a délka dutých vláken. První série experimentů byla provedena s úpravou pH fugátu na vyšší hodnotu. Tyto experimenty byly provedeny za účelem získání co nejefektivnějších výsledků pro prozkoumání celé kinetiky procesu. Jak již bylo zmíněno v teoretické části této diplomové práce, díky zvýšenému pH fugátu bylo dosaženo vysokého stupně desorpce amoniaku v relativně krátkém čase. Zároveň byly experimenty proměřeny vždy při různých poměrech průtoků vnitřní a vnější fáze. Následovaly experimenty za použití surového fugátu bez úpravy pH a opět bylo cílem zjistit čas, potřebný pro odstranění 50 % amoniakálního dusíku. V rámci těchto experimentů byl proveden také experiment trvající 48 hodin. Poté následovalo zkoumání vlivu teploty, kdy bylo zajištěno zahřívání fugátu pomocí topné jednotky, zavedené přes víko do kádě s fugátem. Na tomto místě je nutné podotknout, že většina experimentů nebyla ideální. Z důvodu zvýšené teploty docházelo k transportu vodní páry přes póry membrány, a tudíž nebylo dodrženo konstantního objemu v obou fázích. Poslední sada experimentů byla provedena s menší kontaktní plochou za použití krátkých svazků s délkou 260 mm. Měření s krátkými vlákny proběhla za uměle zvýšeného pH fugátu.

5.6 Měření účinnosti desorpce amoniaku procesem stripování

Stripovací zařízení bylo navrženo jako jistá alternativa pro membránový kontaktor. Měření desorpce amoniaku zde probíhalo při různých teplotách a amoniak byl jímán do různých absorpčních roztoků kyselin. Jelikož se jednalo o pilotní zařízení, bylo provedeno jen několik málo experimentů a nyní probíhají jeho úpravy v Opavě.

Pro měření bylo využito vždy 1,5 litru čerstvého fugátu proti 2 litrům roztoku kyseliny. Fugát byl přes nálevku nadávkován do reakčního kotlíku, který byl uzavřen tak, aby neunikal vznikající amoniak. Poté bylo spuštěno míchadlo a ohřívání vody v plášti kolem fugátu. Po dosažení požadované teploty fugátu byl otevřen dvoucestný ventil, ústící do chladiče a byl zajištěn přívod vzduchu zespod reakční nádoby fugátu. Tímto byl zajištěn výhodný gradient parciálního tlaku amoniaku pro jeho přestup z vodného prostředí do přiváděné plynné fáze vynášejícího plynu. Jak již bylo zmíněno, chladič byl napojen na nádobu s absorpčním roztokem, kde docházelo k probublávání a neutralizační reakci za vzniku amonné soli. Během experimentu byly odebírány vzorky absorpčního roztoku, a ty byly podrobeny analýze obdobně, jako vzorky soli kyseliny z membránového kontaktoru. Pro jímání amoniaku v neutralizačním zařízení byly využity roztoky kyseliny dusičné, kyseliny fosforečné a hydrogensíranu draselného.

6 VÝSLEDKY A DISKUSE

6.1 Výsledky měření na membránovém kontaktoru

V rámci měření zahrnujících desorpci amoniaku na membránovém kontaktoru bylo provedeno několik experimentů. Cílem těchto experimentů bylo zjistit, které parametry a jakou mírou ovlivňují účinnost odstranění amoniakálního dusíku z fugátu. Kompletní seznam experimentů na vláknech P60 s podmínkami je uveden v tabulce 2. Všechna měření proběhla s ekvivalentními objemy fugátu a absorpčního roztoku. Počáteční látkové množství absorpčního roztoku bylo stanoveno podle počáteční koncentrace amoniakálního dusíku ve fugátu (předpokládaná hodnota byla ve většině případů $7 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$). Ta byla zjištěna pomocí izotachoforézy v akreditovaných laboratořích společnosti agriKomp.

Tabulka 2 Zpracovaná data z jednotlivých experimentů

č. měření	t [min]	l_{svazek} [mm]	Absorpční roztok				Fugát				Počet cyklů fugátu
			Q [$\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$]	T [$^{\circ}\text{C}$]	$\text{pH}_{\text{poč}}$	pH_{konc}	Q [$\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$]	T [$^{\circ}\text{C}$]	$\text{pH}_{\text{poč}}$	pH_{konc}	
1.A	120	700	2	33	1,04	1,90	5	34	13,68	12,07	123
1.B	120	700	2	32	0,69	1,87	5	32	12,87	12,40	122
1.C	120	700	2	31	0,72	1,79	5	32	13,44	12,26	122
1.D	120	700	2	30	0,73	1,76	5	30	12,64	12,22	122
1.E	120	700	2	32	0,68	1,84	5	32	12,36	11,90	122
1.F	90	700	1	26	0,38	0,53	1	29	12,58	12,07	23
1.G	2520	700	2	31	5,42	0,47	5	31	9,26	7,20	2548
1.H	360	700	2	30	0,45	0,80	3	30	8,25	7,86	216
1.I	360	700	2	30	0,43	0,71	3	32	8,36	7,95	184
1.J	360	700	2	30	0,50	0,78	5	31	8,34	7,68	365
1.K	360	700	2	47	0,63	1,22	5	50	8,17	7,47	368
2.A	90	700	2	52	4,33	5,19	5	52	7,79	7,55	93
2.B	240	700	2	46	4,82	6,05	5	46	7,86	7,47	249
2.C	240	700	2	47	5,12	6,48	5	47	8,20	7,81	250
2.D	300	700	2	29	2,73	6,30	5	29	8,30	7,56	303
2.E	300	700	2	29	4,34	5,48	4	30	8,23	7,76	243
3.A	120	260	5	26	0,39	0,80	3	30	12,39	12,04	74
3.B	180	260	3	27	0,40	1,00	5	31	12,74	12,32	185
3.C	180	260	5	27	0,50	1,07	5	30	12,78	12,33	184
3.D	120	260	8	27	0,45	1,19	5	30	12,32	11,07	121
3.E	140	260	4	26	0,44	0,78	3	29	12,42	11,73	87

První sada experimentů s označením 1.A až 1.K proběhla za použití dlouhých vláken P60 a absorpčního roztoku hydrogensíranu draselného. Proměnné parametry, sledované při těchto experimentech byly: teplota, poměry průtoků vnitřní a vnější fáze a pH fugátu. Důležité je také zmínit, že požadavkem bioplynové stanice bylo také otestování průběhů experimentů s upravenou počáteční koncentrací amoniakálního dusíku na $7 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. K dosažení této vysoké koncentrace ve fugátu může dojít při použití nestandardních vstupních surovin pro výrobu bioplynu a fermentačních zbytků. Zároveň byly provedeny experimenty s úpravou pH fugátu na vyšší hodnotu, při kterých docházelo k intenzivnímu přestupu amoniaku do absorpčního

roztoku. Tyto experimenty napomohly k prostudování kinetiky celého procesu. Součástí byl také 42hodinový experiment, cílem kterého bylo dosáhnout maximální účinnosti odstranění amoniaku z fugátu. Výsledky těchto experimentů a časy dosažení 50% účinnosti odstranění jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3 Výsledky první sady experimentů s dlouhými vlákny P60 a KHSO₄ (červeně = nedosaženo)

č. měření	N _{poč} [g ⁻¹]	50% [min]	Výsledky											
			t [min]	5	10	15	30	45	60	75	90	105	120	
1.A	7	5,9	c [g ⁻¹]	3,5 ± 0,2	4,5 ± 0,2	5,4 ± 0,2	6,2 ± 0,2	6,3 ± 0,2	6,3 ± 0,2	6,4 ± 0,2	6,5 ± 0,2	6,5 ± 0,2	6,5 ± 0,2	
			účinnost [%]	50 ± 3	65 ± 3	77 ± 3	90 ± 3	90 ± 3	91 ± 3	91 ± 3	93 ± 3	93 ± 3	93 ± 3	93 ± 3
			t [min]	5	10	15	30	45	60	75	90	105	120	
1.B	7	8,1	c [g ⁻¹]	2,6 ± 0,2	3,8 ± 0,2	4,8 ± 0,2	5,8 ± 0,2	6,0 ± 0,2	5,9 ± 0,2	6,0 ± 0,2	6,0 ± 0,2	6,1 ± 0,2	6,0 ± 0,2	
			účinnost [%]	38 ± 3	55 ± 3	68 ± 3	83 ± 3	86 ± 3	85 ± 3	86 ± 3	86 ± 3	87 ± 3	86 ± 3	
			t [min]	5	10	15	30	45	60	75	90	105	120	
1.C	7	7,2	c [g ⁻¹]	3,1 ± 0,2	4,1 ± 0,2	4,8 ± 0,2	5,6 ± 0,2	5,7 ± 0,2	5,9 ± 0,2	5,9 ± 0,2	5,9 ± 0,2	5,8 ± 0,2	6,2 ± 0,2	
			účinnost [%]	44 ± 3	59 ± 3	68 ± 3	80 ± 3	81 ± 3	84 ± 3	85 ± 3	84 ± 3	83 ± 3	89 ± 3	
			t [min]	5	10	15	30	45	60	75	90	105	120	
1.D	7	7,0	c [g ⁻¹]	3,2 ± 0,2	4,0 ± 0,2	4,8 ± 0,2	5,5 ± 0,2	5,7 ± 0,2	5,6 ± 0,2	5,8 ± 0,2	6,0 ± 0,2	5,7 ± 0,2	6,0 ± 0,2	
			účinnost [%]	46 ± 3	58 ± 3	68 ± 3	79 ± 3	81 ± 3	79 ± 3	82 ± 3	86 ± 3	82 ± 3	85 ± 3	
			t [min]	5	10	15	30	45	60	75	90	105	120	
1.E	7	7,9	c [g ⁻¹]	2,7 ± 0,2	3,9 ± 0,2	4,8 ± 0,2	5,8 ± 0,2	5,9 ± 0,2	6,0 ± 0,2	6,1 ± 0,2	6,0 ± 0,2	6,0 ± 0,2	6,2 ± 0,2	
			účinnost [%]	39 ± 3	56 ± 3	69 ± 3	83 ± 3	84 ± 3	86 ± 3	88 ± 3	86 ± 3	86 ± 3	89 ± 3	
			t [min]	5	10	15	30	45	60	75	90	105	120	
1.F	7	117	c [g ⁻¹]	0,5 ± 0,2	0,8 ± 0,2	1,0 ± 0,2	1,3 ± 0,2	1,8 ± 0,2	2,4 ± 0,2	2,8 ± 0,2	3,2 ± 0,2			
			účinnost [%]	8 ± 3	11 ± 3	15 ± 3	19 ± 3	26 ± 3	34 ± 3	40 ± 3	46 ± 3			
			t [min]	60	360	720	1080	1440	1800	2160	2520			
1.G	7	111	c [g ⁻¹]	2,7 ± 0,2	4,4 ± 0,2	5,3 ± 0,2	5,7 ± 0,2	5,8 ± 0,2	5,8 ± 0,2	5,8 ± 0,2	5,8 ± 0,2	5,8 ± 0,2		
			účinnost [%]	39 ± 3	63 ± 3	75 ± 3	81 ± 3	83 ± 3	83 ± 3	83 ± 3	83 ± 3			
			t [min]	60	120	180	360							
1.H	4,16	415	c [g ⁻¹]	0,9 ± 0,2	1,2 ± 0,2	1,5 ± 0,2	2,1 ± 0,2							
			účinnost [%]	21 ± 6	29 ± 6	35 ± 6	50 ± 6							
			t [min]	60	120	180	360							
1.I	5,07	423	c [g ⁻¹]	0,9 ± 0,2	1,2 ± 0,2	1,5 ± 0,2	2,1 ± 0,2							
			účinnost [%]	21 ± 5	29 ± 5	35 ± 5	50 ± 5							
			t [min]	60	120	180	360							
1.J	5,07	X	c [g ⁻¹]	1,1 ± 0,2	1,2 ± 0,2	1,6 ± 0,2	2,3 ± 0,2							
			účinnost [%]	21 ± 5	24 ± 5	32 ± 5	45 ± 5							
			t [min]	60	120	180	360							
1.K	5,07	113	c [g ⁻¹]	0,6 ± 0,2	1,1 ± 0,2	1,3 ± 0,2	1,6 ± 0,2	2,6 ± 0,2	3,2 ± 0,2	3,3 ± 0,2				
			účinnost [%]	12 ± 5	22 ± 5	26 ± 5	33 ± 5	52 ± 4	62 ± 4	66 ± 4				
			t [min]	15	30	45	60	120	180	360				

Z výsledků první série experimentů je patrné, že při posunutí distribuční rovnováhy, zvýšením pH fugátu, bylo dosaženo nejvyšší účinnosti již za dobu 90 minut. V tomto případě nastala 50% účinnost v čase 5,9 minut. Při stejných podmínkách a sníženém průtoku obou fází na stejnou hodnotu nebylo po 90 minutách dosaženo účinnosti 50 %. Prodloužením doby kontaktu obou fází by požadované účinnosti bylo dosaženo, nicméně z průběhu experimentu je zřejmé, že snížením rychlosti průtoku je také zpomalen proces desorpce. Dále následoval experiment trvající 42 hodin s ideálními rychlostmi průtoku. Bylo dosaženo maximální účinnosti $83 \pm 3 \%$ po přibližně 24 hodinách a poté systém dosáhl rovnováhy. 50% účinnost byla zjištěna při 111,3 minutě. Velmi důležité byly také experimenty s označením 1.H až 1.K, při kterých nebyly provedeny žádné úpravy pro podpoření desorpce amoniaku. Bylo zachováno původní pH fugátu i koncentrace amoniakálního dusíku. Zde bylo 50% účinnosti dosaženo za delší dobu, než tomu bylo v případech s úpravami fugátu. Lze tedy tvrdit, že transport amoniaku přes póry membrány probíhá i s použitím surového fugátu. Posledním experimentem z této série byl pozorován vliv teploty na účinnost desorpce amoniaku a zvýšením teploty obou fází na $50 \text{ }^\circ\text{C}$ se účinnost navýšila o přibližně 16 %.

V druhé sadě experimentů byl využit absorpční roztok dihydrogenfosforečnanu draselného. Měření probíhala s úpravou teploty surového fugátu i absorpčního roztoku. Další měření proběhla bez úprav. Bylo zjištěno, že využití KH_2PO_4 s sebou přináší vyšší účinnost a rychlost odstranění amoniakálního dusíku z fugátu (viz tabulka 4). Experimenty s vyšší teplotou vykazovaly 100% účinnost odstranění po 240 minutách. 50% účinnost se poté pohybovala mezi 48–59 minutami od spuštění experimentu. V následujících experimentech bez žádných provedených úprav (2.D a 2.E) bylo také dosaženo lepších výsledků než při použití absorpčního roztoku KHSO_4 . Přičemž v průběhu experimentu 2.E došlo v čase 60 minut k nasátí vláken do výstupního potrubí membránového modulu a měření tedy neproběhlo za ideálních podmínek. Nicméně i přes tuto komplikaci bylo dosaženo požadované účinnosti.

Tabulka 4 Výsledky druhé sady experimentů s dlouhými vlákny P60 a KH_2PO_4

č. měření	$N_{\text{poč}}$ [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	50% [min]	Výsledky										
			t [min]	15	30	45	60	75	90				
2.A	3,099	48	c [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	$0,7 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$				
			účinnost [%]	22 ± 8	35 ± 8	46 ± 8	58 ± 7	64 ± 7	72 ± 7				
			t [min]	30	60	90	120	150	180	210	240		
2.B	2,874	57	c [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	$0,9 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,2$		
			účinnost [%]	31 ± 8	54 ± 8	68 ± 8	77 ± 8	82 ± 8	87 ± 8	96 ± 8	100 ± 8		
			t [min]	30	60	90	120	150	180	210	240		
2.C	2,874	60	c [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	$0,9 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,2$		
			účinnost [%]	31 ± 8	51 ± 8	68 ± 8	75 ± 8	84 ± 8	89 ± 8	96 ± 8	100 ± 8		
			t [min]	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
2.D	3,721	181	c [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	$0,5 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,2$
			účinnost [%]	14 ± 6	23 ± 6	32 ± 6	32 ± 6	42 ± 6	49 ± 6	58 ± 6	59 ± 6	65 ± 6	69 ± 6
			t [min]	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
2.E	3,721	285	c [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	$0,3 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,2$
			účinnost [%]	7 ± 7	12 ± 7	17 ± 6	22 ± 6	26 ± 6	32 ± 6	35 ± 6	38 ± 6	46 ± 6	53 ± 6
			t [min]	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300

Třetí a poslední série měření proběhla na krátkých svazcích vláken P60 s délkou 260 mm (experimenty 3.A až 3.E). Tímto byla zmenšena směnná plocha pro přestup hmoty. Byla zde také upravena koncentrace amoniakálního dusíku a pH fugátu tak, aby tyto experimenty mohly být porovnány s experimenty 1.A až 1.F. Bylo potvrzeno, že zmenšením kontaktní plochy mezi fázemi je také snížena účinnost a rychlost desorpce amoniaku. S ohledem na výsledky měření s kratšími vlákny (viz tabulka 5) lze tvrdit, že pro desorpci amoniaku je ekonomicky i časově nejvýhodnější využití co největší délky dutých vláken pro zajištění maximální mezifázové kontaktní plochy, ovšem za cenu vyšších tlakových ztrát.

Tabulka 5 Výsledky třetí sady experimentů s krátkými vlákny P60 a KHSO_4 (červeně = nedosaženo)

č. měření	$N_{\text{poč}}$ [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	50% [min]	Výsledky							
			t [min]	20	40	60	80	100	120	
3.A	7	X	c [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	$1,0 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,2$	
			účinnost [%]	14 ± 4	17 ± 3	24 ± 3	28 ± 3	33 ± 3	38 ± 3	
3.B	7	156	t [min]	30	60	90	120	150	180	
			c [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	$0,8 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,2$	
3.C	7	166	účinnost [%]	12 ± 4	22 ± 3	30 ± 3	39 ± 3	46 ± 3	59 ± 3	
			t [min]	30	60	90	120	150	180	
3.D	7	119	c [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	$0,8 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,2$	
			účinnost [%]	11 ± 4	22 ± 3	29 ± 3	40 ± 3	47 ± 3	53 ± 3	
3.E	7	X	t [min]	20	40	60	80	100	120	
			c [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	$1,1 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,2$	
3.E	7	X	účinnost [%]	16 ± 4	19 ± 3	30 ± 3	41 ± 3	46 ± 3	49 ± 3	
			t [min]	20	40	60	80	100	120	140
3.E	7	X	c [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	$0,5 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$
			účinnost [%]	8 ± 3	12 ± 3	12 ± 3	17 ± 3	18 ± 3	20 ± 3	25 ± 3

Z naměřených výsledků v této diplomové práci vyplývá, že pro účely odstraňování amoniakálního dusíku pomocí dutých membrán je nejvýhodnější využít kombinaci úpravy pH a teploty fugátu. Bylo by možné využít pouze teplo vyprodukované činností bioplynové stanice pro ohřátí fugátu na maximální teplotu, nicméně po zvýšení teploty dochází ve fugátu k reaktivaci procesu amonifikace, za který jsou zodpovědné bakterie. Těmto bakteriím se nedaří v prostředí s vyšší alkalitou, a proto je zvýšení pH výhodné i v tomto ohledu. Vyšší účinnost přináší také použití dihydrogenfosforečnanu draselného a je důležité zajištění maximální kontaktní plochy mezi fugátem a absorpčním médiem. Při dodržení těchto podmínek je dosaženo maximální účinnosti a rychlosti desorpce, což bude v provozu bioplynové stanice zásadním předpokladem.

6.2 Kinetika prostupu hmoty přes membránu

Kinetický model pro popis prostupu hmoty přes póry membrány byl odvozen podle filmové teorie difúze. Při odvození si lze všimnout podobnosti mezi rovnicí prostupu hmoty (vycházející z prvního Fickova zákona) a kinetickou rovnicí pro reakci prvního řádu. Rychlostní konstanta je v tomto modelu nahrazena souhrnným koeficientem prostupu hmoty K_{celk} a zahrnuje v sobě mnoho parametrů systému (zejména objem kapaliny a kontaktní

mezifázovou plochu). Kombinace prvního Fickova zákona a filmové teorie difúze poté tedy vede k diferenciální rovnici ve tvaru:

$$\frac{dc}{dt} = K_{\text{celk}} \cdot (c_s - c_N) \quad (6.1)$$

kde c_s je koncentrace při dosažení pseudo-rovnováhy v dostatečně dlouhém čase (resp. saturační pseudo-rovnovážná koncentrace amoniakálního dusíku v absorpčním roztoku), c_N je koncentrace amoniakálního dusíku v absorpčním roztoku v čase t .

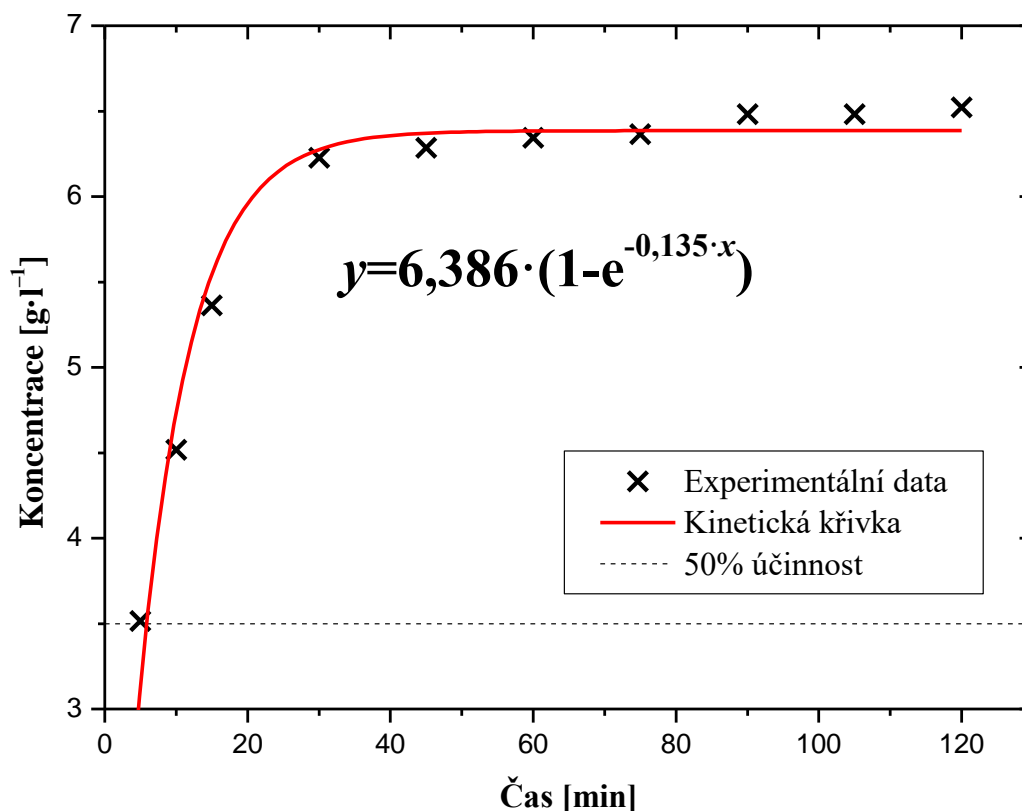
Integrací a řešením rovnice (6.1) v určitých mezích dojdeme k integrálnímu tvaru rychlostní rovnice prostupu hmoty:

$$c_N = c_s - c_s^0 \cdot e^{-K_{\text{celk}} \cdot t} + c_N^0 \cdot e^{-K_{\text{celk}} \cdot t} \quad (6.2)$$

kdy saturační koncentrace amoniakálního dusíku v absorpčním roztoku je za daných experimentálních podmínek konstantní (tzn. $c_s = c_s^0$) a $c_N^0 = 0$. Po úpravě můžeme koncentraci amoniakálního dusíku v absorpčním roztoku v čase t vyjádřit jako:

$$c_N = c_s \cdot (1 - e^{-K_{\text{celk}} \cdot t}) \quad (6.3)$$

kde c_s a K_{celk} jsou parametry rovnice, jejichž hodnota byla stanovena pomocí funkce řešitel v programu MS Excel. Hodnoty parametrů byly poté také potvrzeny při tvorbě grafu a proložení kinetických dat matematickou funkcí dle rovnice (6.3) v programu OriginLab. Příklad experimentálních dat, proložených uvedeným kinetickým modelem je uveden na obrázku 19.



Obrázek 19 Kinetická data experimentu 1.A s nelineárním kinetickým modelem

Grafická znázornění dalších experimentů s kinetickými křivkami jsou uvedeny v příloze.

Tabulka 6 Zjištěné hodnoty parametrů kinetické rovnice

Č. měření	c_s	K_{celk}
1.A	6,39	0,13527
1.B	6,03	0,10688
1.C	5,85	0,12740
1.D	5,73	0,13520
1.E	6,05	0,10982
1.F	4,43	0,01334
1.G	5,58	0,00887
1.H	2,22	0,00667
1.I	6,62	0,00114
1.J	2,44	0,00678
1.K	3,46	0,01168
2.A	2,87	0,01605
2.B	2,98	0,01153
2.C	3,06	0,01070
2.D	3,84	0,00366
2.E	x	x
3.A	3,47	0,01136
3.B	19,92	0,00124
3.C	7,77	0,00360
3.D	5,58	0,00829
3.E	2,07	0,01059

Ze zjištěných parametrů kinetické rovnice v tabulce 6 bylo potvrzeno, že koeficient prostupu hmoty je nejvyšší (resp. nejnižší odpor proti přestupu hmoty) v případě, kdy byla desorpce amoniaku podpořena zvýšením pH fugátu, což je v souladu s předpokladem platnosti distribučního diagramu amoniaku ve vodných roztocích (viz obrázek 3). V případě použití KH_2PO_4 byly hodnoty koeficientu přestupu hmoty také přijatelné. Jelikož při těchto experimentech nebyly provedeny žádné úpravy fugátu, jedná se o nejideálnější zkoušené podmínky. Zároveň byla zjištěna nízká hodnota koeficientu přestupu hmoty při použití krátkých vláken. Toto bylo způsobeno menší směnnou mezifázovou plochou. Hodnota druhého parametru rovnice c_s říká, jaké maximální koncentrace amoniakálního dusíku v absorpčním roztoku by bylo dosaženo v rovnováze podle kinetického modelu. Díky této hodnotě lze předpovídat, zda by bylo dosaženo určité účinnosti i po předčasném ukončení experimentu.

6.3 Výsledky měření stripování

Na stripovacím zařízení bylo provedeno přesně 20 experimentů, nicméně použitelné výsledky byly získány pouze z 5 měření. Nezdařilé experimenty byly z důvodu špatné teploty, kdy vznikaly potíže při udržení teploty na stabilní hodnotě. Výkyvy teplot byly markantní, a proto nebylo možné experimenty vyhodnotit. Ale i přes tuto nepřízeň, úspěšné experimenty postačily pro pochopení procesů probíhajících uvnitř fugátu a absorbentu v průběhu procesu stripování. Nejstabilněji probíhala měření při 60 °C a jedno úspěšné měření při 45 °C.

Tabulka 7 Výsledky experimentů na upraveném stripovacím zařízení

Měření č.	Teplota [°C]	Absorbent	Fugát		Absorpční roztok	
			m_N (0 min) [g]	m_N (30 min) [g]	m_N (30 min) [g]	Potenciální účinnost [%]
1	60	H ₃ PO ₄	4,595	2,509	3,481	75,77
2	60	H ₃ PO ₄	4,595	3,518	3,729	81,17
3	60	H ₃ PO ₄	4,595	2,225	2,941	64,02
4	60	HNO ₃	3,723	3,447	3,018	81,07
5	45	HNO ₃	5,337	4,604	1,322	24,78

Z rovnice kalibrační přímky stanovené metodou molekulové absorpční spektrometrie byly získány koncentrace amoniakálního dusíku v roztocích kyselin a z těchto koncentrací bylo vypočteno jeho množství v gramech, vztaženo na celkový objem. Spolu se vzorky kyselin byly odebírány také vzorky fugátu. Z těchto vzorků bylo provedeno stanovení počátečního a koncového množství celkového dusíku pomocí izotachofórey v laboratořích společnosti agriKomp. Z výsledků uvedených v tabulce 7 vyplývá, že pro dosažení 50% účinnosti odstranění původního množství amoniakálního dusíku z fugátu při 60 °C byla dostačující doba 30 minut. Při teplotě 45 °C nebylo dosaženo požadované účinnosti, nicméně lze tvrdit, že prodloužením doby experimentu by se účinnost dále zvyšovala. Mimo jiné nebyla z pilotních experimentů dokázána výhodnost žádné z použitých kyselin.

V souvislosti s naměřenými daty bylo zjištěno, že úbytek množství amoniakálního dusíku ve fugátu se nepřibližuje zjištěnému absorbovanému množství amoniakálního dusíku v kyselině. Po prostudování této nejasnosti bylo zjištěno, že vyšší koncentrace amoniakálního dusíku ve fugátu by mohly být zapříčiněny množstvím dusíkatých organických látek. Z důvodu vyšší teploty poté dochází k aktivaci procesu amonifikace, za který jsou zodpovědné chemotrofní houby a prokaryota přítomné ve fugátu. Při tomto procesu jsou právě organické dusíkaté látky mineralizovány na amoniak [40]. Vzorky fugátu, odebrané během experimentu nebyly analyzovány ihned, nýbrž nejméně o 2–3 dny později (z logistických důvodů). Tato doba stačí pro vytvoření dalšího množství amoniaku ve vzorcích fugátu podrobených zvýšené teplotě. Při experimentu s teplotou 45 °C byl pravděpodobně v důsledku nižší teploty tento příbytek množství amoniaku minimalizován. Pro pochopení vzniku amoniaku ve fugátu je však nutné hlubší mikrobiologické prostudování této problematiky. Pro následující měření tedy bude důležité navržení způsobu sterilizace fugátu před měřením tak, aby nedocházelo k amonifikaci. Jednou z možností omezení procesu amonifikace se jeví zvýšení pH fugátu zásadou, což by zároveň vedlo k efektivnějšímu vytěsnění amoniaku. Tato problematika ale bude předmětem dalších experimentů na optimalizovaném zařízení v následujících několika měsících.

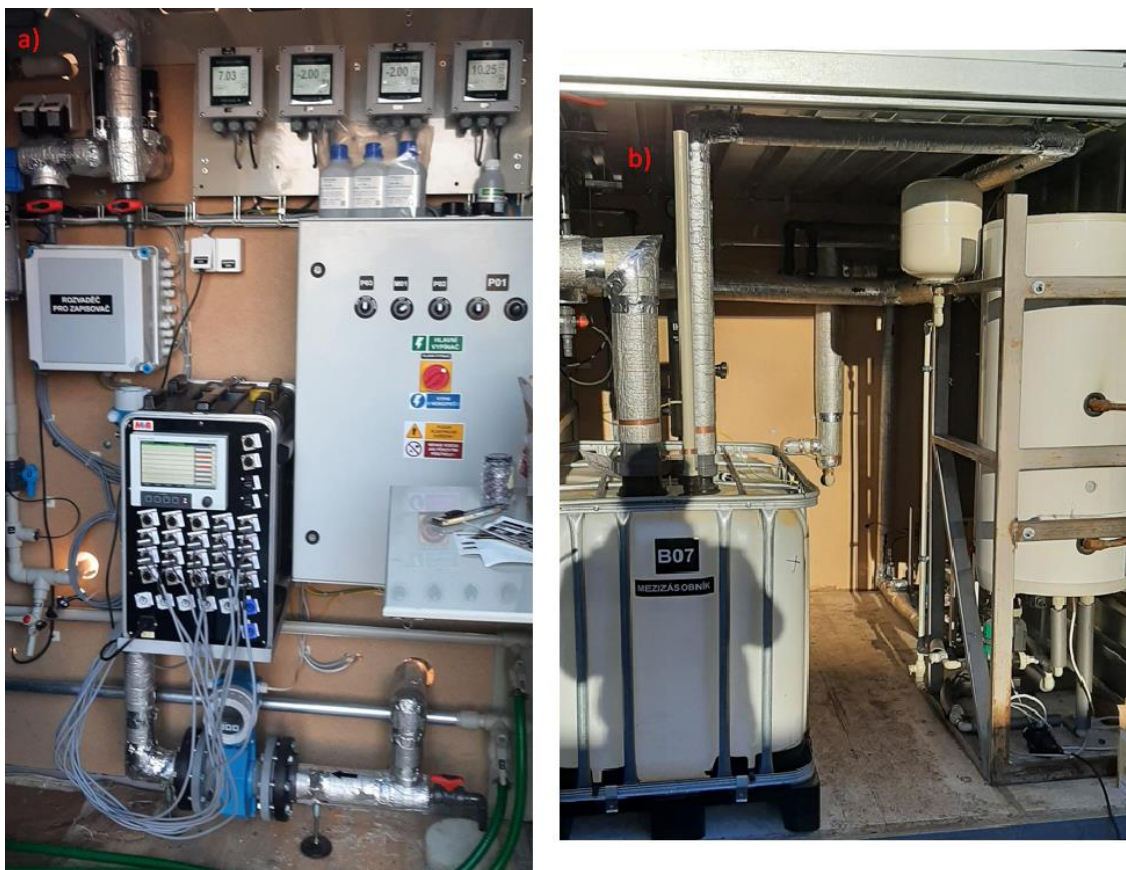
6.4 Zhodnocení účinnosti desorpce amoniaku na obou zařízeních

Technologie stripování a membránového kontaktoru jsou vysoce účinnými prostředky pro separaci nejen amoniaku z odpadních směsí kapalin a plynů. Stripování amoniaku je velmi dobře využitelné na předúpravu ještě nezpracovaného digestátu. Při tomto procesu totiž nemůže dojít ke komplikacím, způsobeným snižováním průtoku a membránovým foulingem. Pomocí vytěsňování amoniaku za zvýšené teploty je možné odseparovat téměř 100 % jeho původního množství z fugátu. Nicméně v následujících měsících bude důležité

najít způsob, jak zabránit tvorbě dalšího množství amonného dusíku ve fugátu z organických dusíkatých sloučenin procesem amonifikace. Na druhou stranu membránový kontaktor je vhodný na kontinuální separaci amoniaku z tekuté složky digestátu (fugátu). Při dodržení nejideálnějších parametrů celého systému je na laboratorním zařízení možné dosáhnout účinnosti nejméně 80 % již za 150 minut. Z toho vyplývá, že obě technologie by ideálně měly na bioplynové stanici fungovat v kooperaci a tím by bylo dosaženo maximální účinnosti. Absorpční roztok, obohacený o amoniak je poté možno dále využít jako doplňkové hnojivo buď v kapalně formě, nebo může být sůl převedena do pevného skupenství prostřednictvím vakuové odparky.

6.5 Převádění laboratorního zařízení do provozu a budoucí práce

Na základě experimentů předložených v této diplomové práci a získaných zkušeností bylo navrženo zařízení pro separaci amoniaku přímo ze skladovací nádrže fugátu na bioplynové stanici. Sestavování zařízení probíhalo do konce roku 2021 a po následujících zkouškách těsnosti a funkčnosti je nyní zařízení připraveno k reálným experimentům. Hlavní součásti celého zařízení jsou dva membránové kontakory (viz obrázek 21). Menším problémem, který se vyskytnul při sestavování je instalace lehce porušitelných svazků dutých vláken. Při zavádění 40 svazků vláken do membránových modulů vzniká velká pravděpodobnost porušení, což je způsobeno umístěním velkého množství svazků na malé ploše (resp. v malém objemu), které se tímto stávají obtížněji přístupnými. Navíc mají dutá vlákna hydrofobní povrch, a proto je při manipulaci se svazky důležitá opatrnost, aby nedošlo k jejich poškození a znehodnocení. Celý potrubní systém pro kyselinu i fugát je tepelně izolován a zahřívání kapalin je realizováno ohřevným hadem v každé ze zásobních nádrží. Zařízení je umístěno v nákladním kontejneru, opatřeném základním vybavením pro obsluhu a případnou analýzu vzorků. Na obrázku 20 si lze všimnout rozdělení kontejneru na dvě místnosti. V první místnosti je umístěn velín se všemi ovládacími prvky zařízení a pracovní plochou pro obsluhu. A v druhé polovině kontejneru se nachází technická místnost se 2 membránovými kontakory (každý obsahuje 20 dlouhých svazků P60), čerpadly a zásobní nádrží pro fugát se snímačem hladiny. Nedílnou součástí je také inertizační jednotka, zařazená z důvodu rizika vzniku výbušného metanu. Inertizace poslouží k vytvoření vrstvy inertního plynu nad fugátem v zásobní nádrži. V současné době se zařízení nachází v Opavě, kde proběhnou pilotní experimenty s větším množstvím fugátu. Důvodem experimentů v Opavě jsou případné úpravy nedostatků, které by se při prvních měřeních mohly vyskytnout. Tímto bude možné tyto úpravy provést přímo v prostředí společnosti MVB Opava. V červnu roku 2022 je poté plánován převoz kontejneru na bioplynovou stanici, kde proběhnou další experimenty a následné převedení zařízení do plného provozu.



Obrázek 20 Kontejner se zařízením; velín (a), technická místnost s kontakty a nádržemi (b)



Obrázek 21 Membránový kontaktor se zabudovanými 20 svazky dutých vláken

V současné době také probíhají intenzivní úpravy stripovacího zařízení. V rámci probíhajících úprav byla za reakční kotlík doplněna náplňová kolona, přes kterou bude čerpán fugát. Tím bude zajištěna větší kontaktní plocha mezi fugátem a nosným plynem. Nosný plyn obohacený o amoniak poté bude postupovat do další náplňové kolony, kde bude docházet

k jeho skrápění absorpčním roztokem kyseliny. Absorpční médium bude cirkulovat ze zásobní nádrže, odkud budou také odebírány vzorky pro analýzu. Výhodou bude také možnost ohřevu nosného plynu, což minimalizuje tepelné ztráty ve fugátu. Po dokončení práce na úpravách zařízení jsou naplánovány experimenty s modelovými roztoky NH_4Cl a NaOH . Tyto experimenty poslouží k otestování funkčnosti celého zařízení a zjištění optimálních podmínek měření pro následné použití fugátu. Součástí nového zařízení bude také analyzátor amoniaku v plynné fázi na výstupu do ventilace, díky kterému bude možné zjistit koncentraci amoniaku ve vynášejším plynu.

ZÁVĚR

V teoretické části této diplomové práce byl přiblížen princip funkce bioplynové stanice. Součástí této kapitoly je popis procesů, probíhajících v technologii bioplynové stanice a klasifikace hlavních a odpadních produktů. Tyto odpadní produkty obsahují vysoké množství amoniaku, který je, dle zákona, v tomto množství nebezpečný pro životní prostředí. Proto je v dnešní době žádané najít vhodný způsob pro snížení jeho koncentrace. Důležité bylo také zmínit chování amoniaku ve vodném roztoku a podmínky ovlivňující jeho distribuci. Právě tekutá složka digestátu (fugát) představuje vysoce viskózní vodný roztok amoniaku, který je možné pomocí zvýšeného pH a teploty vytěsnit. Dále byla v teoretické části rozebrána fyzikální podstata řešené problematiky. Jednalo se o matematický popis fyzikálních procesů, uplatňujících se při přestupu amoniaku z fugátu do absorpčního roztoku. Především byl zmíněn princip absorpce, desorpce a v rámci difúze byly popsány difúzní zákony, filmová teorie difúze a koeficienty přestupu/prostupu hmoty.

Měření experimentální práce proběhlo ve spolupráci se společnostmi MVB Opava, AGRIKOMP a Strojní fakultou VUT. Výsledky experimentů na membránovém kontaktoru ukázaly, že nejvyšší účinnosti bylo dosaženo při použití absorpčního roztoku KH_2PO_4 v kombinaci s dlouhými vlákny a zvýšenou teplotou. V tomto případě bylo bez úpravy pH fugátu dosaženo úplného odstranění původního množství amoniakálního dusíku z fugátu v čase 240 minut a 50% účinnost nastala kolem 60 minuty. Při použití KHSO_4 byla maximální dosažená účinnost $93 \pm 3 \%$ za 90 minut, nicméně pH fugátu bylo upraveno na přibližnou hodnotu 12. Toto zvýšení pH vedlo ke zvýšení účinnosti a rychlosti desorpce amoniaku, ale využívání velkého množství zásady pro tuto úpravu není ekonomicky výhodné. V jedné ze sérií experimentů bylo prokázáno, že využití kratších svazků vláken se jeví jako nejméně výhodné, jelikož i při zvýšeném pH fugátu sice bylo dosaženo 50% účinnosti za 180 minut, ale v tomto čase byl již systém v rovnováze a kinetika přestupu hmoty byla velmi pomalá. Je to z důvodu menší směnné mezifázové plochy pro přestup amoniaku z fugátu do absorpčního média.

Z výsledků experimentů provedených na stripovacím zařízení byla zjištěna potenciální účinnost odstranění 81,17 % při teplotě 60 °C za 30 minut. Ukázalo se, že vybrané soli kyselin nevykazují významný rozdíl v účinnosti separace, pokud nosný plyn obohacený o amoniak přichází do přímého kontaktu s absorpčním roztokem. Je tedy důležité pracovat s takovou kyselinou, aby vzniklá amonná sůl byla maximálně využitelná. Také bylo zjištěno, že při zahřívání fugátu dochází k reaktivaci procesu amonifikace, způsobeném bakteriemi ve fugátu. Jednou z možností, jak tomuto procesu zabránit je značné zvýšení, nebo snížení pH fugátu. Výsledky z pilotních experimentů poslouží pro další optimalizaci zařízení, jako je např. zvětšení kontaktní plochy mezi plynem a kapalinou, skrápění nosného plynu roztokem kyseliny a zajištění ohřevu nosného plynu. Všechny tyto úpravy spolu s nalezením vhodného způsobu sterilizace fugátu povedou ke snížení energetické náročnosti celého procesu.

Při studiu desorpce amoniaku pomocí membránového kontaktoru a stripovacího zařízení byla prokázána funkčnost obou těchto zařízení. Zároveň byly zjištěny ideální podmínky, které by měly být dodrženy při používání zařízení v plném provozu pro dosažení maximální účinnosti. V současné době probíhá testování membránového kontaktoru se 40 svazky dutých

vláken v Opavě. Jakmile bude zařízení otestováno, budou provedeny další experimenty v prostředí bioplynové stanice.

7 BIBLIOGRAFIE

- [1] *Popis technologie bioplynové stanice*. AgriKomp, 2010.
- [2] Diagram of a biogas plant. In: *Amapex* [online]. Barcelona: Amapex Environnement SL, 2020 [cit. 2021-05-04]. Dostupné z: <https://amapex.net/how-to-increase-biogas-efficiency/?lang=en>
- [3] JARVIE, Michelle E. Anaerobic digestion. In: *Britannica* [online]. Encyclopedia Britannica, 2018 [cit. 2022-02-07]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/anaerobic-digestion>
- [4] BAJPAI, Pratima. Basics of Anaerobic Digestion Process. BAJPAI, Pratima. *Anaerobic Technology in Pulp and Paper Industry* [online]. Singapore: Springer Singapore, 2017, s. 7-12 [cit. 2022-02-07]. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology. ISBN 978-981-10-4129-7. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-10-4130-3_2
- [5] DEUBLEIN, Dieter a Angelika STEINHAUSER. *Biogas from Waste and Renewable Resources*. Second, Revised and Expanded Edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. ISBN 978-3-527-32798-0.
- [6] WELLINGER, Arthur, Jerry MURPHY a David BAXTER, ed. *The Biogas Handbook: science, production and applications*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013. Woodhead Publishing Series in Energy. ISBN 978-0-85709-498-8.
- [7] DUFFKOVÁ, Renata a Gabriela MÜHLBACHOVÁ. *Metodický postup pro efektivní užití digestátu ze zemědělských bioplynových stanic*. První vydání. Praha: Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, 2016. ISBN 978-80-87361-62-7.
- [8] MUSTAFI, Nirendra a Avinash AGARWAL. Biogas for Transport Sector: Current Status, Barriers, and Path Forward for Large-Scale Adaptation. SINGH, Akhilendra Pratap, Yogesh C. SHARMA, Nirendra N. MUSTAFI a Avinash Kumar AGARWAL, ed., Akhilendra SINGH, Yogesh SHARMA, Nirendra MUSTAFI, Avinash AGARWAL. *Alternative Fuels and Their Utilization Strategies in Internal Combustion Engines* [online]. Singapore: Springer Singapore, 2020, s. 229-271 [cit. 2022-02-06]. Energy, Environment, and Sustainability. ISBN 978-981-15-0417-4. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-15-0418-1_13
- [9] AL SEADI, Teodorita, Bernhard DROSG, Werner FUCHS, Dominik RUTZ a Rainer JANSSEN. Biogas digestate quality and utilization. *The Biogas Handbook* [online]. Elsevier, 2013, s. 267-301 [cit. 2022-02-06]. ISBN 9780857094988. Dostupné z: doi:10.1533/9780857097415.2.267
- [10] Nutrient Recovery by Biogas Digestate Processing. DROSG, Bernhard, Werner FUCHS, Teodorita AL SEADI, Michael MADSEN a Bernd LINKE. *IEA Bioenergy* [online]. 2015, s. 1-39 [cit. 2022-02-06]. ISBN 978-1-910154-16-8. Dostupné z: http://task37.ieabioenergy.com/files/daten-redaktion/download/Technical%20Brochures/NUTRIENT_RECOVERY_RZ_web1.pdf

- [11] VÍTĚZ, Tomáš, Milan GERŠL, Jan MAREČEK, Jan KUDEĽKA a Eva KRČÁLOVÁ. *Mineralogicko-chemická charakteristika fermentačních zbytků při výrobě bioplynu a možnosti jejich využití pro zlepšení vlastností půd* [online]. Brno, 2013 [cit. 2022-02-13]. Dostupné z: http://eagri.cz/public/web/file/325087/MZE_fermentacni_zbytek_final_2013.pdf. Závěrečná zpráva. Mendelova univerzita v Brně.
- [12] ČESKÁ REPUBLIKA. Zákon č. 156/1998 Sb.: Zákon o hnojivech, pomocných půdních látkách, rostlinných biostimulacích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (zákon o hnojivech). In: *Sbírka zákonů*. Praha, 1998, částka 54, číslo 156. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/1998-156>
- [13] VOHLÍDAL, Jiří a Karel ŠTULÍK. *Chemické a analytické tabulky*. Vyd. 1. Praha: Grada, 1999. ISBN 80-7169-855-5.
- [14] TSONOPOULOS, Constantine, Dale COULSON a Lawrence INMAN. Ionization constants of water pollutants. *Journal of Chemical & Engineering Data* [online]. 1976, **21**(2), 190-193 [cit. 2022-02-14]. ISSN 0021-9568. Dostupné z: [doi:10.1021/je60069a008](https://doi.org/10.1021/je60069a008)
- [15] DOJČANSKÝ, Ján a Jaroslav LONGAUER. *Chemické inžinierstvo II*. Bratislava: Malé centrum, 2000. ISBN 80-967064-8-9.
- [16] GABELMAN, Alan a Sun-Tak HWANG. Hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science* [online]. 1999, **159**(1-2), 61-106 [cit. 2022-02-17]. ISSN 03767388. Dostupné z: [doi:10.1016/S0376-7388\(99\)00040-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00040-X)
- [17] LUIS, Patricia. Membrane contactors. *Fundamental Modelling of Membrane Systems* [online]. Elsevier, 2018, s. 153-208 [cit. 2022-02-17]. ISBN 9780128134832. Dostupné z: [doi:10.1016/B978-0-12-813483-2.00005-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813483-2.00005-8)
- [18] DRIOLI, E., E. CURCIO a G. DI PROFIO. State of the Art and Recent Progresses in Membrane Contactors. *Chemical Engineering Research and Design* [online]. 2005, **83**(3), 223-233 [cit. 2022-02-17]. ISSN 02638762. Dostupné z: [doi:10.1205/cherd.04203](https://doi.org/10.1205/cherd.04203)
- [19] SEADER, J. a Ernest HENLEY. *Separation Process Principles*. 2nd Edit. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. ISBN 978-0-471-46480-8.
- [20] HANIKA, Jiří. *Speciální separační procesy*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. ISBN 8070802421.
- [21] CHATTOPADHYAY, P. *Absorption & stripping*. 1st published. New Delhi: Kamal Jagasia, 2007. ISBN 978-81-8412-033-2.
- [22] BAŞAKÇILARDAN-KABAKCI, Sibel, A. İPEKOĞLU a İlhan TALINLI. Recovery of Ammonia from Human Urine by Stripping and Absorption. *Environmental Engineering Science* [online]. 2007, **24**(5), 615-624 [cit. 2022-02-17]. ISSN 1092-8758. Dostupné z: [doi:10.1089/ees.2006.0412](https://doi.org/10.1089/ees.2006.0412)

- [23] DANCKWERTS, P. V. *Reakce v soustavě plyn-kapalina*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1975. Metody a pochody chemické technologie.
- [24] ZARZYCKI, Roman a Andrzej CHACUK. *Absorption: fundamentals and applications*. First edition. Oxford: Pergamon Press, 1993. ISBN 0080402631.
- [25] CUSSLER, E. L. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. Third edition. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 2009. ISBN 978-0-521-87121-1.
- [26] CANTOR, Brian. *The Equations of Materials* [online]. Oxford University Press, 2020 [cit. 2022-02-26]. ISBN 9780198851875. Dostupné z: doi:10.1093/oso/9780198851875.001.0001
- [27] ATKINS, P. a Julio DE PAULA. *Fyzikální chemie*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. ISBN 978-80-7080-830-6.
- [28] KALIVODA, Josef. *Odstraňování plynných polutantů ze vzdušnin na poloprovozní pracce*. Brno, 2017, 216 s. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.
- [29] LEWIS, W. a W. WHITMAN. Principles of Gas Absorption. *Industrial & Engineering Chemistry* [online]. 1924, **16**(12), 1215-1220 [cit. 2022-03-07]. ISSN 0019-7866. Dostupné z: doi:10.1021/ie50180a002
- [30] *Perry's chemical engineers' handbook*. 7th ed. Editor Robert H. PERRY, editor Don W. GREEN, editor James O. MALONEY. New York: McGraw-Hill, 1997. Chemical engineering (McGraw-Hill). ISBN 0-07-049841-5.
- [31] BRIENZA, Claudio a Ivona SIGURNJAK, Gerard VELTHOF a Evi MICHELS, ed., René RIETRA, Erik MEERS. *Biorefinery of Inorganics: Ammonia Stripping and Scrubbing for Mineral Nitrogen Recovery* [online]. Belgium: Wiley, 2020 [cit. 2022-03-20]. ISBN 9781118921456. Dostupné z: doi:10.1002/9781118921487
- [32] COSTAMAGNA, P., M. DELUCCHI, G. BUSCA a A. GIORDANO. System for ammonia removal from anaerobic digestion and associated ammonium sulfate production: Simulation and design considerations. *Process Safety and Environmental Protection* [online]. 2020, **144**, 133-142 [cit. 2022-03-20]. ISSN 09575820. Dostupné z: doi:10.1016/j.psep.2020.05.055
- [33] SERNA-MAZA, A., S. HEAVEN a C.J. BANKS. Biogas stripping of ammonia from fresh digestate from a food waste digester. *Bioresource Technology* [online]. 2015, **190**, 66-75 [cit. 2022-03-20]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2015.04.041
- [34] RIVERA, Fanny, Raúl MUÑOZ, Pedro PRÁDANOS, Antonio HERNÁNDEZ a Laura PALACIO. A Systematic Study of Ammonia Recovery from Anaerobic Digestate Using Membrane-Based Separation. *Membranes* [online]. 2022, **12**(1) [cit. 2022-03-20]. ISSN 2077-0375. Dostupné z: doi:10.3390/membranes12010019

- [35] RIAÑO, Berta, Beatriz MOLINUEVO-SALCES, Matías VANOTTI a María GARCÍA-GONZÁLEZ. Ammonia Recovery from Digestate Using Gas-Permeable Membranes: A Pilot-Scale Study. *Environments* [online]. 2021, **8**(12) [cit. 2022-03-20]. ISSN 2076-3298. Dostupné z: doi:10.3390/environments8120133
- [36] HASANOĞLU, A., J. ROMERO, B. PÉREZ a A. PLAZA. Ammonia removal from wastewater streams through membrane contactors: Experimental and theoretical analysis of operation parameters and configuration. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2010, **160**(2), 530-537 [cit. 2022-03-20]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2010.03.064
- [37] ČSN ISO 7150-1. *Stanovení amonných iontů: Část 1: Manuální spektrometrická metoda*. Praha: Český normalizační institut, 1984.
- [38] ČSN ISO 8466-1. *Kalibrace a hodnocení analytických metod a určení jejich charakteristik: Část 1: Statistické hodnocení lineární kalibrační funkce*. Praha: Český normalizační institut, 1990.
- [39] ČSN ISO 8466-2. *Kalibrace a hodnocení analytických metod a určení jejich charakteristik: Část 2: Kalibrační strategie v případě nelineárních kalibračních funkcí*. Druhé vydání. Praha: Český normalizační institut, 2001.
- [40] BERNHARD, Anne. The Nitrogen Cycle: Processes, Players, and Human Impact. *Nature Education Knowledge* [online]. Department of Biology, Connecticut College, 2010, **3**(10) [cit. 2022-04-12]. Dostupné z: <https://www.nature.com/scitable/knowledge/library/the-nitrogen-cycle-processes-players-and-human-15644632/#>

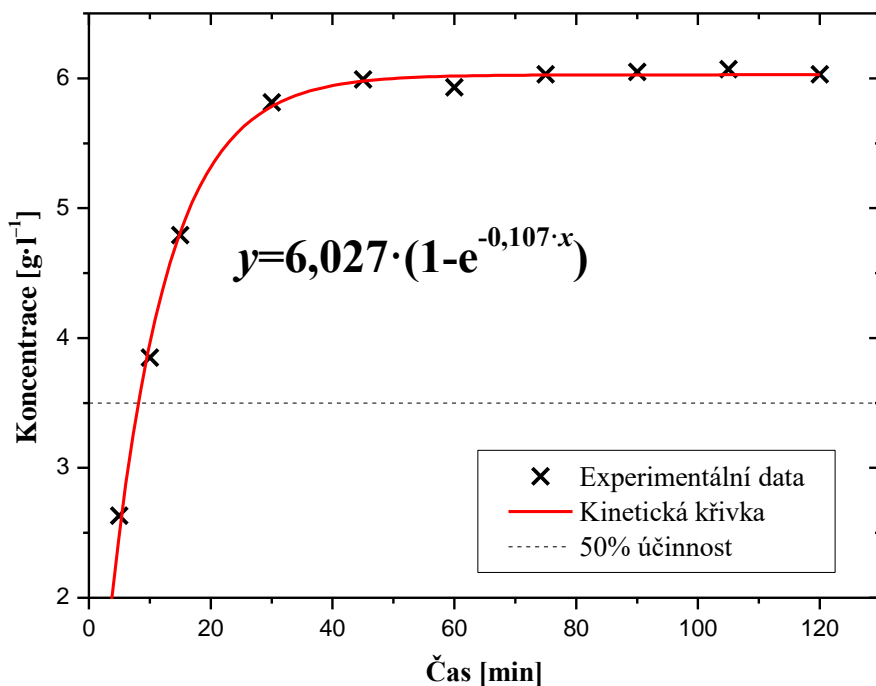
8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

α	Ostwaldův absorpční koeficient
β_L	objemová frakce
δ	tloušťka filmu
π	supersaturační funkce
ρ_L	průměrná molární hustota kapaliny
a	mezifázová plocha
B	průtok bioplynu
B_h^0	koncentrace reagentu v kapalině jako funkce výšky h
c	koncentrace
c_{B1s}	diferenciální logaritmická koncentrace v kapalně fázi
CHP	kogenerační jednotky
d	vzdálenost
D	difúzní koeficient
G_M	molární průtok plynu
h_{rozp}	rozpouštěcí enthalpie
H	Henryho konstanta
J	tok látkového množství přes plochu
k	koeficient přestupu hmoty
k_1/k_2	rychlostní konstanty přímé a zpětné reakce
K	koeficient prostupu hmoty
L_M	molární průtok kapaliny
m	směrnice rovnovážné přímky
M_C	kritérium udávající poměr maximální možné rychlosti reakce složky C ve filmu ku maximální možné rychlosti transportu této složky
N	celkový tok látkového množství
p_{B1s}	diferenciální logaritmický parciální tlak v plynné fázi
pH	vodíkový exponent
pK _b	disociační konstanta zásady
P	celkový tlak
PTFE	polytetrafluortetylen
PVDF	polyvinylidenfluorid
r_A	specifická rychlost absorpce na jednotku mezifázové plochy
R	molární rychlost chemické reakce
S	průtok kapaliny
T	termodynamická teplota
TFE	technologie filmové odparky
v	počet molů složky
V	objem kapaliny, ve které je rozpuštěn objem V_A plynné složky při dané teplotě
V_A	objem rozpuštěné plynné složky A za stavu nasycení při dané teplotě
x	molární zlomek rozpuštěné složky v kapalině
y	molární zlomek složky v plynné fázi
y_h	molární zlomek složky v plynné fázi, vztažený na výšku h

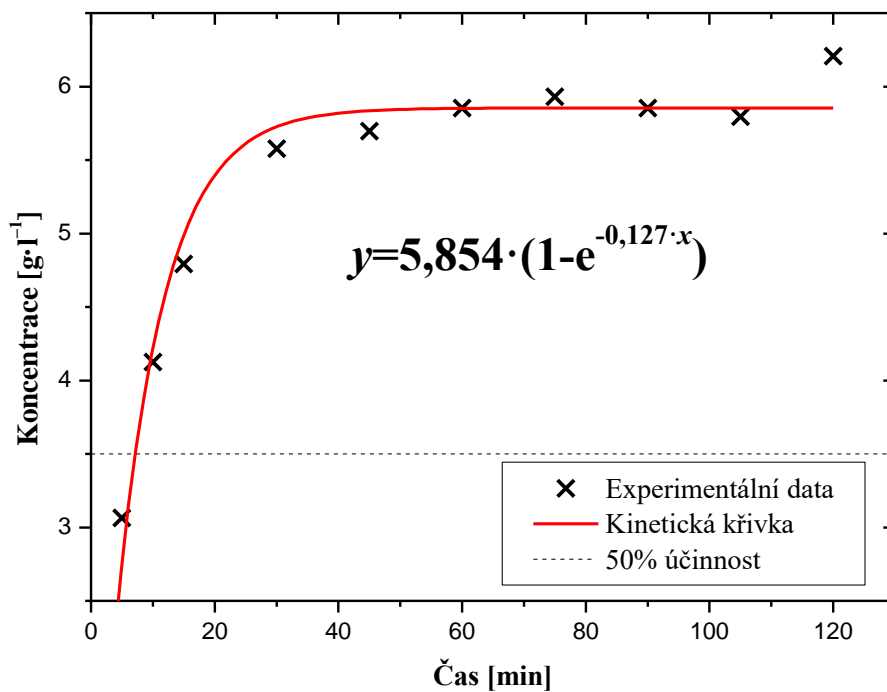
9 SEZNAM INDEXŮ

A, B, C, i	složky (látky) v systému
f	lokalizace na mezifázovém rozhraní
G	lokalizace v plynné fázi
L	lokalizace v kapalně fázi
*	lokalizace na mezifázovém rozhraní ve filmové teorii

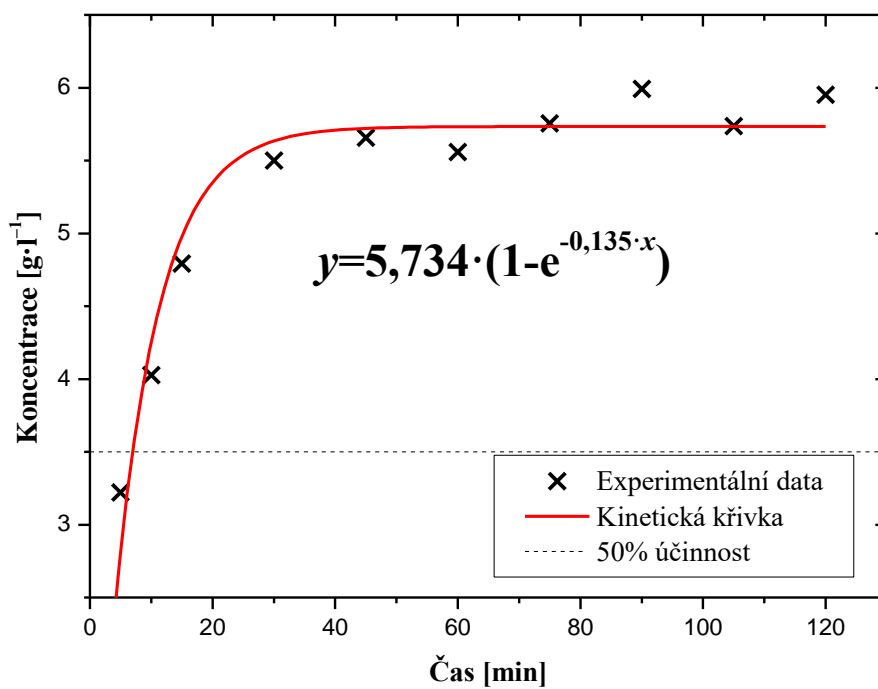
10 PŘÍLOHA



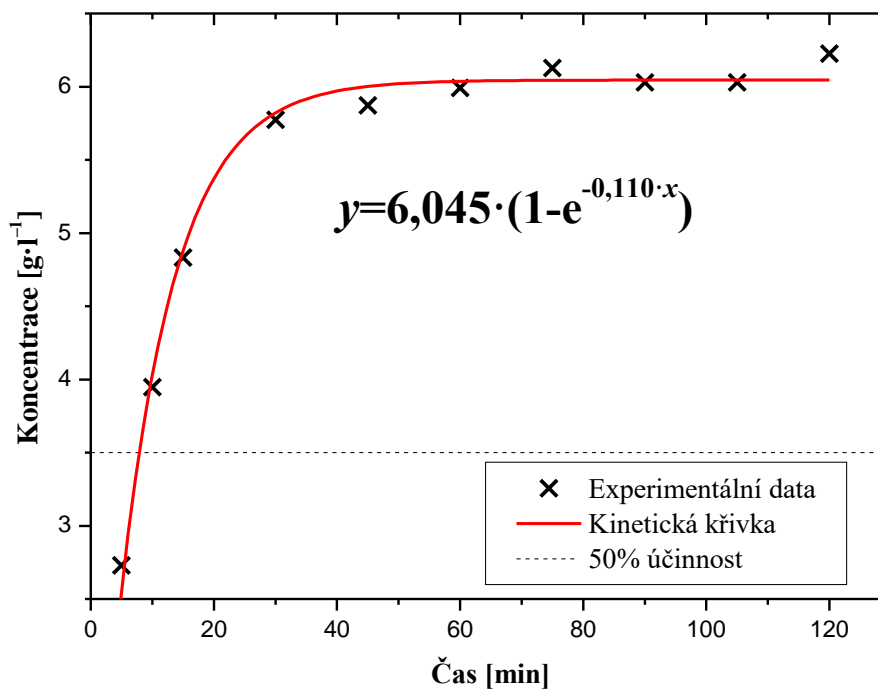
Příloha 1 Kinetická data experimentu 1.B s nelineárním kinetickým modelem



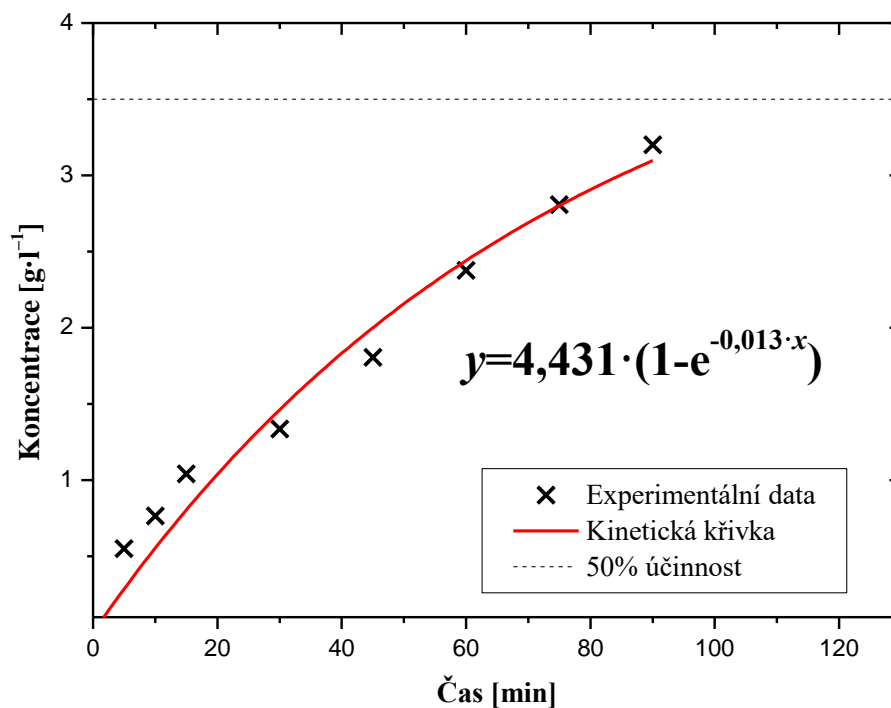
Příloha 2 Kinetická data experimentu 1.C s nelineárním kinetickým modelem



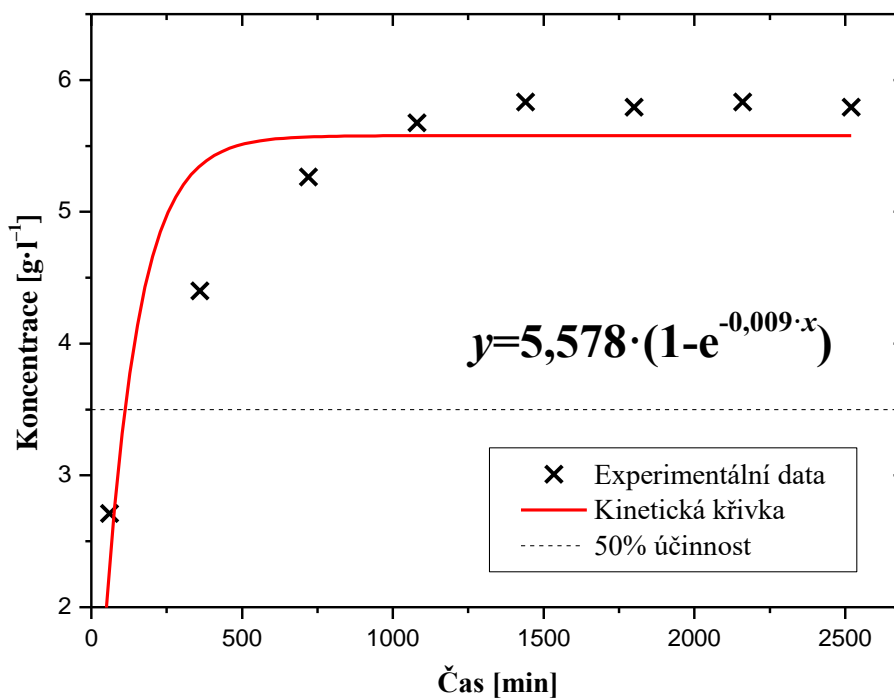
Příloha 3 Kinetická data experimentu 1.D s nelineárním kinetickým modelem



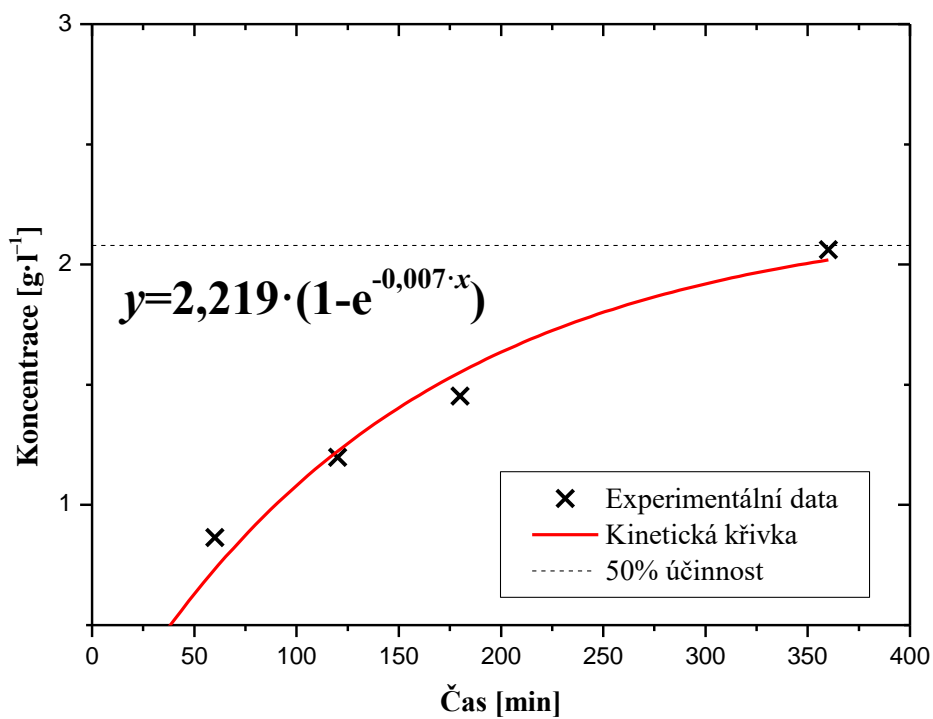
Příloha 4 Kinetická data experimentu 1.E s nelineárním kinetickým modelem



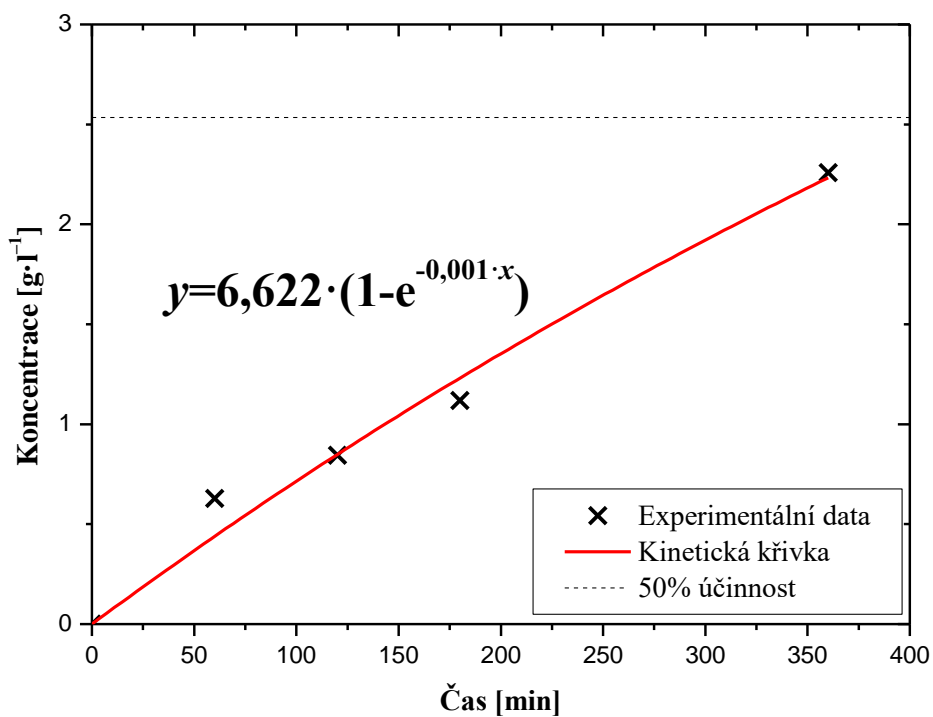
Příloha 5 Kinetická data experimentu 1.F s nelineárním kinetickým modelem



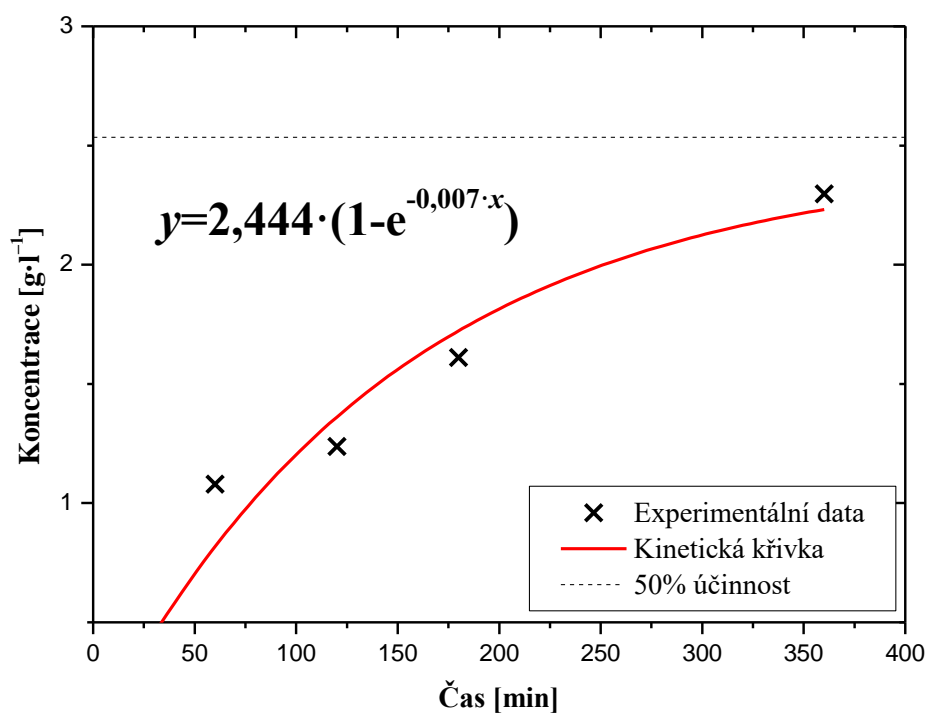
Příloha 6 Kinetická data experimentu 1.G s nelineárním kinetickým modelem



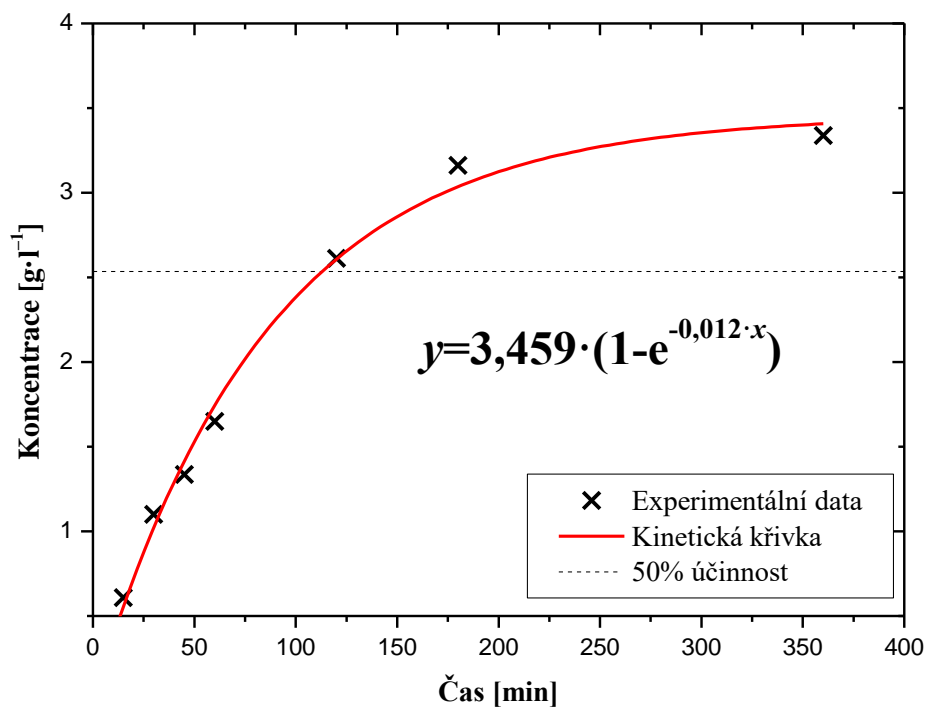
Příloha 7 Kinetická data experimentu 1.H s nelineárním kinetickým modelem



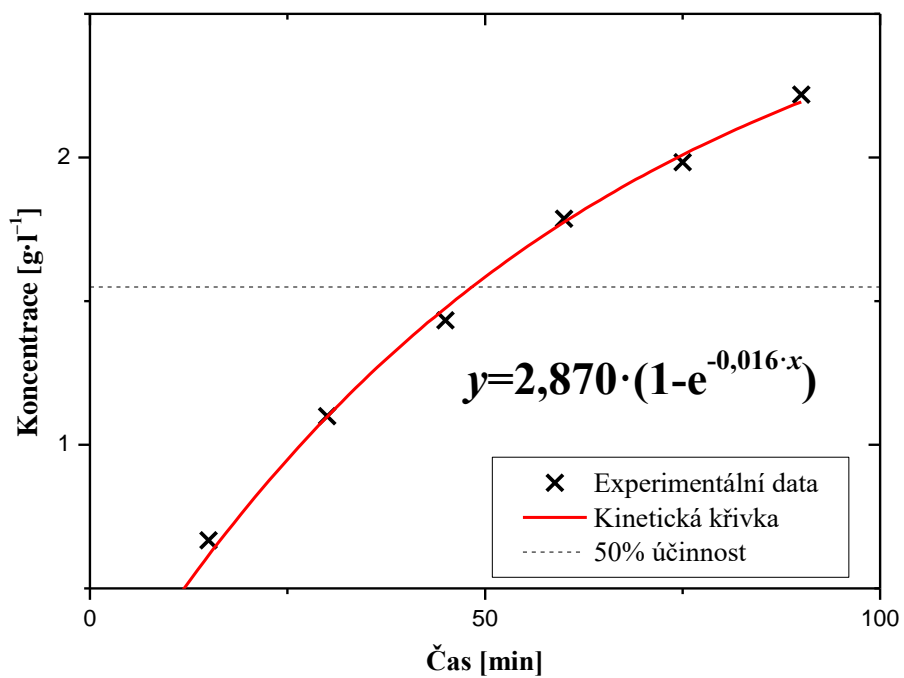
Příloha 8 Kinetická data experimentu 1.I s nelineárním kinetickým modelem



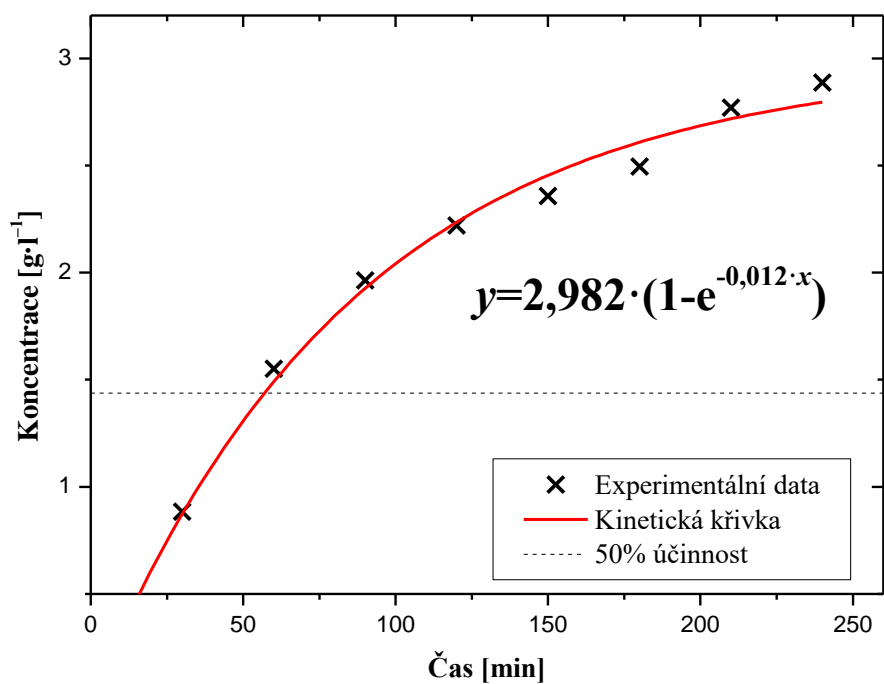
Příloha 9 Kinetická data experimentu 1.J s nelineárním kinetickým modelem



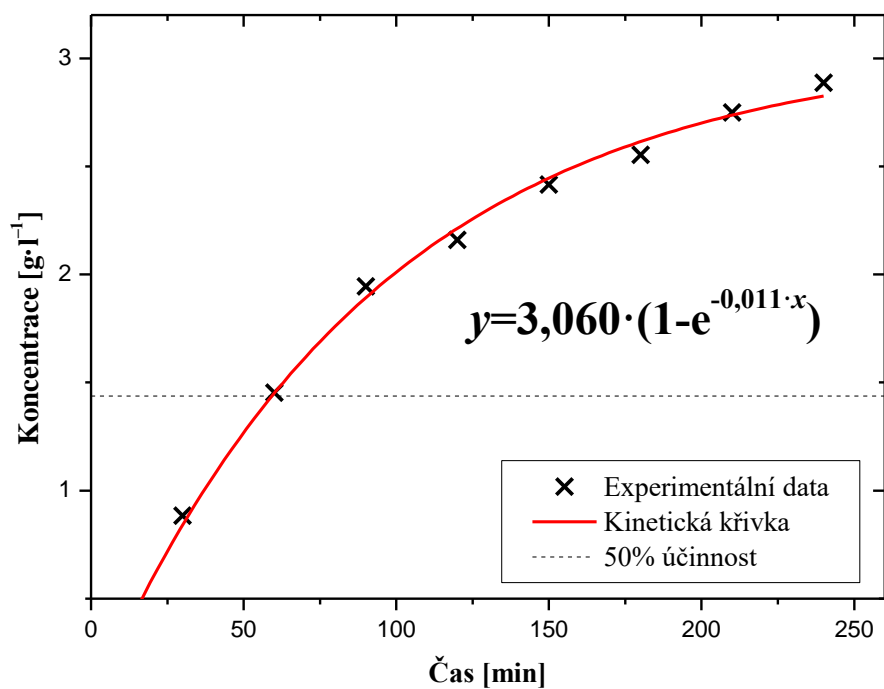
Příloha 10 Kinetická data experimentu 1.K s nelineárním kinetickým modelem



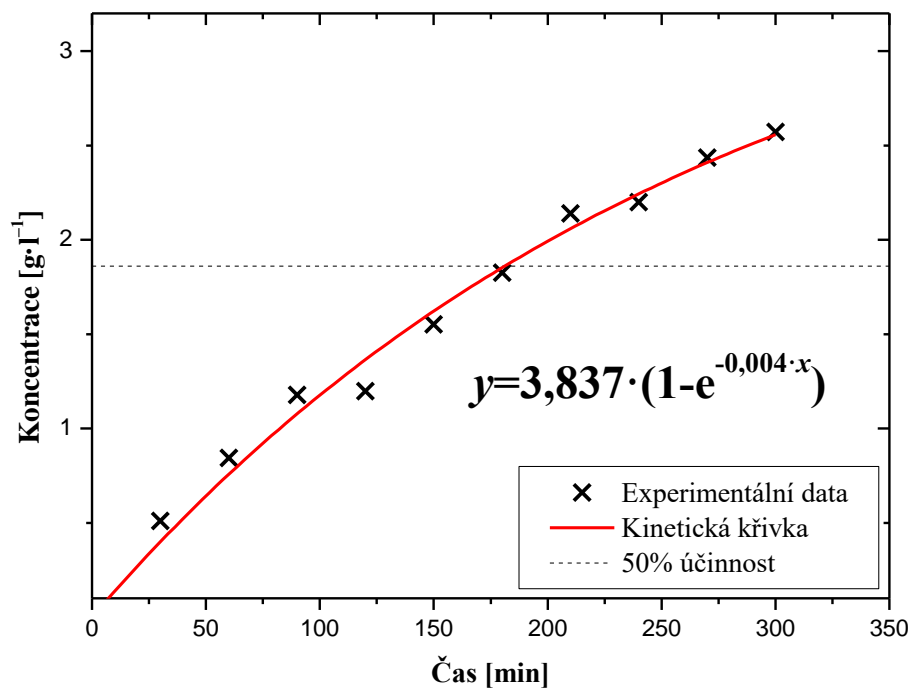
Příloha 11 Kinetická data experimentu 2.A s nelineárním kinetickým modelem



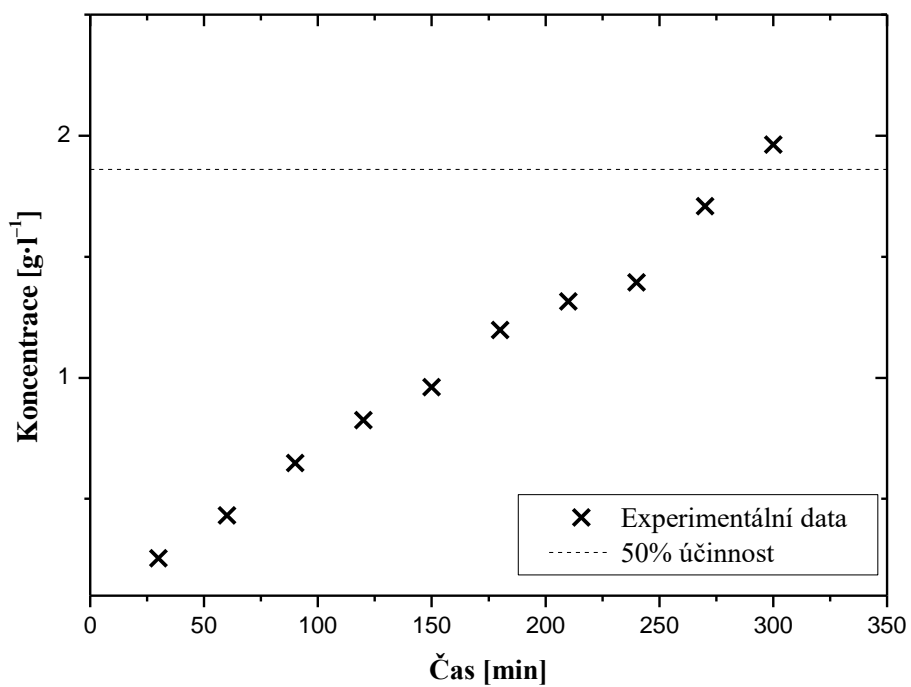
Příloha 12 Kinetická data experimentu 2.B s nelineárním kinetickým modelem



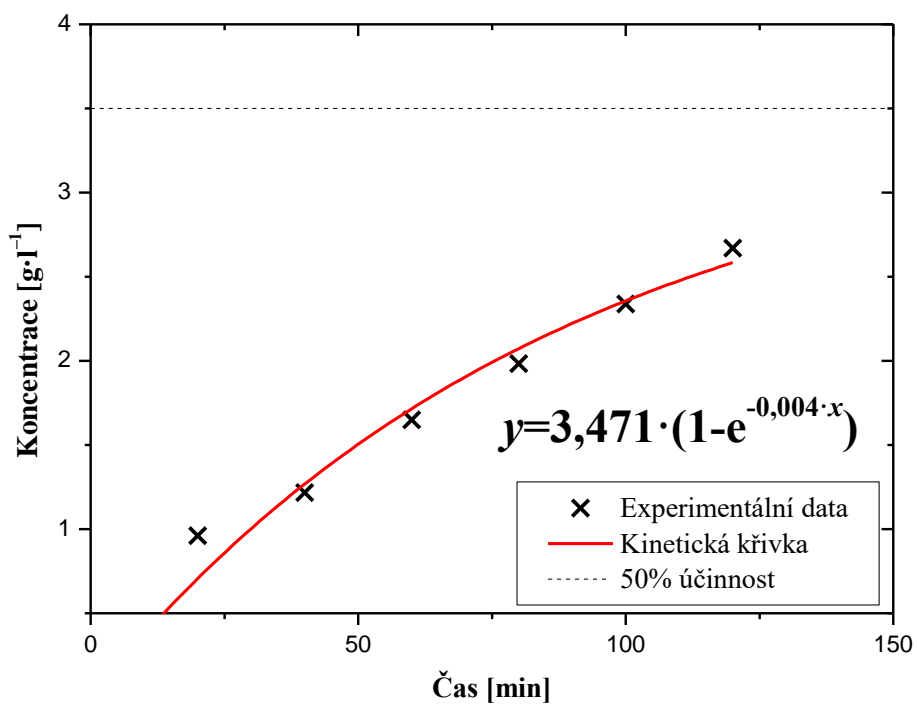
Příloha 13 Kinetická data experimentu 2.C s nelineárním kinetickým modelem



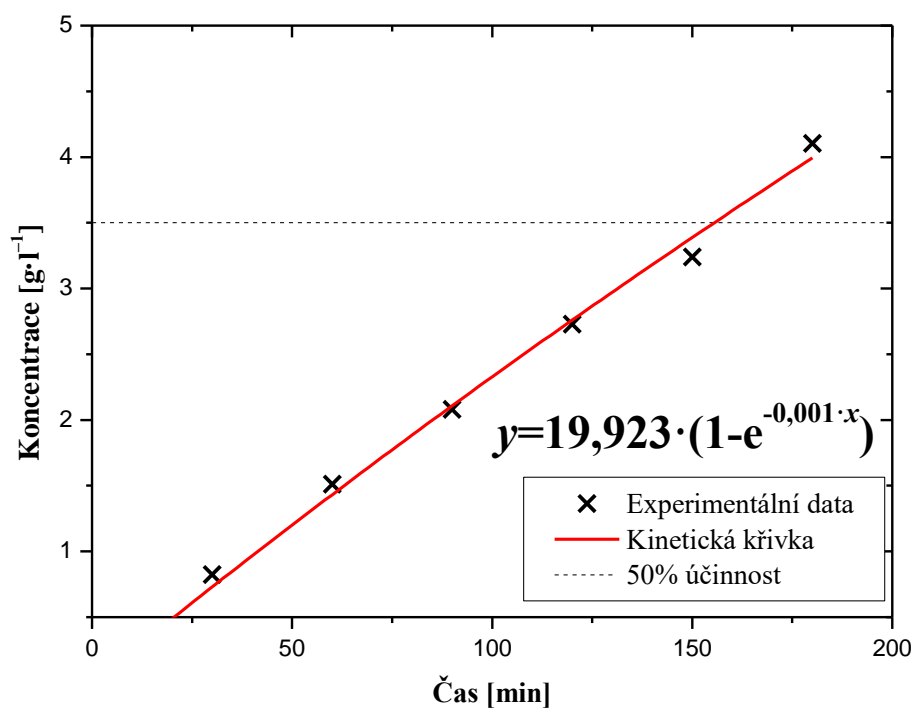
Příloha 14 Kinetická data experimentu 2.D s nelineárním kinetickým modelem



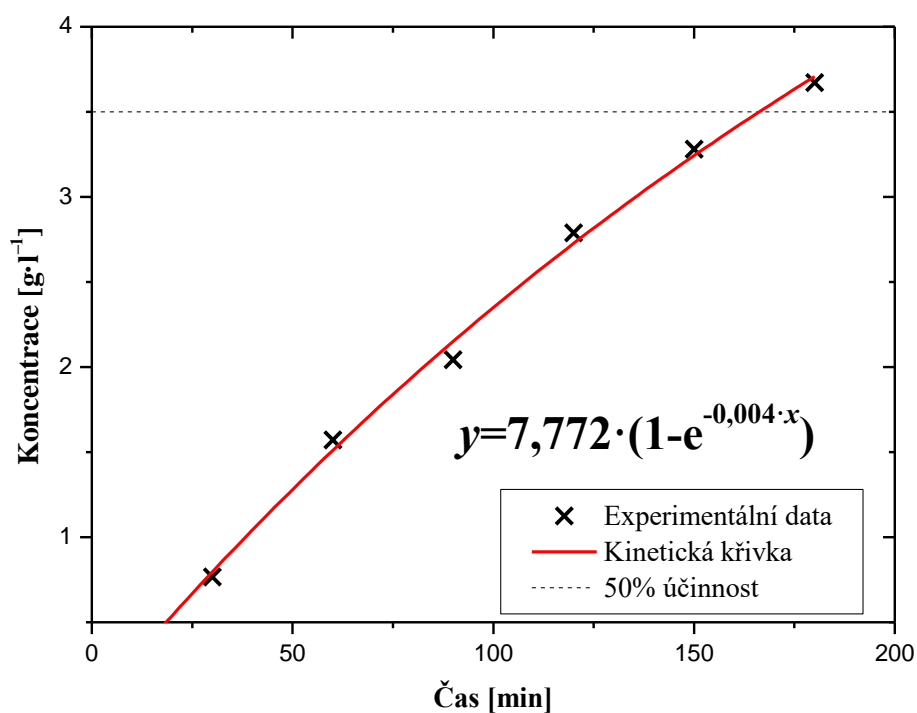
Příloha 15 Kinetická data experimentu 2.E



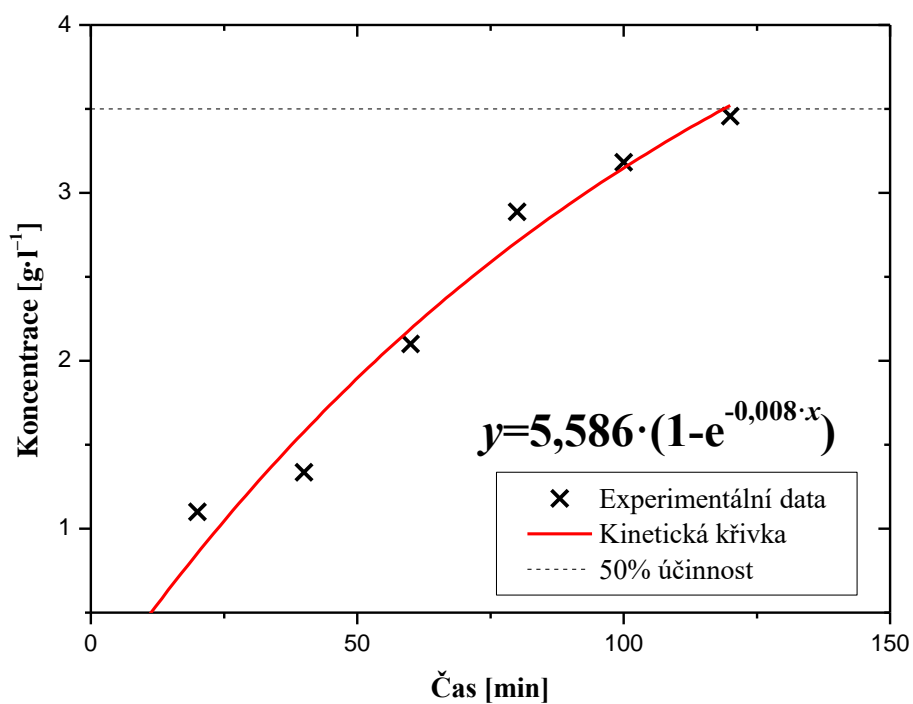
Příloha 16 Kinetická data experimentu 3.A s nelineárním kinetickým modelem



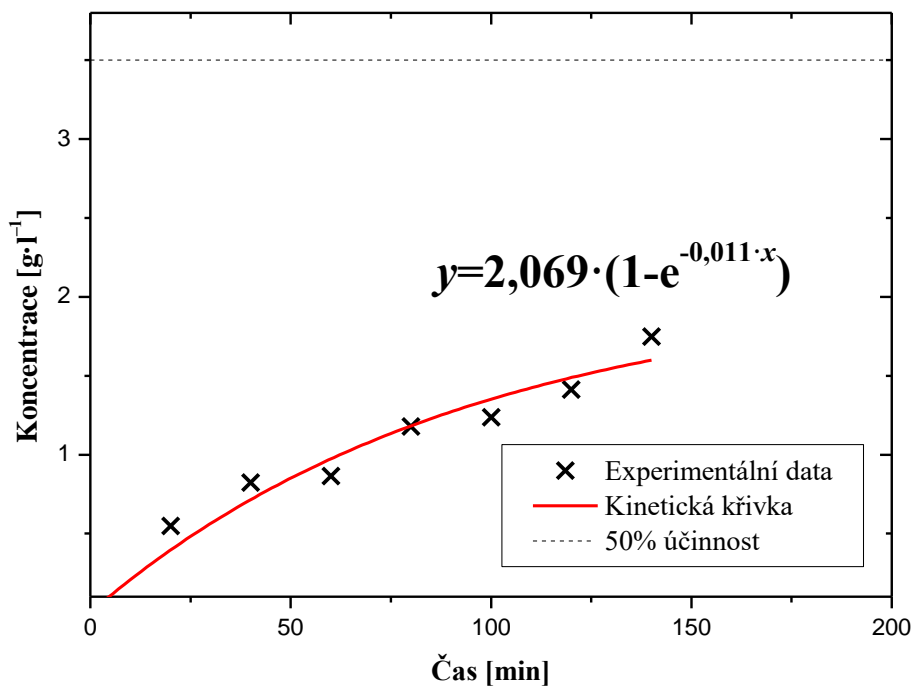
Příloha 17 Kinetická data experimentu 3.B s nelineárním kinetickým modelem



Příloha 18 Kinetická data experimentu 3.C s nelineárním kinetickým modelem



Příloha 19 Kinetická data experimentu 3.D s nelineárním kinetickým modelem



Příloha 20 Kinetická data experimentu 3.E s nelineárním kinetickým modelem