

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



**Maximalizace obsahu živin ve fugátu tepelným
zahušťováním**

Diplomová práce

Autor práce: Michaela Machová

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

© 2017 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci "Maximalizace obsahu živin ve fugátu tepelným zahušťováním" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne 13.4.2017

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala především vedoucímu své diplomové práce Ing. Pavlu Švehlovi, Ph.D., za čas, který věnoval vedení práce, cenné rady a především ochotu. Další poděkování patří Ing. Pavlu Míchalovi za projevenou trpělivost a všestrannou pomoc při práci v laboratoři i při zpracování celé práce.

Maximalizace obsahu živin ve fugátu tepelným zahušťováním

Souhrn

Zpracování odpadních produktů z bioplynových stanic (dále též BPS) je stále diskutovanější téma. V rámci dalšího využití odpadních složek se naskytá otázka, jak je nejlépe upravit, aby další nakládání s nimi bylo co nejekonomičtější a nejekologičtější. V dnešní době je zkoumáno několik různých metod, které by mohly být pro tento účel výhodné. V rámci této diplomové práce byla zkoumána jedna z nich. Konkrétně se výzkum zabýval fugátem, tedy tekutou částí odpadu po anaerobní digesci.

Literární část je zaměřená na popis a fungování bioplynových stanic a na proces anaerobní digesce. Práce se úzce zaměřuje na odpadní produkty, které vznikají v BPS. Jedná se o digestát, separát a zejména fugát a možnosti jejich využití v ČR.

Experimentální část se zabývala testováním metody předúpravy fugátu. Testována byla metoda tepelného zahušťování, která patří do skupiny metod fyzikálně-chemické povahy. Pokus probíhal v laboratoři v prostorách ČZU. V rámci pokusu byly sledovány vybrané indikátory jako je hodnota pH, koncentrace dusíkatých látek, elektrická vodivost či CHSK (chemická spotřeba kyslíku). Měření byla prováděna u surového fugátu, zahuštěného fugátu i u destilátu vznikajícího kondenzací odpařené vody. V závěru jsou porovnávány koncentrace N-amon v produktech zahušťování při rozdílné hodnotě pH a vyhodnocena je distribuce N-amon mezi tyto produkty.

Z výzkumu vyplynulo, že hodnota pH má významný vliv na koncentraci amoniakálního dusíku v zahuštěném fugátu, respektive na podíl dusíku, který v zahuštěném fugátu zůstává. Zásadité prostředí fugátu je nutné upravit na kyselé tak, aby došlo ke zvýšení koncentrace živin v zahuštěném fugátu a nedocházelo k únikům amonného dusíku do destilátu. Technologie tepelného zahušťování se jeví jako velmi výhodná z ekonomického hlediska, jelikož BPS vyrábí teplo, které může pro tento proces efektivně využít. Jako zajímavá se jeví i z environmentálního hlediska, protože zachová živiny v zahuštěném vzorku, sníží únik amonného dusíku do ovzduší a díky radikálnímu snížení objemu fugátu sníží zhutnění půdy při přejezdech těžkou technikou.

Klíčová slova: fugát z BPS, pH, tepelné zahušťování, ztráty dusíku, recyklace živin

Maximization the Content of Nutrients in Fugate Using Heat Thickening

Summary

There has been a lot of discussion on how to dispose with the biogas station waste. Many questions have arisen regarding how to recycle this waste in the most economical and ecological way. Recently, there have been studied several methods which may prove suitable and this diploma thesis focuses on one of them which is liquid part of digestate – fugate, a product of anaerobic digestion.

The first part of the thesis describes both the biogas plants in operation and anaerobic digestion and scrutinizes the plant waste which is known as digestate, separate, and mainly liquid part of digestate, fugate. The thesis introduces means of treatment of these substances and suggests improving their further usage in the Czech Republic.

The second part deals with testing of two methods used in pre-adjustment of fugate. The first method applies physical and chemical techniques such as vacuum evaporation. The second method is of biological base and is known as nitrification. The research has been conducted in ČZU laboratories. Such indicators as pH, content of nitrogen substances, electrical conductivity or chemical oxygen demand were monitored during the experiment. These parameters were observed while raw fugate, fugate after nitrification and fugate for vacuum evaporations were used. At the end of the experiment the results were compared with each other and any changes in concentration of these substances were monitored, in particular changes of the amount of total ammonia nitrogen (TAN) or pH and their effects on other attributes.

The research has shown that nitrogenous nutrients (i.e. TAN) remains in great extent in the fugate for vacuum evaporations. Also the theory that pH affects significantly preservation of the nutrients has been proved. To achieve this a transformation from alkaline to acid is required. The method of vacuum evaporation may prove to be both economical and environmentally friendly because of the preservation of the nutrients with almost no leak of volatile organic compounds, for example ammonia. In addition to that, another advantage is that the number of agricultural machinery used in farming may be lowered substantially.

Keywords: Fugate from biogas station, pH, vacuum evaporations, nitrogen loss, nutrient recycling

Obsah

1 ÚVOD	1
2 HYPOTÉZA A CÍLE PRÁCE	2
3 LITERÁRNÍ REŠERŠE	3
3.1 Bioplynové stanice	3
3.1.1 Zemědělská bioplynová stanice	3
3.1.2 Čistírenské bioplynové stanice	4
3.1.3 Ostatní bioplynové stanice.....	4
3.1.3.1 Průmyslové	4
3.1.3.2 Komunální	4
3.2 Anaerobní digesce	5
3.2.1 Fáze anaerobní digesce	6
3.2.1.1 Hydrolýza	6
3.2.1.2 Acidogenze	6
3.2.1.3 Acetogenze	6
3.2.1.4 Methanogenze.....	6
3.2.2 Faktory ovlivňující anaerobní digesci.....	7
3.2.2.1 Teplota	7
3.2.2.2 Hodnota pH	7
3.2.2.3 Přítomnost živin.....	8
3.2.2.4 Vlhkost	8
3.2.3 Produkty anaerobní digesce	9
3.3 Digestát	10
3.3.1 Vlastnosti digestátu.....	10
3.3.2 Agronomické využití digestátu	11
3.3.3 Další využití digestátu	12
3.3.4 Legislativa.....	13
3.4 Separát	14
3.4.1 Vlastnosti a využití separátu	14
3.4.2 Legislativa.....	15
3.5 Fugát	15
3.5.1 Vlastnosti fugátu	15
3.5.2 Obsah dusíkatých látek	16
3.5.3 Agronomické využití fugátu	17
3.5.4 Další využití fugátu.....	17
3.5.5 Technologie úpravy fugátu	17

3.5.5.1	Fyzikálně – chemické metody	18
3.5.5.2	Biologické metody.....	20
3.5.6	Legislativa.....	21
4	METODIKA	22
4.1	Vlastní pokus – úprava fugátu	22
4.1.1	Úprava hodnoty pH.....	22
4.1.2	Nitrifikace	23
4.1.3	Odpařování vody.....	23
4.2	Analytické metody	25
4.2.1	Stanovení hodnoty pH a konduktivity	25
4.2.2	Stanovení koncentrace sloučenin dusíku	25
4.2.2.1	Stanovení koncentrace N-amon.....	25
4.2.2.2	Stanovení N-NO ₂	26
4.2.2.3	Stanovení N-NO ₃	26
4.2.3	Stanovení CHSK.....	26
5	VÝSLEDKY	27
5.1	Úprava pH.....	27
5.2	Hodnota pH surového fugátu a produktů zahuštění.....	27
5.3	Konduktivita surového fugátu a produktů zahuštění	29
5.4	Vliv hodnoty pH na koncentraci N-amon v produktech zahuštění a na distribuci dusíku mezi tyto produkty	30
5.5	Vliv hodnoty pH na CHSK v produktech zahuštění	33
6	DISKUSE	35
6.1	Spotřeba kyseliny na úpravu hodnoty pH.....	35
6.2	Distribuce N-amon mezi produkty tepelnéhozahušťování fugátu	35
6.3	Konduktivita zkoumaných složek	36
6.4	CHSK zkoumaných složek.....	36
6.5	Tepelné zahušťování po aplikaci nitrifikace.....	37
6.6	Celkové zhodnocení procesu a směřování do budoucna.....	38
7	ZÁVĚR.....	39
8	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	40

1 ÚVOD

Za posledních deset let se výrazně zvýšil počet bioplynových stanic ve střední Evropě, jedním z důvodů je neustálý rozvoj obnovitelných a alternativních zdrojů výroby energie. Anaerobní digesce je jednou z cest využívání alternativních zdrojů energie a úspory neobnovitelných zdrojů, zejména fosilních paliv.

Hlavním produktem bioplynových stanic je energeticky bohatý bioplyn a fermentační zbytek zvaný digestát. Digestát lze dále separovat na tuhou část, která se nazývá separát a na kapanou část zvanou fugát. K separaci se používají převážně šnekové lisy. Využití bioplynu, jako zdroje energie je jasné, ovšem využití fermentačního zbytku je stále ještě v začátcích. Při využívání digestátu hrají značnou roli vstupní suroviny, které jsou v BPS zpracovávány. Digestát lze aplikovat na zemědělských a nezemědělských půdách přímo jako hnojivo. Separát je možné kompostovat, využívat jako pěstební substrát či po dosušení a následném peletizování lze využít, jako tuhé palivo. Fugát lze použít pro přípravu kapalného hnojiva, nebo jej lze přímo aplikovat na ornou půdu.

Fugát obsahuje vysoké koncentrace živin, zejména amoniakálního dusíku (dále jako N - amon) a fosforu. Současnou běžnou praxí nakládání s fugátem je jeho relativně dlouhodobé skladování v uskladňovacích nádržích a jeho následná aplikace cisternami přímo na zemědělskou půdu. Nevýhodou využití surového fugátu jako hnojiva je relativně malý podíl sušiny ve velkém objemu balastní vody, což navyšuje náklady na převoz a aplikaci. Dalším problémem je zásaditá hodnota pH, při které je ve fugátu obsažen vysoký podíl nedisociovaného N- amon. Těkavý NH_3 může unikat do ovzduší jak při skladování, tak při aplikaci hnojiva na půdu, což je nežádoucí jev jak z environmentálního, tak i z ekonomického hlediska. Z hlediska legislativy je nutné fugát aplikovat do půdy do dvaceti čtyř hodin, což je v některých případech velmi náročné. Tento problém vede k rozvoji a inovacím různých technologií, jež by zefektivnily využití živin z fugátu a omezily přejezdy těžkou technikou po půdě. Jednou z cest, jak řešit tuto problematiku, je aplikace fyzikálně-chemických procesů vedoucích k minimalizaci ztrát dusíku a zakoncentrování živin obsažených ve fugátu. Do této oblasti můžeme zařadit i metodu tepelného zahušťování a odpařování přebytečné vody z fugátu. Jedná se o technologii energeticky náročnou, nicméně BPS se potýkají s nadbytkem produkce tepla a tepelné zahušťování by mohlo představovat jednu z možností, jak toto teplo využít a zároveň upravit fugát pro další využití.

2 HYPOTÉZA A CÍLE PRÁCE

Cílem práce je navrhnout optimální technologické podmínky pro tepelné zahušťování fugátu produkovaného v rámci zemědělských bioplynových stanic. Proces bude optimalizován z pohledu maximalizace obsahu živin ve zpracovaném fugátu a z pohledu minimalizace ztrát živin (zejména úniku volného amoniaku).

Základní hypotézou práce je, že z hlediska racionálního využití živin obsažených v surovém fugátu bude při odpařovacím procesu stěžejní zejména hodnota pH, kterou bude nutno regulovat za účelem minimalizace úniku amoniaku. Předpokládá se, že bude možno navrhnout podmínky procesu optimální nejen z pohledu ztrát dusíku ale i z pohledu ekonomiky provozu pro případ praktické realizace postupu v objektech bioplynových stanic.

3 LITERÁRNÍ REŠERŠE

3.1 Bioplynové stanice

Bioplynové stanice (dále jako BPS) jsou moderní a ekologická zařízení, která jsou široce rozšířená po celém světě a mohou zpracovávat široké spektrum materiálů organického původu. Jedná se například o rostlinné suroviny, statková hnojiva, biologicky rozložitelný odpad a materiály jatečného původu. Prostřednictvím procesu anaerobní digesce, která probíhá za nepřístupu vzduchu v uzavřených reaktorech, produkují BPS bioplyn, který je nejčastěji používán k výrobě obnovitelným zdrojů energie a tepla, a dále digestát, který lze využít jako kvalitní hnojivo (Al Seadi et al., 2011).

Podle toho, jakou biomasu bioplynová stanice zpracovává, rozlišujeme tři typy stanic: zemědělské, čistírenské a bioplynové stanice s označením ostatní, které lze dále dělit na průmyslové a komunální.

3.1.1 Zemědělská bioplynová stanice

Vstupní substrát těchto stanic je převážně tvořen statkovými hnojivy, jako je kejda a jiné odpady z živočišné výroby a dále cíleně pěstovanými plodinami, jako jsou například: kukuřice, obiloviny, plodiny z čeledi bobovité a další. Stanice se často nacházejí přímo v areálech zemědělských provozů, velkou výhodou je, že při zpracování dochází ke stabilizaci materiálu, což výrazně snižuje zatížení oblasti pachovými látkami (Al Seadi et al., 2011).

Zpočátku byla anaerobní fermentací zpracovávána hlavně kejda. Dnes je velká pozornost věnována především zpracování substrátů s vyšším energetickým potenciálem. Jedná se o energeticky výnosné plodiny zmíněné v předchozím odstavci. Využití těchto materiálů zabezpečuje stabilní přísun vstupních surovin do reaktoru a zajišťuje tak plynulý chod BPS (Brandejsová a Příbyla, 2010).

Dalším zajímavým substrátem pro výrobu bioplynu v České republice se jeví fytomasa z trvalých travních porostů (TTP). Velkou výhodou je, že TTP - louky a pastviny, tvoří přibližně čtvrtinu výměry obhospodařované zemědělské půdy. Pokles stavu skotu v posledních letech a zvyšující se produktivita zemědělství jsou hlavními důvody produkce rostlinné biomasy. Využití této biomasy k anaerobní fermentaci se jeví jako velmi perspektivní řešení (Kajan a kol., 2010).

3.1.2 Čistírenské bioplynové stanice

Tyto bioplynové stanice zpracovávají pouze kaly z čistíren odpadních vod a bývají součástí čistírny odpadních vod. Technologie anaerobní digesce je využívána za účelem anaerobní stabilizace kalu. Tyto technologie nejsou určeny ke zpracování bioodpadů a k nakládání s odpady, ale slouží pouze jako součást kalového hospodářství čistíren odpadních vod jako celku. Vzhledem ke svému původu, čistírenský kal obsahuje významné množství biologických a chemických škodlivin. Limitujícím faktorem při využití čistírenských kalů k výrobě bioplynu jsou vstupní suroviny. Vysoký obsah škodlivin v kalu je spojen s následnou přítomností rizikových látek v digestátu (Smith, 2011).

V dnešní době existují čistírny, které mají volnou kapacitu v reaktoru a nechají si dovážet bioodpad, který následně zpracovávají anaerobní fermentací. V tomto případě se ovšem nejedná o typicky čistírenské BPS. Na velkých čistírnách probíhá stabilizace kalu anaerobní digescí a zároveň jímání bioplynu, který je z velké části, dále využívám pro účely čistírny, jako tepelný zdroj, anebo méně často jako zdroj elektrické energie (Kuglarz and Mrovec 2009).

3.1.3 Ostatní bioplynové stanice

V rámci ostatních bioplynových stanic můžeme bioplynové stanice rozdělit na průmyslové a komunální (Bačík, 2008).

3.1.3.1 Průmyslové

Průmyslové bioplynové stanice mohou zpracovávat výlučně nebo alespoň zčásti rizikové vstupy. Mezi rizikové vstupy patří zejména jateční odpady, kaly z různých provozů (např. čistíren odpadních vod) či odpady z farmaceutického průmyslu. Platí zde zvýšené požadavky a nároky na technologii a na splnění všech podmínek provozu. Zejména dodržování hygienických podmínek minimalizuje riziko vyplývající ze vstupů. Zde jsou problémy s pachovými emisemi při samotné dopravě a následně i při manipulaci se surovinou (Brandejsová a Příbyla 2009).

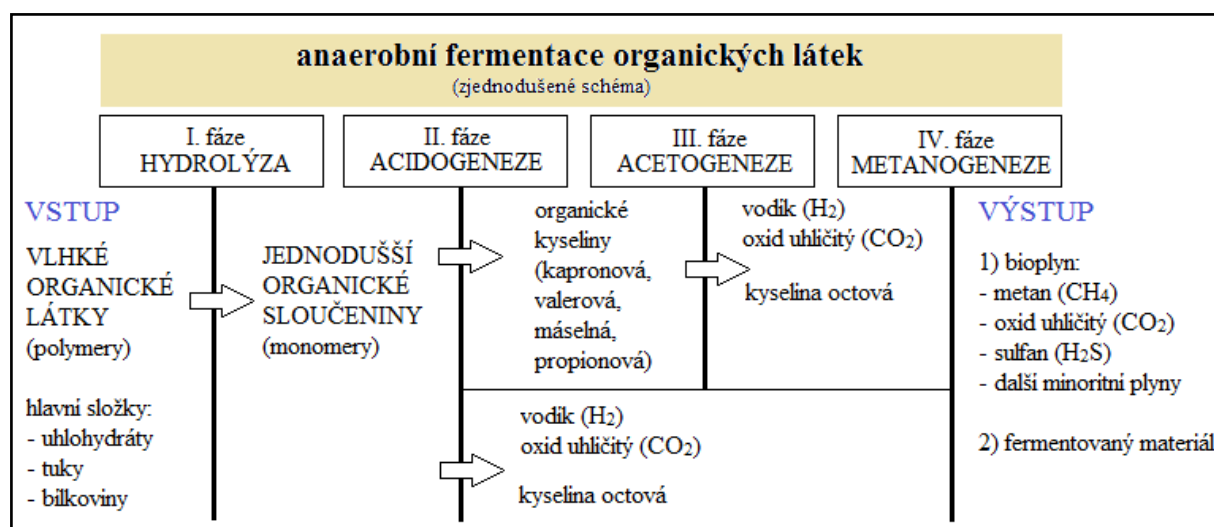
3.1.3.2 Komunální

Komunální bioplynové stanice zpracovávají převážně komunální bioodpady, případně i jiné biologicky rozložitelné odpady. Za komunální odpad se považuje odpad z údržby zeleně, vytríděné bioodpady z domácností a stravovacích provozů (restaurací a jídelen). Hlavní problém je však spojen s příjmem vstupního materiálu, z důvodu pachových emisí. Pachová

zátěž může být kupříkladu minimalizována uzavíratelnou halou s technologií čištění vzduchu (Al Seadi et al., 2011).

3.2 Anaerobní digesce

Proces anaerobní digesce je též nazýván anaerobní stabilizace, methanová fermentace, methanizace apod. Tabulka č. 1 popisuje anaerobní rozklad organických látek, který probíhá v několika etapách (Kára a kol., 2007).



Tabulka 1: Anaerobní fermentace z hlediska tvorby a přeměny organických látek.

Anaerobní digesce je soubor několika na sebe navazujících procesů, na kterých se podílí základní skupiny anaerobních mikroorganismů. Produkt jedné skupiny mikroorganismů se stává substrátem skupiny druhé, a proto výpadek jedné skupiny může způsobovat poruchy v celém systému (Lee et al., 2009).

Anaerobní digesce je složena ze čtyř fází, které se nazývají: hydrolýza, acidogeneze, acetogeneze, metanogeneze. Každá fáze má jiné provozní podmínky z důvodu různých druhů bakterií, které se v průběhu procesu uplatňují (Dohányos, 2008).

Pastorek a kol. (2004) uvádí hned několik výhod při zpracování materiálů anaerobní fermentací. Hlavní výhodou je produkce bioplynu, ale i možnost využití odpadních produktů, jako organických hnojiv. Velký význam to má především pro zemědělské podniky. Pokud zpracovávají vlastní organický materiál a vyprodukované hnojivo využívají ve svém podniku a neuvádějí je na trh, nemusí se řídit legislativními ustanoveními zákona č. 156/1998 Sb. o hnojivech ve znění pozdějších předpisů, týkajícími se povinnosti registrovat hnojiva uváděná

na trh. Další výhodou je získání doplňkového zdroje energie. Nejvýhodnější variantou se jeví využití bioplynu pro své vlastní potřeby buď přímo pro ohřev teplé užitkové vody, nebo pomocí kogenerační jednotky lze vyrobit elektrickou energii (Pastorek a kol., 2004).

3.2.1 Fáze anaerobní digesce

3.2.1.1 Hydrolýza

První fáze anaerobní digesce se nazývá hydrolýza. Dochází zde k rozkladu makromolekulárních rozpuštěných i nerozpuštěných organických látek, jako jsou polysacharidy, lipidy a proteiny na nízkomolekulární látky rozpustné ve vodě pomocí extracelulárních hydrolytických enzymů produkovaných hlavně fermentačními bakteriemi (Dohányos, 2008). V této fázi vznikají nízkomolekulární látky, aminokyseliny a vyšší organické látky, které jsou schopné transportu dovnitř buňky (Dohányos, 2008).

3.2.1.2 Acidogenze

Při další fázi zvané acidogeneze jsou nízkomolekulární látky, které se nacházejí uvnitř buňky, rozkládány na jednodušší organické látky, jako jsou kyseliny, alkoholy, CO₂, H₂O (Dohányos, 2008).

Vznik oxidu uhličitého (CO₂), vodíku (H₂) a kyseliny octové (CH₃COOH) umožňuje metanogenním bakteriím tvorbu metanu. Kromě toho vznikají jednodušší organické látky, nižší mastné kyseliny a alkoholy (Dohányos, 2008).

3.2.1.3 Acetogenze

Ve třetím stádiu – acetogenezi - dochází ke štěpení nižších organických kyselin na H₂, CO₂ a CH₃COOH (Dohányos, 2008). Zároveň probíhá také autogenní respirace CO₂ a H₂ homoacetogeními mikroorganismy (Brandejsová a Příbyla, 2009). Bakterie syntrofních druhů rozkládají kyselinu propionovou na kyselinu octovou, vodík a oxid uhličitý a štěpí delší alifatické kyseliny se sudým počtem uhlíků na kyselinu octovou a vodík. Řetězce s lichým počtem uhlíků se štěpí na kyselinu propionovou, octovou a vodík (Archer, 1989).

3.2.1.4 Methanogenze

V poslední fázi dochází pomocí methanogenních mikroorganismů k tvorbě bioplynu. Acetotrofní metanogenní bakterie rozkládají kyselinu octovou na metan a oxid uhličitý a hydrotrofní methanogenní bakterie produkují metan z vodíku a oxidu uhličitého. Methanové bakterie vytváří v alkalickém prostředí metan, oxid uhličitý a H₂O. Tyto mikroorganismy

jsou nejdůležitější trofickou skupinou a mají konkrétní požadavky na substrát i životní podmínky (Schulz and Eder., 2004).

3.2.2 Faktory ovlivňující anaerobní digesce

3.2.2.1 Teplota

Se změnou teploty se mění i rychlost uskutečňujících se pochodů. Pro zajištění stability procesu je nutné udržovat konstantní teplotu. Zejména methanogenní bakterie jsou náchylné na prudkou změnu teploty. Při dlouhodobější změně dochází ke změně zastoupení mikroorganismů. Běžně se vyskytují tři optimální teplotní pásma, na která jsou vázány různé kmeny bakterií. Většina v současnosti provozovaných bioplynových stanic pracuje v mezofilní teplotní oblasti (Schulz and Eder., 2004). V tabulce č. 2 můžeme vidět teplotní rozmezí pro určité typy mikroorganismů.

	T min [°C]	T optimální [°C]	T max [°C]
Psychrofilní	<0	<15	<20
Termotolerantní mezofyly	<5	>15	>20
Mezofilní	>5	<45	<50
Termotolerantní termofily	<25	>45	>50
Termofilní	>25	>45	>50
Termotolerantní extrémní termofily	<45	>65	>70
Extrémní termofily	>45	>65	>70

Tabulka 2: znázornění teplot vhodných pro anaerobní fermentaci. (Wiegl, 1990)

3.2.2.2 Hodnota pH

Jako optimální hodnoty pH jsou uváděny neutrální až mírně kyselé hodnoty 6,8 – 7,5. Pokud je pH u vstupního materiálu nižší než 5, mohou se začít objevovat inhibiční účinky procesu. V praxi se pH vstupního substrátu reguluje alkalickými přísadami nebo homogenizací směsných materiálů. Hodnota pH může být zvýšena uměle například přidáním báze Ca (OH)₂, Na₂ CO₃, NaOH). Bylo prokázáno, že některé kmeny metanogenů se mohou rozvíjet, i v silně alkalickém prostředí (Bischofsberger et al., 2005).

Nejčastější příčina výkyvu hodnoty pH je přetížení reaktoru, z důvodu nahromadění kyselin je celý proces anaerobní digesce inhibován. Z toho důvodu je nutné sledovat zatížení

reaktoru podle množství a složení mastných kyselin v médiu průběžně tak, aby nedošlo ke zhroucení celého procesu, případně je třeba udržovat dostatečnou neutralizační kapacitu přidávkem alkalizačních činidel. Hodnotu pH výrazně ovlivňuje rovnováhu $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$. S rostoucím pH stoupá zastoupení volného nedisociovaného NH_3 , čímž stoupá i toxicita. Při nízkém pH mohou působit inhibičně mastné kyseliny a při vysokém pH může inhibici procesu způsobit amoniak (Henze and Harremoes, 1983).

3.2.2.3 Přítomnost živin

Pro správný průběh procesu anaerobní digesce je vyžadován optimální poměr N (dusíku) a P (fosforu) k organickým látkám. Z bilance produkce biomasy se udává poměr C:N:P v rozmezí od 300 : 6,7 : 1 až do 500 : 6,7 : 1. Vedle dusíku a fosforu je žádoucí přítomnost řady živin. Většinou u substrátů přirozeného původu, je množství živin dostačující, avšak hlavní vliv na produkci bioplynu má poměr C:N (Dohányos, 2009). Pastorek a kol. (2004) uvádí, že optimální poměr C:N je 30:1 Vysoký obsah dusíkatých látek má negativní účinky na složení bioplynu. V praxi se získává optimální poměr míšením materiálů.

3.2.2.4 Vlhkost

Z hlediska vlhkosti zpracovávaného materiálu lze rozdělit anaerobní digesci do dvou skupin, jedná se o mokrou anebo o suchou anaerobní digesci.

a) Mokrý anaerobní digesce

Jedná se o nejběžnější metodu fermentace organických materiálů. Optimální sušina substrátu by se měla pohybovat maximálně do 12 % (Škvoran a kol., 2012). Karafiát a kol. 2009 uvádí, že při obsahu sušiny kolem 5% je neúnosná spotřeba tepla na ohřátí materiálu. Jako substráty slouží prasečí a hovězí kejda, siláže (kukuřičné, travní), senáže apod. Materiály s vyšším obsahem sušiny (podestýlka) se mohou před vstupem do fermentoru ředit kejdou nebo procesní vodou, tak aby vznikl odpovídající obsah sušiny (Váňa a kol., 2005).

b) Suchá anaerobní digesce

Zemědělské provozovny, které nemají k dispozici základní kapalný substrát, mohou využívat technologii suché fermentace. Tato technologie používá substrát s obsahem sušiny minimálně 20%, nejčastěji se však používá substrát o obsahu sušiny v rozmezí 30 až 35 %. Jedná se o substráty, jako je bioodpad nebo podsítná frakce z mechanicko-biologické úpravy odpadů (Karafiát a kol., 2009).

3.2.3 Produkty anaerobní digesce

Hlavním produktem anaerobní digesce je bioplyn, dále vzniká odpadní produkt digestát, jenž bývá dále dělen na fugát a separát, které budou dále popsány v kapitolách 1.3, 1.4 a 1.5.

Bioplyn je vysoce kvalitní obnovitelný zdroj energie, který poskytuje celou řadu možností energetického využití. Havlíčková (2008) popisuje bioplyn jako směs plynů, mezi které patří CH₄, CO₂, H₂, N₂ a H₂S. Obsah těchto složek se odvíjí v závislosti na vstupním materiálu a na kultivačních podmínkách (teplota, pH, doba zdržení, atd.). V tabulce č. 3 je znázorněné průměrné složení bioplynu.

podíl	koncentrace
Methan (CH ₄)	50 – 75 objem. %
Oxid uhličitý (CO ₂)	25 – 50 objem. %
Dusík (N ₂)	2 – 8 objem. %
Kyslík (O ₂)	stopové množství
Vodík (H ₂)	stopové množství
Sulfan (H ₂ S)	stopové množství
Amoniak (NH ₃)	stopové množství

Tabulka 3: Průměrné složení bioplynu. (Al Seadi et al., 2008)

- Majoritní složky – CH₄, CO₂

Bioplyn obsahuje metan v rozmezí 50 – 75% objemu. Zbytek je tvořen především oxidem uhličitým (Al Seadi et al. 2008).

- Minoritní složky – N₂, H₂, O₂, H₂S, NH₃

Pastorek a kol. (2004) uvádí, že bioplyn by byl v nejlepším případě tvořen jen dvěma majoritními plyny, a to metanem a oxidem uhličitým.

Straka a kol. (2006) rozdělují minoritní látky vyskytující se v bioplynech na látky přirozené, vznikající z rozkladů přírodních materiálů a na složky pocházející z materiálů uměle vyrobených. Většina minoritních látek vzniká přirozeně. Je jim upřena pozornost z důvodu vlivu na technické zařízení. Minoritní látky mohou být zdrojem korozních problémů, nebo způsobují negativní toxické účinky. Jako hlavní minoritní látky uvádí Straka a kol. (2003) organohalogenové sloučeniny a v nezanedbatelné míře i organokřemičitanové látky.

Vysoký obsah oxidu uhličitého (CO₂) je známkou nevhodných podmínek anaerobní fermentace. Přítomnost volného kyslíku, s výjimkou počáteční fáze procesu, může být zapříčiněna zavzdušňováním pracovního prostoru. Tento stav je nežádoucí z bezpečnostního

hlediska, protože smícháním metanu se vzdušným kyslíkem vzniká výbušná směs (Monnet, 2003).

Pastorek a kol. (2004) uvádí jako další složku bioplynu sulfan, která vzniká většinou při biochemických procesech, při rozkladu siřných proteinů. Obsah sulfanu v bioplynu může být velmi proměnlivý. Velmi vysoký podíl byl zaznamenán zejména při zpracování exkrementů prasat a drůbeže oproti exkrementům z chovu skotu. Mužík a Slejška (2003) ve své publikaci také uvádějí sulfan jako problémovou složkou bioplynu. Při spalování bioplynu příčinou tvorby kyseliny sírové (H_2SO_4), která při kondenzaci ze spalin způsobuje korozi. Proto je nutné sulfan při vyšší koncentraci z bioplynu odstraňovat. K odstranění se nejčastěji používá chemická adsorpce H_2S do pevné látky (FeO , Fe_2O_3) nebo biologická metoda. Při této metodě se používají siřné bakterie, které v aerobním prostředí oxidují H_2S na elementární síru a sírany v závislosti na pH a teplotě. Tyto sloučeniny jsou také příčinou možného zápachu bioplynu (Váňa, 2010). Bioplyn obsahuje nejen H_2S , ale i jiné sloučeniny síry, jako jsou siloxany a halogenové a aromatické sloučeniny. Obsahy těchto látek jsou nízké, ale mohou mít negativní vliv na životní prostředí. Způsobují například lokální snížení kvality ovzduší, úbytek stratosférického ozónu, či skleníkový efekt (Rasi et al., 2007).

Dohányos (2008) uvádí, že k vysoké koncentraci nedisociované formy amoniaku dochází především při zpracovávání bílkovinných substrátů, mezi které se řadí např. kukuřičný výluh, mouky rostlinného původu (sójová, arašídová) nebo koncentrované exkrementy hospodářských zvířat (kejda skotu, prasat a drůbeží kejda), kdy koncentrace amoniaku může být vyšší než 4g/l. Inhibici amoniakem lze do určité míry zamezit nebo zmírnit postupnou adaptací biomasy, účinnější je však kofermentace substrátů s vyšším a nižším obsahem dusíku. Kofermentace kejdy, hnoje a energetických plodin přispívá k ochraně klimatu. Využitím této kofermentace se sníží roční emise skleníkových plynů o více než 5 milionů tun ekvivalentu CO_2 . CO_2 je zneškodněn oxidací (Amon a Boxberger 2000).

3.3 Digestát

Digestát je zbytek po fermentačním procesu, který vzniká anaerobní fermentací v bioplynových stanicích.

3.3.1 Vlastnosti digestátu

Digestát je heterogenní tekutina s obsahem sušiny pohybující se v rozmezí 7 – 12 % (Dostál a kol., 2014). Vlastnosti digestátu, složení a stupeň stability jsou především závislé na použitých vstupních materiálech, době zdržení a způsobu zpracování. Výběr suroviny a

fermentace musí směřovat k určitému stupni stability a určitému obsahu organické hmoty, aby bylo zamezeno negativním účinkům, které může mít vstupní substrát (Alburquerque et al., 2012).

Digestát obsahuje vysokou koncentraci látek, jako je dusík, fosfor a draslík v dostupné formě (Madsen et al., 2011), na základě těchto informací ho někteří autoři zařazují do kategorie anorganických (Tambone et al., 2010), a to i přesto že v legislativě se o něm mluví jako o organickém, statkovém hnojivu. Makádi et al. (2012) uvádějí, že digestát má vyšší obsah draslíku a fosforu než kompost, a proto je vhodnější k obohacení půdy o tyto prvky. Navíc všechny fosfor se v digestátu vyskytuje v dostupných formách pro rostliny.

3.3.2 Agronomické využití digestátu

Recyklace digestátu, kdy je využit jako hnojivo je považována za nejvíce udržitelné využívání pro společnost obecně a pro životní prostředí zejména. Slouží k zachování omezených přírodních zdrojů, zejména fosilního zdroje minerálního fosforu. Celkovým cílem je zajistit výrobu vysoce kvalitního digestátu pro následné využití k zemědělským účelům (Al Seadi et al., 2008).

Kvalitní digestát, který je vhodný pro účely hnojení, musí splňovat určité vlastnosti. Jedná se o obsah živin, hodnotu pH, obsah sušiny a organické sušiny a stejnorodost. Neméně důležité jsou vlastnosti související se zdravím a bezpečností, což je čistota, kdy požadujeme, aby digestát neobsahoval fyzické nečistoty (plast, kameny, sklo, non-stravitelné látky, atd.). Jsou stanoveny hygienické požadavky na patogenní látky, aby digestát nebyl nebezpečný pro životní prostředí a živé organismy. Nejlepší cesta k zajištění digestátu, jako hodnotného hnojiva je použití kvalitních surovin jako substrátu pro anaerobní digesci (Al Seadi and Lukehurst, 2012).

Při aplikaci digestátu na půdu je žádoucí aby poměr C:N byl v rozmezí 20 až 10: 1. Účinná metoda, jak dosáhnout takových hodnot je kofermentace různých materiálů např.: kejdy s rostlinnými materiály (Marada, 2008). Průměrně je poměr fosforu (P) : draslíku (K) v digestátu 1 : 3, což je ideální poměr pro pěstování obilí a řepky. Optimálním dávkováním lze předejít k nahromadění prvků K a P v půdě. Při snížení dávkování ovšem dojde i ke snížení obsahu dusíku a ten je nutné doplnit umělými hnojivy (Makádi et al., 2012).

Kajan a kol. (2010) ve své publikaci uvádí, že digestát ve srovnání s klasickými statkovými hnojivy má vzhledem k použitým surovinám poměrně vysoký celkový obsah dusíku (0,2-1 %) v surové hmotě, dále uvádí, že digestát může obsahovat patogenní organismy, jejichž množství závisí na zpracovávané surovině a technologii zpracování. Podíl

nerozložené biomasy je podmíněn kultivačními podmínkami a obsahem rozložitelných a nerozložitelných organických látek v původním substrátu. Pfundtner (2002) ve své publikaci varuje, že digestát může obsahovat i toxické látky, které přichází již se vstupním materiálem. Tyto prvky není možné odbourat anaerobní digescí a při následném využití odpadních produktů mohou způsobit nežádoucí znečištění. Nejčastěji se dostávají do materiálu skrze doplňkové látky v krmivech pro zvířata, potravinářský průmysl, kaly, zbytky tuků či odpadní vodu. Obsah těchto látek je oproti minerálním hnojivům vyšší, ovšem oproti kompostům i čistírenským kalům je obsah těchto těžkých kovů v digestátu menší. Toto tvrzení dokazuje i studie Makádi et al. (2012), kde je uvedeno, že při pokusech na půdách hnojených dusíkem v množství 150 kg/ha byl obsah těžkých kovů v půdě (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) nižší při aplikaci digestátu v porovnání s komposty a čistírenskými kaly. Vzhledem k obsahu snadno přístupných makro i mikroživin je digestát cenné hnojivo, vhodné pro použití stejným způsobem jako je tomu u surové kejdy (Al Seadi et al., 2008).

3.3.3 Další využití digestátu

Dalším možným způsobem je použití digestátů mimo zemědělskou a lesní půdu jako rekultivačních materiálů. McGavern (2011) uvádí, že digestát se dá použít i při pokrývce skládek, k regeneraci kontaminovaných a vyčerpaných půd. Legislativně to řeší vyhláška č.341/2008 Sb., která upravuje podrobnosti nakládání s biologicky rozložitelnými odpady (dále jako BRO). Digestáty vyráběné z BRO a používané mimo zemědělskou a lesní půdu se nazývají rekultivační digestáty. Vyhláška stanovuje přesné požadavky na zařízení pro zpracování BRO podle kapacity a typu těchto zařízení a podle druhu zpracovávaných BRO. V provozním řádu BPS musí být např. jednoznačná specifikace vstupů a předpokládaných výstupů, skladování vstupů, opatření k zamezení vzniku a záchytu emisí pachových látek. Výstupy z BPS se v této vyhlášce dělí do 4 skupin a 2. skupina ještě na 3 třídy podle způsobu jejich použití. Rekultivační digestáty je možno použít např. na povrchu terénu u rekreačních a sportovních zařízeních, v městských parcích a při rekultivaci skládek. Rekultivační digestáty musí splňovat určité znaky jakosti podle vyhlášky č. 341/2008 Sb., jako je maximální vlhkost 98 % hm., obsah celkového N přepočteného na sušinu musí být vyšší než 0,3 % hmotnosti a pH musí být v rozmezí 6,5 – 9,0. Vyhláška č. 341/2008 Sb. určuje také účinnosti hygienizace na základě sledování indikátorových mikroorganismů. Dále udává přesné limity rizikových látek a prvků pro rekultivační digestát. Limitní ukazatelé jsou znázorněny v tabulce č. 4.

Sledovaný ukazatel	Třída 1	Třída 2	Třída 3
As	10	20	30
Cd	2	3	4
Cr	100	250	300
Cu	170	400	500
Hg	1	1,5	2
Ni	65	100	120
Pb	200	300	400
Zn	500	1200	1500
PCB	0,02	0,2	-
PAU	3	6	-

Tabulka 4: Limitní ukazatele rizikových látek a prvků v rekultivačním digestátu.

Rekultivační digestáty třídy 1 se používají na úpravy povrchů terénu městské zeleně včetně parků a lesoparků. Digestáty třídy 2 a 3 jsou používány na půdu, která slouží k pěstování energetických, technických a okrasných rostlin, dále v intravilánu průmyslových zón, u liniových staveb, při rekultivacích, k obohacování antropogenních půd a jako suroviny pro výrobu rekultivačních substrátů. Ve fermentoru by měla být dodržována minimální teplota 55 °C po dobu 24 hodin bez přerušení a celková doba zdržení ve fermentoru by měla být nejméně 20 dnů, kvůli zabezpečení správné hygienizace. Dosažení a udržení minimální teploty není nutné, pokud jsou zpracovávaným bioodpadem rostlinné tkáně. Pokud by byla doba expozice kratší anebo provozní teplota nižší, je nutné BRO předupravit a to po dobu jedné hodiny při teplotě 70°C (Marada, 2008)

3.3.4 Legislativa

Chemické složení digestátu musí být v souladu s platnou legislativou a jsou na něj kladeny přísné požadavky (Marada et al., 2008).

Digestáty spadají do kategorie organických a statkových hnojiv se sušinou nejvýše 13 %, a musí splňovat následující limitní obsahy rizikových prvků, dle vyhlášky 131/2014 Sb. Limitní hodnoty jsou uvedeny v tabulce č. 5. Příručka vydaná ministerstvem zemědělství ČR uvádí, jako maximální dávku 10 tun suché hmoty digestátu aplikovanou na jeden hektar v průběhu tří let.

mg/kg sušiny							
Cd	Pb	As	Cr	Cu	Mo	Ni	Zn
2	100	20	100	250	20	50	1200

Tabulka 5: Organická a statková hnojiva se sušinou max 13%.

Legislativa dále upravuje skladování digestátu. Jelikož platí omezení pro použití digestátu na půdu mimo vegetační období, je nutné vyřešit jeho skladování. Skladování a způsob používání hnojiv musí být v souladu s vyhláškou č. 377/2013 Sb., O skladování a způsobu používání hnojiv, ve znění pozdějších předpisů. Pokud jsou odběr a využití digestátu částečně nebo zcela závislé na jiných subjektech (odběratelích), provozovatel zařízení by měl tuto věc ošetřit smluvním vztahem. Podle vyhlášky č. 377/2013 Sb. se digestát musí skladovat v nepropustných nadzemních, popřípadě částečně zapuštěných nádržích nebo v zemních jámkách. Při provozu jímek a nádrží se musí zamezit přítoku povrchových nebo srážkových vod do jámky nebo nádrže a především úniku digestátu do okolí (Marada a kol. 2008).

3.4 Separát

Digestát je možné rozdělit do dvou frakcí na tuhou část a kapalnou část. K rozdělení je se nejčastěji využíván vřetenový lis anebo dekantační odstředivka. Tuhá složka se nazývá separát (Fusch and Drogg, 2013)

3.4.1 Vlastnosti a využití separátu

Liedl et al. (2006) uvádí, že separát obsahuje přibližně 20 - 30 % celkové sušiny. Hodnota pH separátu se pohybuje v rozmezí v 8,0 až 9,0 (Dubský a Kaplan, 2012). Liedl et al. (2006) uvádějí, že velké procento fosforu zůstává zakonzentrováno právě v pevné frakci – separátu. Jejich pokusy ukázaly, že je výhodné hnojit separátem, protože se zvýší podíl fosforu v půdě.

Dále je možné separát využít pro přípravu kompostů. Kompostování pevné frakce zvyšuje koncentraci živin v kompostovaném materiálu. Separát lze také vysušit různými technologiemi, například slunečním zářením nebo s využitím přebytečného tepla z kogenerační jednotky. Vysušený materiál může být použit v a zahradnictví přímo, nebo v peletizované formě. Materiál může být použit i v lesních školkách nebo na zvláštní pěstební systémy, jako je produkce hub (Bauer et al., 2009). Dubský a Kaplan (2012) uvádějí, že po

vysušení obsah amonného dusíku výrazně klesne a separát lze do půdního substrátu a nedochází ke ztrátám.

3.4.2 Legislativa

Separát spadá podle legislativy do skupiny organických a statkových hnojiv se sušinou nad 13 %, a musí splňovat následující limitní obsahy rizikových prvků dle vyhlášky č. 131/2014 Sb. Limitní hodnoty jsou uvedeny v tabulce č. 6. Při aplikaci separátu je nutné zajistit zapracování do půdy do 48 hodin po aplikaci. Příručka vydaná ministerstvem zemědělství uvádí jako maximální dávku 20 tun suché hmoty digestátu aplikovanou na jeden hektar v průběhu tří let.

mg/kg sušiny							
Cd	Pb	As	Cr	Cu	Mo	Ni	Zn
2	100	20	100	150	20	50	600

Tabulka 6: Organická a statková hnojiva se sušinou nad 13%.

3.5 Fugát

Fugát je charakterizovaný jako tekutý zbytek po separaci digestátu. K odvodnění se používají především šnekové nebo válcové separátory, odstředivky a centrifugy a zřídka i sítopásové lisy (Dvořáček, 2008). Kromě mechanické separace uvádí Kajan a kol. (2010) další vyvíjené procesy oddělení vody z digestátů. Jedná se především o ultrafiltraci a reversní osmózu. Další fyzikální metodou je vícestupňové vakuové odpařování vody z digestátu využitím odpadního tepla z kogeneračních jednotek. Každý ze způsobů odvodňování digestátu má odlišnou účinnost a měrnou spotřebu energie. Nelze jasně určit nejvhodnější způsob, optimální řešení záleží na konkrétní BPS (Hutla, 2006).

3.5.1 Vlastnosti fugátu

Způsob použití fugátu je různý a mění se v závislosti na specifických podmínkách a kvalitě. Fugát je charakteristický svým obsahem sušiny pohybující se v rozmezí 2 % – 4 % (Pawlica, 2010) a hodnotou pH, která se pohybuje v rozmezí 7,6 až 8,4 (Akhiar et al., 2016). Podle studie Gong et al. (2010), kteří stanovovali obsahy makroživin ve fugátech, došli k závěru, že obsahy prvků byly následující: P 11 280 – 12 370 mg/kg, K 41 382 – 45 829 mg/kg, Mg 6 566 – 8 237 mg/kg a S 5 929 – 8 336 mg/kg v sušině. Andruschkewitsch et al.

(2013) stanovovali obsahy mikroživin ve fugátech, z jejich výsledků vyplývá, že obsahy byly následující: Fe 2311 – 2924 mg/kg, Mn 192 – 283 mg/kg, B 38 – 46 mg/kg a Zn 234 – 377 mg/kg v sušině.

3.5.2 Obsah dusíkatých látek

Při rozkladu organické hmoty se uvolňuje dusík. Dusík je zastoupen zejména ve formě amoniakálního dusíku (tj. N-NH₄⁺ a N-NH₃), protože téměř všechny dusíkaté látky jsou v průběhu anaerobních procesů přeměněny na zmíněný amoniakální dusík. Studie Möller a Müller (2012) o obsahu dusíku uvádí následující hodnoty. Obsah dusíku v amonné formě (N-NH₄⁺) nabýval hodnot od 1 185 do 1 379 mg/L, oproti tomu dusík ve formě nitrátové (N-NO₃⁻) dosahoval hodnot od 23 do 25 mg/L.

Dusík je v nízkých koncentracích nezbytný pro optimální funkci mikroorganismů, ovšem ve vyšších koncentracích má negativní dopad na jejich funkci (Henze and Harremoes, 1983). Roschke (2003) uvádí, že při 54% odbourání organických látek sušiny v reaktoru může až 70 % celkového dusíku přejít do amonné formy. Nemalou roli hraje též hodnota elektrické vodivosti (EC) a hodnota vodního výluhu, která udává obsah rozpustných solí a obsah přijatelných živin. Jedná se především o dusík ve formě amonné i nitrátové, fosforu, draslíku, hořčíku a vápníku, ale také stopové prvky jakými jsou železo, mangan, zinek, měď, bor, molybden (Tlustoš a kol, 2013).

Celkové obsahy dusíku nejsou fermentačním procesem snižovány. Pro lepší účinnost anaerobního procesu je nutné snižovat koncentraci amoniakálního dusíku přímo v reaktoru. Kapalný fugát je možné také fyzikálně – chemickými nebo biologickými procesy čistit od zvýšeného obsahu dusíku, CHSK apod., využívají se k tomu technologie, jako jsou stripování, reverzní osmóza, intenzifikované nitrifikace a denitrifikace, podtlakového odpařování apod. (Dvořáček a kol. 2009).

Ke snižování obsahu dusíku přímo v reaktoru nejsou zdaleka vhodné všechny metody. Například nelze použít metodu oddestilování amoniaku při vysokém pH a teplotě, neboť takové změny by měly negativní dopad na mikroorganismy i proces samotný. Dále nelze použít ani metodu přímého stripování vzduchem, protože použití bioplynu je komplikované vzhledem k jeho vlastnostem a jiný plyn by se ekonomicky nevyplatil. Nejjednodušší cestou k odstranění dusíku v reaktoru je naředění vstupního materiálu substrátem s výrazně nižším obsahem dusíku. Další možností je odstranění dusíku srážením amonných iontů do téměř nerozpustného struvitu, který vzniká reakcí amonných, hořečnatých a fosforečnanových iontů (Paclík a Záborská, 2008).

3.5.3 Agronomické využití fugátu

K přímému hnojení je vhodné používat pouze fugáty, které vznikají správným technologickým postupem, a v reaktoru probíhá optimální proces digesce. Hlavním problémem je vysoký podíl organicky vázaného dusíku v substrátu (Schievano et al., 2009). Kolář a Vaněk (2012) vysvětlují, že většina amoniálního dusíku se po separaci dostává do fugátu. Separát sice také obsahuje část dusíku, ale jde o dusík organický, který je pomalu hydrolyzovatelný a je tedy rostlinám prakticky nepřístupný.

Liedl et al. (2006) uvádějí, že při rozdělení digestátu na fugát a separát se z digestátu do fugátu přenesou především dusík v amoniakální formě. Hnojení fugátem testovali po dobu 6 let, kdy hnojili trávu a pole se zeleninou. Výnosy při alternativním hnojení fugátem se ukázaly stejně vysoké, nebo dokonce vyšší, než plochy zeleniny a trávy hnojené běžně dostupnými komerčními dusíkatými hnojivy.

Fugáty stejně jako digestáty spadají do kategorie organických a statkových hnojiv se sušinou nejvýše 13 % a musí splňovat následující limitní obsahy rizikových prvků, dle vyhlášky 131/2014 Sb. Limitní hodnoty jsou již uvedeny v kapitole o digestátu v tabulce č. 6.

3.5.4 Další využití fugátu

Fugát lze částečně recyklovat v provozu bioplynové stanice, k ředění nebo očkování čerstvých surovin, anebo je vypouštěn do čistíren odpadních vod, nikoliv však do vodních toků. Fugát je ale zatížen množstvím látek, při úplném převedení zpět do oběhu zařízení někdy dochází ke zvýšení koncentrace různých látek. Při opětovném použití je nutné dát pozor, jestli se v procesu nezakonzentrovaly soli nebo např. amoniak, tyto látky by mohly ohrozit fermentační proces (Dostál and Richter, 2008).

3.5.5 Technologie úpravy fugátu

Existují dva směry, kterými lze úpravu fugátu chápat. První směr je odstranění nebezpečných látek a následné nakládání s fugátem, jako s odpadní látkou anebo naopak zakonzertování látek ve fugátu, pro následné další využití. Tyto úpravy jsou nejčastěji aplikovány na dusíkaté látky. Dále jsou popsány jak metody pro odstranění dusíkatých látek, tak i pro získání dusíkatých látek v přijatelných formách.

3.5.5.1 Fyzikálně – chemické metody

a) Vakuové odpařování

Li et al. (2016) ve své studii testovali vakuové odpařování fugátu a následný vliv na vlastnosti živin v koncentrátu (zahuštěný fugát). Výsledky testu ukázaly, že výživové vlastnosti celkového amoniakálního dusíku a fosforu byly silně závislé na počátečním pH. Pokus probíhal tak, že vzorky byly upraveny na různé hodnoty pH za pomoci kyseliny sírové. Vakuové odpařování bylo prováděno v laboratorním vakuovém destilačním zařízení, kde se hlavní část skládala z tříhrdelné baňky, vodou chlazeným kondenzátorem a vakuovým čerpadlem, které je opatřené zařízením pro kontrolu tlaku. Baňka je obklopena termostatickou vodní lázní, pro regulaci teploty. Odpařovací zařízení je znázorněno na obrázku č. 1. Odpařování probíhalo za teploty 40 °C a při atmosférickém tlaku. A dále probíhala analýza, která potvrdila zakonzentrování dusíku i fosforu. Metoda se tedy jeví, jako velmi výhodná z hlediska úpravy a dalšího použití fugátu. Studie doporučuje takto upravený fugát aplikovat na jaře, protože živiny mohou být okamžitě spotřebovány rostlinami.



Obrázek č. 1: Ukázka odpařovacího zařízení. (Li et al., 2016)

b) Stripování amoniaku

Guštin and Marinšek-Logár (2011) zkoumali další možnost jak nakládat s fugátem a to pomocí stripování amoniaku. Jedná se o proces, kdy je z tekuté složky vyloučen těkavý NH_3 proudem plynu. Výhodou je, že inertní stripovací médium, může být například vzduch. Plyn je dále vháněn do kyselého roztoku, ve kterém je amoniak zachycen. Stripování amoniaku má tu výhodu, že nevyžaduje drahé chemikálie.

Ve snaze o překonání ekonomických překážek testovali autoři Tao and Ukwani (2015) tepelné stripování, ve které zkoumali stripování amoniaku z digestátu tepelnou cestou. K tepelnému odizolování dochází nejúčinněji při teplotě varu, kdy vodní páry a mlhy jsou zachyceny ve stripovací koloně, zatímco odizolovaný amoniak je zachycen do kyseliny sírové, kde z něj vzniká krystalický síran amonný. Při tepelném stripování je tepelná energie recyklována z výroby bioplynu, a proto se jedná o ekonomicky nenáročný proces (Anwar and Tao, 2016).

c) Srážení struvitu

Evans (2007), Munch and Barr (2001) uvádí jako další možnost získání živin z fugátu srážení struvitu. Srážení je výrazně ovlivněno hodnotou pH, která by se měla pohybovat v rozmezí hodnot 8,5 až 9. Ke vzniku krystalů struvitu ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dochází přidáním iontů Mg^{2+} do fugátu. Struvit je málo rozpustná krystalická sloučenina, ze které se pomalu uvolňují dusík a fosfor, a proto je vhodná k využití v zemědělství jako hnojivo. Tato metoda je ekonomicky náročná, protože je nutné přidání chemikálií (Le Corre, 2006).

d) Membránová filtrace

Inovativní technologie membránových separačních postupů, se také jeví jako perspektivní řešení dané problematiky. Fugát ovšem obsahuje široké spektrum látek a proto musí být využívána vícestupňová membránová filtrace (Chiumenti et al., 2010). Membránovým systémem se zabýval výzkum Garcie-Gonzáles et al. (2015). Testovali proces membrány propustné pro plynný NH_3 . Plyn procházel přes mikroporézní hydrofobní membránu a následně byl zachycen v kyselém roztoku. NH_3 se v kyselém roztoku spojí s volnými protony a vznikají amonné ionty + soli. Výsledky z laboratorního pokusu ukázaly účinnost odstranění 71 %. Ovšem studie dále uvádí, že předpokládají, pokud by byla využita celá kapacita membrán, mohlo by se dosáhnout výsledků účinnosti odstranění více než 90 %. Chiumenti et al. (2010), poukazuje na účinnost, ale problémy, že vzhledem k vysokému

obsahu vody ve fugátu může opakovaně docházet k zanášení membrán. Což by mohlo mít za následek ekonomickou nevýhodnost.

Tuto technologii dále zkoumal Mondor et al. (2008) a jejich cílem bylo zakoncentrování dusíku v kapalně formě. Výsledkem jejich studie je, že použití elektrodialýzy a reverzní osmózy je potenciálně zajímavé, ale tento proces musí zahrnovat mechanismus k zachycení odpařeného amonného dusíku.

3.5.5.2 Biologické metody

a) Nitrifikace

Nitrifikace je biochemický proces, při kterém je amoniakální dusík oxidován nejprve na dusitany a následně na dusičnany. To se děje v oxických podmínkách, je tedy nutné dodávat kyslík. Nitrifikace probíhá ve dvou stupních pomocí nitrifikačních bakterií. Prvním stupněm je nitritace (Pitter, 2009). Nitritaci umožňují bakterie, jako jsou např. *Nitrosomonas europaea*, *Nitrosomonas eutropha*, *Nitrosolobus* sp. či *Nitrosovibrio* sp. (Gabarro et al., 2012). Během nitritace reagují amonné ionty s kyslíkem a přeměňují se na dusitany (Pitter, 2009). Druhý stupeň se nazývá nitratace. Při nitrataci působí bakterie rodu *Nitrobacter*, které mají schopnost přeměnit vzniklé dusitany na dusičnany, opět za přítomnosti kyslíku (Pitter, 2009). Díky nitrifikaci se sníží pH a je tedy omezen únik dusíku v amonné formě (Botheju et al., 2010). Se zpracování fugátu pomocí metody nitrifikace nejsou v ČR zatím žádné zkušenosti. Ovšem je možné aplikovat zkušenosti z experimentů zaměřených na zpracování odpadních vod charakteristických vysokou koncentrací sloučenin dusíku, kde je proces nitrifikace využíván. (Li et al., 2014, Pacek a kol., 2014).

b) Kultivace řas

Další čistě biologická metoda je převedení živin do biomasy řas či vyšších rostlin. Kultivace řas na fugátu by měla vést k převedení živin do biomasy řas. Tato biomasa je vhodná k opětovnému využití ve fermentoru (Prajapati et al., 2014), ke kompostování (Abdel-Raouf et al., 2012) nebo jako hnojivo (Mulbry and Wilkie, 2001). (Wang et al., 2014) ve svém experimentu testovali dva druhy řas fotoautotrofní a mixotrofní. Mixotrofní mikrořasy vykazují nejlepší podmínky pro aplikaci na fugátu, zejména proto, že nejsou závislé na světelných podmínkách. Amonná forma dusíku je pro řasy nejvhodnější a je jako první přeměna na biomasu. Pokud by ovšem fugát obsahoval příliš velké množství celkového dusíku, může dojít k inhibici procesu. Inhibiční prahové hodnoty se značně liší a závisí na druhu řas a na kultivačních podmínkách (Levine et al., 2011)

3.5.6 Legislativa

Legislativní požadavky na skladování fugátu jsou stejné jako při skladování digestátu. Je již uvedeno v kapitole 3.3.4.

4 METODIKA

Tato kapitola popisuje jednotlivé experimenty a parametry, které byly u analyzovaných materiálů sledovány. Cílem bylo otestování podmínek zahuštěného fugátu a hodnocení faktorů, které ho ovlivňují. V rámci diplomové práce byly zkoumány vlastnosti fugátu z několika BPS (Kunovice, Krásná Hora, Petrovice, Vyškov). Smyslem experimentu bylo zjistit, zda má hodnota pH vliv na koncentraci N-amon v odpadních produktech BPS. Dále zjistit jaká je ideální hodnota pH, aby se v zahuštěném fugátu zakonzervovala co nejvyšší koncentrace N-amon. Práce byla zaměřená i na testování odpařené vody (destilátu) a unikajícího plynu. Dále byla zjišťována hodnota CHSK a to jak v zahuštěném vzorku, tak i v destilátu.

V experimentální části bylo zkoumáno zakonzervování živin v upraveném fugátu a jeho další vlastnosti. K tepelnému zahuštění byla využita odparka BÜCHI Rotavapor R-215 s vakuovou pumpou V-700 a regulátoru podtlaku V-850. Varianty testovaného vzorku zahuštěného fugátu a destilátu byly srovnány s ostatními takto upravenými vzorky a porovnány. Začátek pokusu probíhalo odpařování 200 ml vzorku surového fugátu, z něhož bylo odpařeno 50 % objemu. U vzorků byly sledovány indikátory jako je například hodnota pH, koncentraci dusíkatých látek, elektrická vodivost či CHSK. Následně proběhlo měření hodnot CHSK, sledování jednotlivých forem dusíku N-amon, N-NO₃ a N-NO₂, hodnoty pH, konduktivity a stanovení veškerých látek. Analytické postupy byly stanovovány dle (Horákové a kol., 2003).

4.1 Vlastní pokus – úprava fugátu

4.1.1 Úprava hodnoty pH

Pro získání konkrétní hodnoty pH testovaného fugátu byla využívána skleněná bireta a okyselení probíhalo přidáváním 0,1 molekulární kyseliny sírové.

V tabulce č. 7 jsou znázorněny skupiny vzorků a hodnota pH, na kterou byly na začátku tyto materiály upraveny a v tabulce č. 8 jsou uvedeny výsledky nitrifikovaných vzorků a jejich hodnota pH. Vzorky, které prošly nitrifikací, pocházejí také z BPS Kunovice. Proces nitrifikace probíhal v září 2016 a hned poté byly vzorky upraveny metodou tepelného zahuštění.

Název vzorku	pH			
	4	5	6	7
Kunovice	ano	ano	ano	ano
Krásná Hora		ano	ano	
Petrovice		ano	ano	
Vyškov		ano	ano	

Tabulka 7: Pokusné vzorky s upravená hodnota pH.

Název vzorku	pH
Znitřikovaný fugát 1	8,2
Znitřikovaný fugát 2	6,1

Tabulka 8: Hodnoty pH u znitřikovaných vzorků.

4.1.2 Nitrifikace

Předúpravou nitrifikací je možné snížit pH a zamezit úniku dusíku v amonné formě. Jedná se tedy o výhodnou metodu před samotným zahušťováním. Nitrifikace je proces, kdy je fugát obohaten o nitrátový dusík, který vzniká v důsledku oxidace amonného dusíku. Nitrifikace probíhala v laboratorním modelu v laboratoři ČZU.

4.1.3 Odpařování vody

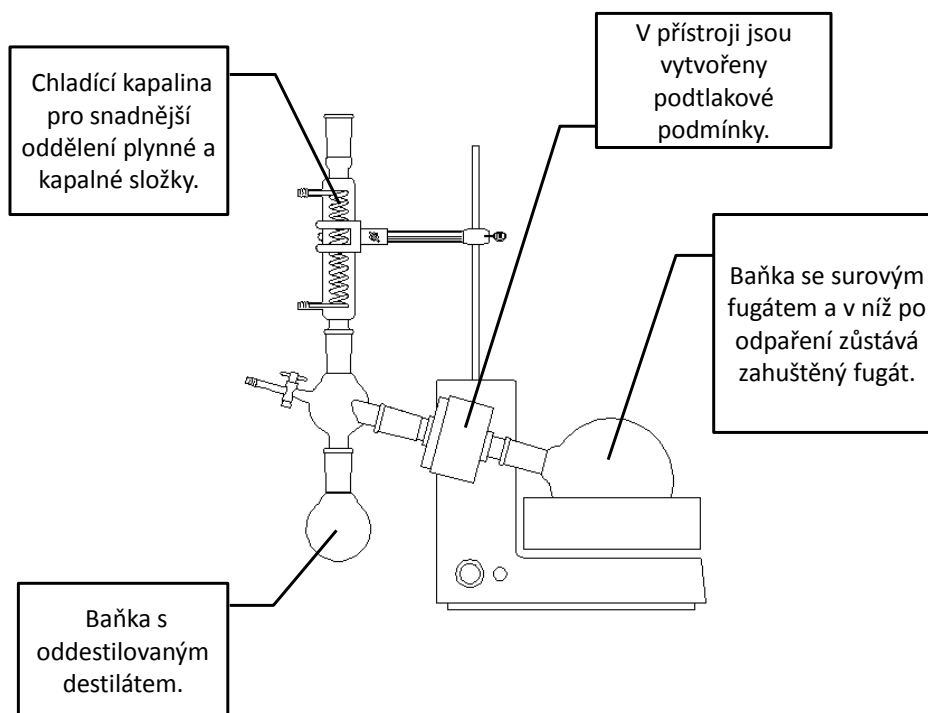
Vlastní odpařování probíhalo pomocí sestavy laboratorní odparky BÜCHI Rotavapor R-215 s vakuovou pumpou V-700 a regulátoru podtlaku V-850. Odparka znázorněna na obrázku č. 2. a schéma fungování odpařovacího zařízení na obrázku č. 3. Fugáty byly odpařovány do poměru 50 %, tzn. 50 % objemu surového fugátu bylo odpařeno. Výsledkem procesu byl zahuštěný fugát, destilát (voda) a plyn. Plyn byl jímán do kyseliny trihydrogen borité a následně u něj byla zjišťována koncentrace amoniakálního dusíku.

Postup při odpařování byl následující: do baňky jsme vložili vzorek fugátu, po jeho ponoření do vodní lázně o teplotě 95°C, byl vytvořen podtlak - cca 300 mBar a následně došlo k vlastnímu odpařování vzorku do požadovaných hodnot. Délka odpařování byla závislá na množství látky, kterou jsme chtěli získat (např. 50 %) - čím více fugátu chceme odpařit, tím více času potřebujeme. V prázdné baňce dochází k jímání uvolněných plynů. Plyn prochází vakuovou pumpou a je následně jímán do kyseliny trihydrogen borité.



Obrázek č. 2: Odparka.

(<http://www.buchi.com/en/products/laboratory-evaporation/rotavapor-r-300>)



Obrázek č. 3: Schéma Odpařovacího zařízení.

4.2 Analytické metody

Tyto parametry byly měřeny při každé analýze vzorku. Byly zjišťovány, jak v surovém fugátu, tak v zahuštěném fugátu v destilátu a v některých případech i v jímaném plynu.

Při analytickém testování byly zkoumány tyto parametry:

- hodnota pH
- koncentrace jednotlivých forem dusíku: N-amon, N-NO₃ a N-NO₂ [mg/l]
- CHSK (chemická spotřeba kyslíku) [mg/l]
- stanovení VL, NL, RL a ztráty žiháním [g/l]
- elektrická vodivost (konduktivita) [S/m]

Laboratoře, které se nachází na Fakultě agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů a kde celý pokus probíhal, jsou vybavené:

- spektrofotometrem HACH DR/4000
- mineralizačním boxem pro stanovení CHSK Hach DRB 200
- přenosným pH-metrem WTW pH 340i
- odstředivkou Hettich-Rotina 420
- odparkou BÜCHI Rotavapor R-215 s vakuovou pumpou V-700 a regulátorem podtlaku V-850
- analytickými váhami DENVER INSTRUMENT SL-234 a SL-2002
- laboratorními skly, mechanickými pipetami Eppendorf, potřebnými chemikáliemi a dalším laboratorním vybavením.
- přístrojem na měření konduktivity WTW Cond 730

4.2.1 Stanovení hodnoty pH a konduktivity

Hodnota pH i konduktivita byla měřena v surovém fugátu, v zahuštěném fugátu, v destilátu pomocí laboratorního vybavení.

4.2.2 Stanovení koncentrace sloučenin dusíku

4.2.2.1 Stanovení koncentrace N-amon

Koncentrace N-amon byly stanovovány v surovém fugátu, v zahuštěném fugátu, v destilátu a popřípadě i v jímaném plynu pomocí indofenolové metody dle Horákové a kol. (2003) založené na reakci amoniaku, chlornanu a salicylanu v kyvetách optické dráhy 1 cm.

4.2.2.2 Stanovení N-NO₂⁻

Dusitanový dusík byl stanovován v surovém znitřifikovaném fugátu i v zahuštěném znitřifikovaném fugátu v jednopalcových kyvetách s využitím činidla tvořeného amidem kyseliny sulfanilové a N-(1-naftyl)-1, 2 ethylendiamindihydrochloridem dle Horákové a kol. (2003).

4.2.2.3 Stanovení N-NO₃⁻

Dusičnanový dusík byl stanovován v surovém znitřifikovaném fugátu i v zahuštěném znitřifikovaném fugátu s pomocí 2,6-dimethylfenolu ve skleněných vialkách dle Horákové a kol., (2003).

4.2.3 Stanovení CHSK

Hodnota CHSK byla zjišťována spektrofotometricky modifikovanou dichromanovou semimikrometodou. Byly sledovány hodnoty CHSK odstředěného vzorku surového fugátu, zahuštěného fugátu, destilátu a popřípadě i jímaného plynu. Stanovení proběhlo dle Horákové a kol. (2003).

5 VÝSLEDKY

Vzorky fugátu z BPS Kunovice byly upravovány na největší rozptyl hodnot pH a to 4 - 7, experimentu byly podrobeny čtyři vzorky a následně byly výsledky zprůměrovány. Další pokusný materiál je z BPS Krásná Hora, kde byly experimentu podrobeny dva vzorky a následně zprůměrovány (dále jako Kr. Hora). Dále probíhalo měření jen u jednoho vzorku z BPS Petrovice a BPS Vyškov.

5.1 Úprava pH

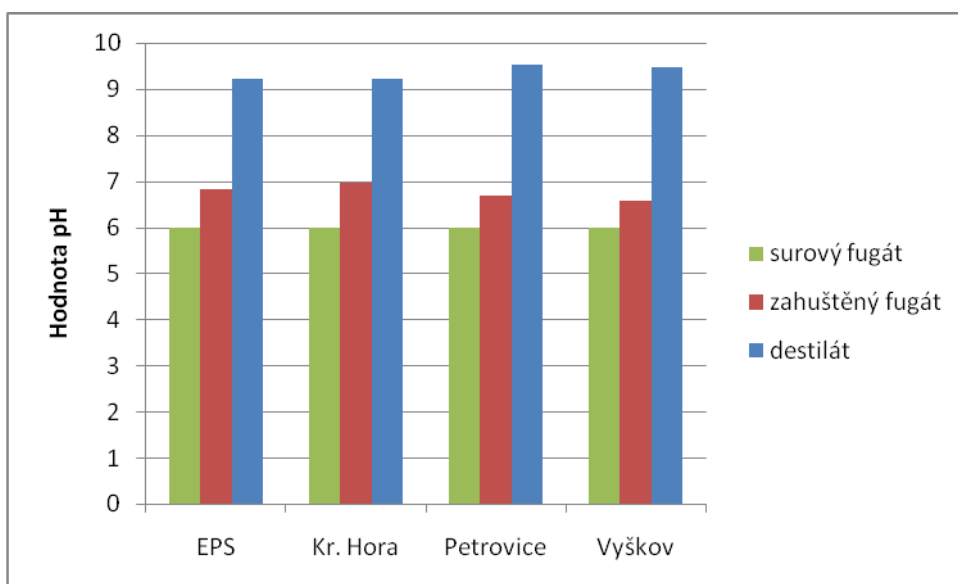
První krok, který byl při pokusu prováděn, představoval úpravu pH na požadované hodnoty 4, 5, 6 a 7. V tabulce č. 9 vidíme, jaké množství 0,1 molární kyseliny sírové bylo zapotřebí, abychom dosáhli požadované hodnoty pH.

Název vzorku	pH			
	4	5	6	7
	spotřeba kyseliny [ml/l]			
Kunovice	244	220	185	53
směrodatná odchylka Kunovice	11	28	72	9
Krásná Hora		265	205	
směrodatná odchylka Kr. Hora		1,5	3	
Petrovice		324	262	
Vyškov		362	295	

Tabulka 9: Spotřeba kyseliny sírové pro úpravu hodnoty pH.

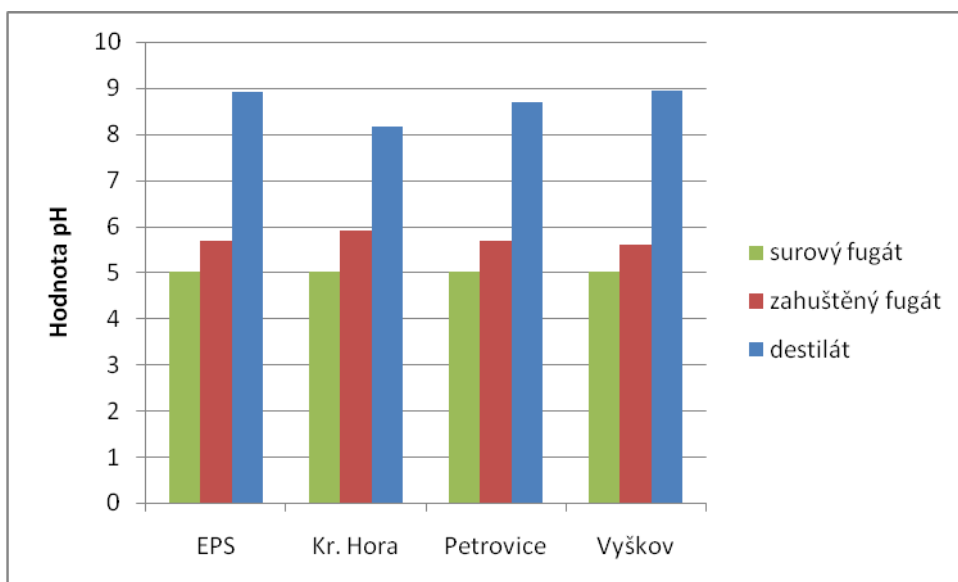
5.2 Hodnota pH surového fugátu a produktů zahuštění

Grafy č. 1 a 2 ukazují, jak se změní hodnota pH po zahuštění vzorku. Graf znázorňuje hodnotu pH surového vzorku s upravenou hodnotou pH, zahuštěného vzorku a destilátu. V grafu č. 1 vidíme porovnání hodnot pH v zahuštěném fugátu a destilátu při počáteční hodnotě v surovém fugátu pH 6.



Graf 1: Hodnoty pH jednotlivých frakcí při počáteční hodnotě pH 6.

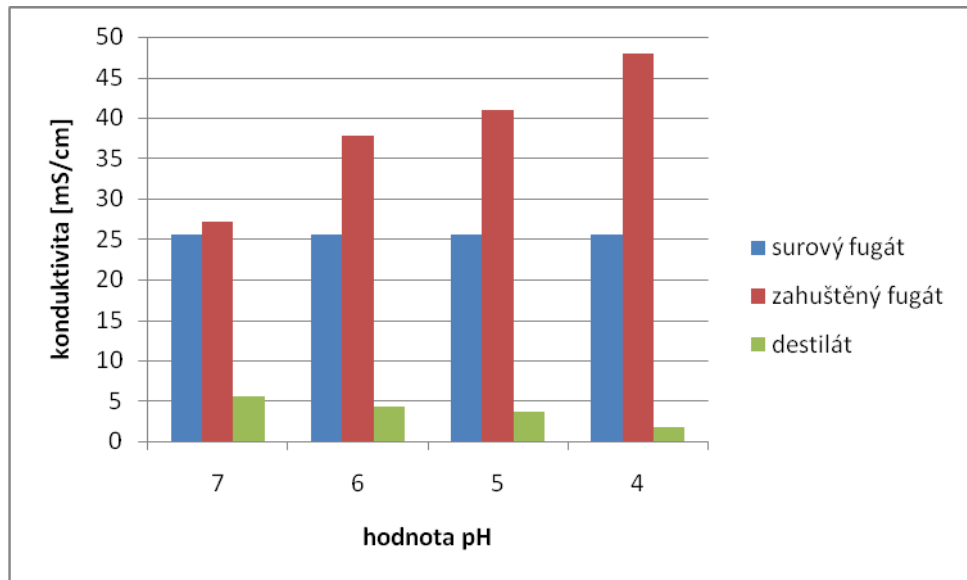
V grafu č. 2 vidíme porovnání hodnot pH v zahuštěném fugátu a destilátu při počáteční hodnotě v surovém fugátu pH 5.



Graf 2: Porovnání změn pH při počáteční hodnotě pH 5.

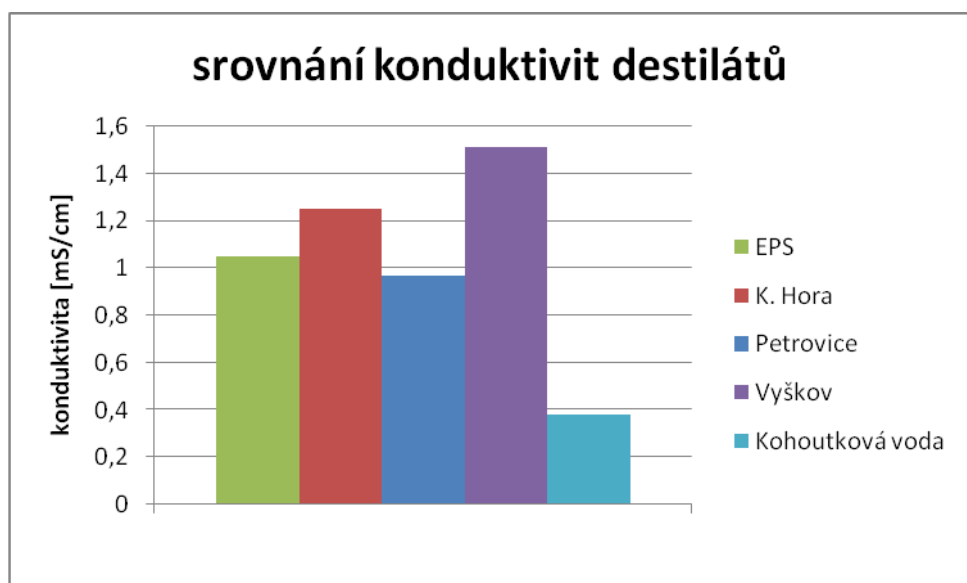
5.3 Konduktivita surového fugátu a produktů zahuštění

Graf č. 3 znázorňuje vývoj konduktivity po procesu zahuštění. V grafu vidíme vzorek fugátu z BPS Kunovice a je patrné, že konduktivita u zahuštěného fugátu s klesající hodnotou pH stoupá a naopak u destilátu s klesající hodnotou pH klesá.



Graf 3: Konduktivita v produktech zahuštění ve vzorku Kunovice.

Graf č. 4 znázorňuje porovnání konduktivity destilátů různých variant s pitnou vodou. Hodnota pH u vzorků destilátům se pohybuje v rozmezí mezi 8 až 9.



Graf 4: Porovnání konduktivity destilátů a kohoutkové vody.

5.4 Vliv hodnoty pH na koncentraci N-amon v produktech zahuštění a na distribuci dusíku mezi tyto produkty

Tabulky č. 10 – 14 znázorňují koncentrace N-amon v mg/l. Jsou porovnávány hodnoty mezi surovým fugátem, zahuštěným fugátem a destilátem. Dále je v těchto tabulkách v % z původního množství obsaženého v surovém fugátu kvantifikován N-amon, který zůstává po zahuštění v zahuštěném fugátu a který přechází do destilátu. Rozdíl mezi původním množstvím N-amon obsaženého v surovém fugátu a množstvím N-amon v produktech procesu (zahuštěný fugát + destilát) pak připadá na ztráty, které jsou též procentuálně vyjádřeny v tabulkách číslo 10 až 14. Z tabulek je patrné, že s klesající hodnotou pH vzrůstal podíl N-amon zůstávajícího v zahuštěném fugátu a klesal podíl N-amon přecházejícího do destilátu.

Tabulka č. 10 představuje vzorek z BPS Kunovice. Při hodnotě pH 7,0 činil podíl N-amon v zahuštěném fugátu jen 27,4 %, podíl N-amon v destilátu byl 0,1 % a ztráty byly celých 72,5 %. Při hodnotě pH 6 a 5 se pohyboval podíl N-amon v zahuštěném fugátu mezi 65 a 76 % a v destilátu byl podíl 3 – 15 %. Ztráty činily cca 20 %. Nejlepší podíl můžeme vidět u hodnoty pH 4. V zahuštěném fugátu zůstalo téměř 90 % N-amon, přičemž destilát neobsahoval ani 0,5 %. Ztráty činily necelých 11 %.

pH	surový fugát	zahuštěný fugát		destilát		Ztráty
	[mg/l]	[mg/l]	[%]	[mg/l]	[%]	[%]
7	2520	1380	27,4%	4,4	0,1%	72,5%
6	2520	3290	65,5%	740	14,7%	19,8%
5	2520	3790	75,2%	160	3,2%	21,6%
4	2520	4490	89,1%	22	0,4%	10,5%

Tabulka 10: Bilance N-amon u vzorku Kunovice.

Tabulka č. 11 představuje vzorek z BPS Krásná Hora. Při hodnotě pH 6,0 činil podíl N-amon v zahuštěném fugátu téměř 70 %, podíl N-amon v destilátu byl 12,6 % a ztráty tvořily necelých 20 %. Při hodnotě pH 5 byl podíl N-amon v zahuštěném fugátu 81,7 % a v destilátu se nacházelo necelých 10 % N-amon původně obsaženého v surovém fugátu. Ztráty činily necelých 9 %.

pH	surový fugát	zahuštěný fugát		destilát		Ztráty
	[mg/l]	[mg/l]	[%]	[mg/l]	[%]	[%]
6	1870	2530	67,6%	470	12,6%	19,8%
5	1870	3055	81,7%	360	9,6%	8,7%

Tabulka 11: Bilance N-amon u vzorku Krásná Hora.

Tabulka č. 12 představuje vzorek z BPS Petrovice. Při hodnotě pH 6,0 činil podíl N-amon v zahuštěném fugátu téměř 50 %, podíl N-amon v destilátu byl 7,8 % a ztráty tvořily téměř 45 %. Při hodnotě pH 5,0 byl podíl N-amon v zahuštěném fugátu 60,0 % a v destilátu se nacházelo méně než 2 % z množství původně obsaženého v surovém fugátu. Ztráty činily necelých 40 %.

pH	surový fugát	zahuštěný fugát		destilát		Ztráty
	[mg/l]	[mg/l]	[%]	[mg/l]	[%]	[%]
6	2860	2670	46,7%	448	7,8%	44,5%
5	2860	3431	60,0%	79	1,4%	38,6%

Tabulka 12: Bilance N-amon vzorku Petrovice.

Tabulka č. 13 shrnuje výsledky pro vzorek z BPS Vyškov. Při hodnotě pH 6,0 činil podíl N-amon v zahuštěném fugátu 71,3 %, podíl N-amon v destilátu byl necelých 10 % a ztráty tvořily necelých 20 %. Při hodnotě pH 5,0 byl podíl N-amon v zahuštěném fugátu téměř 70,0 % a v destilátu se nacházelo 2,1 % původně obsaženého v surovém fugátu. Ztráty činily necelých 29 %.

pH	surový fugát	zahuštěný fugát		destilát		Ztráty
	[mg/l]	[mg/l]	[%]	[mg/l]	[%]	[%]
6	4600	6560	71,3%	901	9,8%	18,9%
5	4600	6381	69,4%	192	2,1%	28,5%

Tabulka 13: Bilance N-amon u vzorku Vyškov.

V tabulce č. 14 jsou shrnuty výsledky získané pro vzorky fugátu, které prošly předúpravou – nitrifikací. Tyto vzorky mají v některých směrech odlišné vlastnosti od surového fugátu, který touto předúpravou neprošel a to především, protože se v nich vyskytují ve vyšších koncentracích oxidované formy dusíku. Jedná se dusitany (NO_2^-) a dusičnany (NO_3^-). Z tabulky č. 14 je stejně jako z předchozích tabulek patrné, že při nejnižším pH, které bylo v tomto pokusu ve vzorku nitrifikovaného fugátu zaznamenáno (hodnota 6,1), je podíl N-amon v zahuštěném fugátu přes 90 % a destilát obsahuje 3,4 % N-amon obsaženého v nitrifikovaném vzorku před jeho zahuštěním. Ztráty tedy činily necelých 5 %, zatímco při hodnotě pH 8,2 tvoří ztráty téměř 80 % a podíl N-amon v zahuštěném fugátu je pouhých 21 % při podílu v destilátu necelých 1,5 %.

pH	surový fugát	zahuštěný fugát		destilát		Ztráty
	[mg/l]	[mg/l]	[%]	[mg/l]	[%]	[%]
8,2	1260	529	21,0%	34	1,3%	77,7%
6,1	656	1206	91,9%	44	3,4%	4,7%

Tabulka 14: Bilance N-amon u znitrifikovaných vzorků fugátu.

V tabulce č. 15 je znázorněna koncentrace dusitanového dusíku podíl (N-NO_2^-) a dusičnanového dusíku (N-NO_3^-), ve vzorcích nitrifikovaného fugátu. Výpočet je i podíl těchto forem dusíku, které zůstávají v zahuštěném fugátu. Podíl dusičnanů i dusitanů v zahuštěném vzorku vychází více než 100 %. Tato chyba je s největší pravděpodobností způsobena odpařením většího množství vzorku než 50 %, do určité míry může být způsobena i analytickou chybou. Vzhledem k tomu, že hodnoty jsou vyšší než 100 %, můžeme v těchto případech ztráty považovat za nulové. V každém případě je nutné se tomuto problému v budoucnu více věnovat a zpracovat větší množství vzorků nitrifikovaného fugátu.

pH	surový fugát		zahuštěný fugát			
	NO_3^- [mg/l]	NO_2^- [mg/l]	NO_3^- [mg/l]	NO_2^- [mg/l]	NO_3^- [%]	NO_2^- [%]
8,2	4562	2625	9962	5710	109,2%	108,8%
6,1	1240	1398	2789	4930	112,5%	176,4%

Tabulka 15: Bilance dusičnanů a dusitanů u znitrifikovaných vzorků fugátu.

5.5 Vliv hodnoty pH na CHSK v produktech zahuštění

Tabulky č. 16 až 18 znázorňují stejným způsobem, jako tomu bylo u koncentrace N-amon hodnoty CHSK v mg/l a podíl CHSK v produktech zahušťovacího procesu vyjádřený v %. Jsou opět porovnávány hodnoty mezi surovým fugátem, zahuštěným fugátem a destilátem. Dopočítány jsou ztráty organických látek vyjádřené v % CHSK.

Tabulka č. 16 představuje vzorek z BPS Kunovice. Při hodnotě pH 7,0 činil podíl CHSK v zahuštěném fugátu téměř 76 %, podíl CHSK v destilátu byl 0,3 % a ztráty byly necelých 21 %. Při hodnotě pH 6 se pohyboval podíl CHSK v zahuštěném fugátu okolo 80 % a v destilátu byl podíl 0,4 %. Ztráty činily necelých 22 %. Nejlepší podíl můžeme vidět u hodnoty pH 5 a 4. V zahuštěném fugátu zůstalo okolo 90 % CHSK obsažené ve vzorku surového fugátu, přičemž destilát obsahoval necelé 1 %. Ztráty činily cca 10 %.

pH	surový fugát	zahuštěný fugát		destilát		ztráty
	[mg/l]	[mg/l]	[%]	[mg/l]	[%]	[%]
7	24400	37000	75,8%	160	0,3%	23,9%
6	23500	36900	78,5%	170	0,4%	21,1%
5	23500	41600	88,5%	190	0,4%	11,1%
4	24400	44000	90,2%	220	0,5%	9,3%

Tabulka 16: Bilance CHSK u vzorků Kunovice.

Tabulka č. 17 shrnuje výsledky získané pro vzorek z BPS Petrovice. Při hodnotě pH 6,0 činil podíl CHSK v zahuštěném fugátu necelých 90 %, podíl CHSK v destilátu byl 0,7 % a ztráty byly něco málo přes 10 %. Při hodnotě pH 5 činil podíl CHSK v zahuštěném fugátu téměř 98 % a v destilátu byl podíl 1,3 %. Ztráty se pohybovaly okolo 1 %.

pH	surový fugát	zahuštěný fugát		destilát		ztráty
	[mg/l]	[mg/l]	[%]	[mg/l]	[%]	[%]
6	29100	51900	89,2%	420	0,7%	10,1%
5	29100	56800	97,6%	760	1,3%	1,1%

Tabulka 17: Bilance CHSK u vzorků Vyškov.

V tabulce č. 18 vidíme vzorky fugátu, které prošly předúpravou – nitrifikací. Z tabulky je patrné, že při aplikaci nitrifikace na zkoumané vzorky je podíl CHSK v zahuštěném fugátu u obou vzorků více než 90 %, do destilátu se dostává méně než 0,5 % CHSK a ztráty činí 0,9 - 9 %.

pH	surový fugát	zahuštěný fugát		destilát		ztráty
	[mg/l]	[mg/l]	[%]	[mg/l]	[%]	[%]
8,2	17000	33600	98,8%	85	0,3%	0,9%
6,1	20500	37200	90,7%	150	0,4%	8,9%

Tabulka 18: Bilance CHSK u znitrifikovaných vzorků.

6 DISKUSE

6.1 Spotřeba kyseliny na úpravu hodnoty pH

Prvním parametrem, který byl v diplomové práci sledován, byla spotřeba kyseliny sírové, které bylo spotřebováno pro dosažení požadované hodnoty pH. Z grafů č. 1 a 2 je patrné, že čím nižší hodnotu pH požadujeme, tím více kyseliny je nutné dodat. Ovšem velký skok ve spotřebě kyseliny je zaznamenán zejména v úpravě z hodnoty pH 7 na hodnotu 6, pro další pokles hodnoty pH již byla spotřeba kyseliny výrazně nižší. Pomocí 0,1 molární kyseliny sírové upravovali hodnotu pH ve svém experimentu i Dittl et al. (2016). Upravovali pH až k hodnotám 4,5. Zjistili, že účinnost snížení hodnoty pH závisí na obsahu CaCO_3 ve fugátu. Dále museli přidat sorbent, aby nedocházelo k nežádoucímu jevu pění. Spotřeba 35 % kyseliny sírové se v experimentu Chiumenti et al. (2013) při úpravě hodnoty z původní hodnoty pH dosahující 7,5 – 7,9 na hodnotu 3,5 pohybovala v rozmezí 30 až 40 kg/m³.

Jako určitá alternativa umožňující snížení spotřeby kyseliny pro úpravu pH fugátu se nabízí možnost nejprve upravit hodnotu pH surového fugátu k oblasti pH 6 s využitím jiných metod a až poté dále snižovat pH přidáváním kyseliny. Za tímto účelem by mohla být aplikována například předprava nitrifikací (viz kapitola 5.4)..

6.2 Distribuce N-amon mezi produkty tepelného zahušťování fugátu

Druhým a pro experiment nejdůležitějším parametrem, který byl v diplomové práci zkoumán, byla koncentrace N-amon v produktech tepelného zahušťování fugátu, resp. distribuce N-amon mezi tyto produkty v závislosti na hodnotě pH surového fugátu před jeho zahušťováním. Testování prokázalo přímou souvislost mezi těmito dvěma faktory. Experiment potvrdil studii Li et al. (2016), kteří zjistili, že při hodnotě pH 5 zůstalo více než 70 % N-amon v zahuštěném fugátu. Při hodnotě pH 6 zůstalo v zahuštěném fugátu více než 50 % N-amon. V našem pokusu byl podíl N-amon v zahuštěném fugátu při hodnotě pH 5 okolo 70 % a při hodnotě pH 6 byl podíl N-amon v zahuštěném fugátu nižší a pohyboval se okolo 65%. Ovšem ještě lepších výsledků bylo dosaženo při hodnotě pH 4, při této hodnotě zůstalo zakoncentrováno v zahuštěném fugátu až okolo 90 % N-amon. Tyto výsledky odpovídají studii Chiumenti et al. (2013), kteří zkoumali vlastnosti fugátu po úpravě hodnoty pH na 3,5 a došli k závěru, že v zahuštěném fugátu zůstalo více než 99 % N-amon a do destilátu se dostalo jen 0,8 % N-amon. V našem experimentu se do destilátu dostalo dokonce jen 0,4 % N-amon. Další studií, která potvrzuje, že při hodnotě pH 5 je podíl N-amon okolo

80 % je výzkum Bonmatí and Floats (2003). Bonmatí and Floats (2003) dále potvrdili, že hodnota pH by neměla být vyšší než 6, jinak hrozí únik amoniaku do ovzduší. I s touto teorií náš experiment souhlasí u všech testovaných vzorků, kde se zvýšil podíl N-amon v destilátu (odpařené vodě) téměř o 7 % u pH 6 oproti kyseljším vzorkům. Studie Panvini et al. (2009) dokonce prokázala, že při hodnotě pH větší než 8 se dostane do destilátu více než 50 % N-amon. Výsledky našeho experimentu tuto teorii nepotvrdily, protože při hodnotě pH 6 sice stoupl procentuální zastoupení N-amon v destilátu, ale při hodnotě pH 7 zase kleslo a vyšší hodnoty pH nebyly testovány. Spotřeba kyseliny při úpravách hodnot pH by ovšem mohla vést k ekonomicky náročné situaci, proto je dobré se zamyslet i nad jinými metodami snižování hodnoty pH, jako je například nitrifikace, která je podrobněji rozebrána v kapitole 5.4.

6.3 Konduktivita zkoumaných složek

V rámci pokusu byla měřena konduktivita vzorků surového fugátu a produktů jeho tepelného zahušťování. Opět se potvrdilo, že s klesající hodnotou pH surového fugátu v okamžiku zahájení odpařovacího procesu stoupá konduktivita u zahuštěného fugátu. Byla testována i konduktivita destilátu a bylo zjištěno, že v nejlepších případech dosahuje asi dvakrát až třikrát větších hodnot než pitná voda. Destilát byl zároveň charakteristický poměrně vysokými hodnotami pH dosahujícími ve většině případů 8- 9. Přípustné rozmezí hodnoty pH pro pitnou vodu je podle vyhlášky č. 252/2004 Sb. 6,5 až 9,5. Za těchto podmínek by se destilát mohl stát dále využívanou složkou v procesu anaerobní digesce (například pro ředění vstupních substrátů za účelem dosažení sušiny vhodné z hlediska průběhu anaerobního rozkladu), nebo by mohl být využíván jako užitková voda v areálu BPS.

6.4 CHSK zkoumaných složek

Relativně vysokou kvalitu destilátu potvrzují i bilanční tabulky CHSK, ze kterých vyplývá, že organické látky kvantifikované parametrem CHSK přechází ze zahuštěného fugátu do destilátu z méně než 1 %. Tato odpařená voda tedy není příliš zatížená organickými látkami. Tuto teorii potvrzuje studie Chiumenti et al. (2013), která uvádí, že destilát je možné použít pro ředění substrátu, pro anaerobní digesci, nebo pro závlahové účely. Upozorňují ovšem na různé vlastnosti destilátu podle použitého vstupního materiálu a doporučují další testování popřípadě další úpravy.

Průměrná hodnota CHSK v destilátu v našem pokusu byla 270 mg/l, při srovnání s limity vyčištěné odpadní vody je náš výsledek o něco málo vyšší. Emisních standardy při

vypouštění odpadních vod z ČOV jsou v rozmezí u maximálních hodnot CHSK 125 mg/l až 220 mg/l, limitní hodnoty se odvíjejí i od velikosti ČOV (dle nařízení vlády 61/2003 Sb.). Z toho vyplývá, že by byla reálná možnost destilát po otestování vypouštět obdobně jako se děje v ČOV.

Distribuce CHSK mezi produkty tepelného zahušťování fugátu, je srovnatelná s bilancí N-amon, tzn., při nižším pH uniká do destilátu méně než 1 %. V zahuštěném fugátu při hodnotě pH 5 nebo menší je podíl CHSK mezi 85 - 99 %, hodnoty se mírně liší podle zdroje použitého materiálu. Membránovou destilaci aplikovali na odpadní produkty po anaerobní digesci Kima et al. (2016), jejich výzkum potvrdil naše výsledky u hodnot CHSK, kdy podíl CHSK v zahuštěném vzorku byl více než 90 %, u destilátu dokonce méně než 0,5%, což je velmi výhodné z hlediska dalšího využití odpařené vody, hodnoty vycházely dokonce na 99 %. Princip membránové destilace je popsán v kapitole 3.5.5.1.

6.5 Tepelné zahušťování po aplikaci nitrifikace

Proces nitrifikace byl aplikován na surový fugát za účelem převedení částí N-amon na oxidovatelné formy dusíku (dusičnany, popřípadě dusitanů) a snížení hodnoty pH a následného tepelného zahušťování. V našem experimentu jsme ovšem měli k dispozici jen dva takto upravené vzorky, proto z tohoto pokusu nelze dělat konkrétnější závěry. V každém případě, nejnižší hodnota pH na kterou jsme se nitrifikací dostali, byla 6,1, kde bylo po tepelném zahuštění dosaženo uspokojujících výsledků, protože podíl N-amon v zahuštěném fugátu činil více než 90 % a ztráty netvořily ani 5 %. Ovšem u druhého vzorku, ve kterém byla hodnota pH více než 8, byl podíl N-amon v zahuštěném vzorku jen 20,9 % a ztráty byly necelých 80 %. Další směr výzkumu by mohl probíhat přidáním kyseliny a až poté aplikovat metodu nitrifikace, jelikož spotřeba kyseliny na úpravu z hodnot pH 7 na pH 6 je rapidně vyšší než u dalšího okyselení. Takové řešení by mohlo snížit spotřebu kyseliny a celý proces by mohl být ekonomicky výhodnější. Výhodou použití nitrifikace je oxidace amonného dusíku na nitrátovou formu, která je lépe využitelná pro rostliny. (Pilbeam and Barker, 2015). Aplikace nitrifikace na fermentační zbytek, resp. fugát, je relativně málo prozkoumána, podobné procesy už však jsou známy v čištění odpadních vod. (Pitter, 2009). Teorie snížení obsahu N-amon u znitifikovaného fugátu oproti surovému fugátu za vzniku oxidovaných forem dusíku (dusičnanů, resp. dusitanů) se potvrdila i v tomto výzkumu. Experiment by bylo zajímavé rozšířit ještě o více vzorků předupravených nitrifikací.

Vhodným experimentem by mohla být i další kombinace metod úprav pH a snížení obsahu N-amon, jedná se například o srážení fosforu, anebo následném stripování amoniaku (Shanahana and Semmens 2014).

6.6 Celkové zhodnocení procesu a směřování do budoucna

První výhodou, kterou představuje tepelné zahušťování je snížení objemu fugátu a tím pádem lepší manipulace s ním. V budoucnu je cílem stanovit přesné technologické podmínky odpařovacího procesu pro optimalizaci kvality zahuštěného vzorku i destilátu, tzn. zvýšení koncentrace N-amon v zahuštěném vzorku a snížení koncentrace N-amon v destilátu. Pozornost by mohla být věnována zejména možnosti tepelného zahušťování při nižších teplotách než je teplota varu fugátu při daném tlaku. Pokud by nedocházelo k intenzivnímu varu tekutiny, mělo by se snížit riziko unikání dusíku ve formě NH_3 .

Nejzávažnější problém celého procesu představuje podíl ztrát N-amon viz tabulky 10 až 14. Velký rozptyl svědčí o proměnlivosti podmínek panujících v odpařovací aparatuře. Vzhledem k výsledkům, kdy ztráty N-amon činily při vyšším pH než 6 více než několik desítek %, je patrné, že praktická aplikace není v tomto uspořádání zatím přípustná. Ovšem i v rámci našeho experimentu jsme při pH 4 – 5 zaznamenali podíl ztrát N-amon méně než 10 %, což jsou výsledky, kterými by se dalo dále pracovat. Zvláštní pozornost by měla být v budoucnu věnována zajištění dokonalé těsnosti odpařovací aparatury z důvodu minimalizací ztrát dusíku.

Dále by měla být věnována zvýšená pozornost vývoji hodnoty pH v průběhu tepelného zahušťování. Z výsledků je zřejmé, že zásadní význam má pH v počátku odpařovacího procesu (byla upravována na požadovanou hodnotu). Ale neméně důležitý je i vývoj pH v průběhu celého odpařování, protože se hodnoty opět zvyšují.

7 ZÁVĚR

Využití alternativních zdrojů energie je stále diskutovanější téma, jednou z cest je i znovu využití odpadních produktů vznikajících při provozu BPS. Tato diplomová práce se zabývala zlepšením efektivnosti využití fugátu z BPS. Experimentální část potvrdila teorie jiných výzkumů, které zkoumaly tyto procesy, přičemž přináší celou řadu nových poznatků.

- Bylo potvrzeno, že koncentrace N-amon v produktech tepelného zahušťování je závislá na hodnotě pH fugátu v okamžiku zahájení odpařovacího procesu. Bylo dokázáno, že pro získání optimálních vlastností zahuštěného fugátu je zapotřebí upravit pH do kyselých hodnot. V našem pokusu byly potvrzené hodnoty pH menší než 5. Při těchto hodnotách bylo procentuální zastoupení N-amon v zahuštěném fugátu okolo 90 %, což potvrdilo počáteční hypotézu.
- Dále se potvrdilo, že při tepelném zahušťování se N-amon při nízkých hodnotách pH nedostává ve větší míře do destilátu a taktéž podle naměřených hodnot CHSK, není destilát příliš zatížen na organické látky. Proto je možné jeho další využití.
- Metoda nitrifikace je vhodná k dalšímu testování pro snižování hodnoty pH před úpravou fugátu tepelným zahušťováním.
- Metoda tepelného zahušťování se jeví jako ideální úprava fugátu z BPS. Vzhledem k dobře dosažitelným tepelným zdrojům není pro BPS ekonomicky náročná a vzhledem k dosaženým výsledkům v experimentu je i z environmentálního hlediska velmi výhodná. Zvýšením koncentrace živin ve fugátu se sníží obsah balastní vody, tím pádem je snížena intenzita pojezdů těžkou technikou po zemědělské půdě. Produkty tepelného zahušťování mají vhodné vlastnosti pro další využití, kterým může být, zejména hnojení v případě zahuštěného fugátu a ředění substrátu vstupujícího do anaerobního reaktoru v případě destilátu.

8 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

Abdel-Raouf, N., Al-Homaidan, A. A., Ibraheem, I. B. M. 2012. Microalgae and wastewater treatment. *Saudi Journal of Biological Sciences*. 19 (3). 257 – 257.

Akhiar A., Battimelli A., Torrijos M., Carrere H. 2016. Comprehensive characterization of the liquid fraction of digestates from full-scale anaerobic co-digestion. LBE, INRA, 102 Avenue des Etangs, Narbonne F-11100, France

Alburquerque, J. A., De La Fuente, C., Ferrer-Costa, A., Carrasco, L., Cegarra, J., Abad, M., Pilar, Bernal, M. 2012b. Assessment of the fertiliser potential of digestates from farm and agroindustrial residues. *Biomass and Bioenergy*. 40. 181 – 189.

Al Seadi, T., Rutz, D., Prassl, H., Katnner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., Janssen, R. 2008. *Biogas Handbook*. University of Southern Denmark Esbjerg. 125. ISBN: 978-87-992962-0-0.

Amon, T., Boxberger, J. 2000. Biogas production from farmyard manure. Recycling of agricultural, municipal and industrial residues in agriculture, RAMIRAN. 6-9. 143-148.

Andruschkewitsch, M., Wachendorf, C., Wachendorf, M. 2013. Effects of digestates from different biogas production systems on above and belowground grass growth and the nitrogen status of the plant-soil-system. *Grassland Science*. University of Kassel. Department of Soil Biology and Plant Nutrition. Germany. p.183–195.

Anwar, S. W., Tao, W., 2016. Cost benefit assessment of a novel thermal stripping - acid absorption process for ammonia recovery from anaerobically digested dairy manure. *Water Pract. Technol.*, 11 (2016), pp. 355–364.

Archer, D. B., Robertson, J. A., Peck, M. W. 1989. The Microbiology and Biochemistry of Biogas Production from Solid Waste. In: Alston, Y. R., Richards, G. E.: *Landfield Gas and*

Anaerobic Digestion of Solid Waste. Harwell Laboratory. Chester. 393-405. ISBN: 0-7058-1159-X.

Bačík O., 2008: EnviTec Biogas potvrzuje pozici evropského lídra v oboru bioplyn. Biom.cz. online: [cit. 2016-01-14], dostupné z <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/envitec-biogaspotvrzuje-pozici-evropskeho-lidra-v-oboru-bioplyn>.

Bauer A., Bosch P., Friedl A. and Amon T. 2009. 'Analysis of methane potentials of steam-exploded wheat straw and estimation of energy yields of combined ethanol and methane production', Journal of Biotechnology, 142, 1, 50–55.

Brandejsová, E., Příbyla, Z. 2010. Bioplynové stanice - zásady zřizování a provozu plynového hospodářství, GAS, Praha, 106 s.

Bischofsberger W., Dichtl N., Rosenwinkel K. H., Seyfried C. F. and Bohnke B. 2005 Anaerobtechnik. Springer, Berlin, Germany.

Bonmáti, X., Flotats, X. 2003. Pig slurry concentration by vacuum evaporation: influence of previous mesophilic anaerobic digestion process. Journal of the Air and Waste Management Association, 53 (2003), p. 21–3.

Botheju, D., Lie, B., Bakke, R. 2010. Oxygen Effects in anaerobic Digestion – II. p 55-56. ISSN: 0332-7353.

Bowman, R. S., 2003. Application of surfactants-modified zeolites to environmental remediation. Microporous and Mesoporous Materials, 61 (2003), p. 43–46.

Česko. Vláda. Zákona č. 156/1998 Sb. o hnojivech ve znění pozdějších předpisů, týkajícími se povinnosti registrovat hnojiva uváděná na trh. Sbírka zákonů České republiky. Dostupné také: http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/pravni-predpisy-mze/tematicky-prehled/Legislativa-MZe_uplna-zneni_zakon-1998-156-hnojiva.html

Ditl, P., Nápravník, J., Šulc, R., 2016. Czech Technical University in Prague, Faculty of the Mechanical Engineering, Department of Process Engineering, Technická 4, 166 07 Prague, Czechia.

Dohányos, M. Zvyšování efektivity fermentace - nejnovější poznatky ve výzkumu a praxi. Biom.cz [online]. 2009-02-25 [cit. 2016 02 04]. Dostupné z [www: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/zvysovani-efektivita-fermentace-nejnovejsi-poznatky-ve-vyzkumu-a-praxi>](http://biom.cz/cz/odborne-clanky/zvysovani-efektivita-fermentace-nejnovejsi-poznatky-ve-vyzkumu-a-praxi).

Dohányos, M., Zábranská, J., Procházka, J. 2008. Intenzifikace výroby bioplynu – předpoklady a praktické zkušenosti, In: Sborník konference „Výstavba a provoz bioplynových stanic“, Třeboň.

Dostál, J., Lošák, T., Javor, T., Hajzlerová, L., Hlušek, J., Linhart, M. 2014. Dosavadní zkušenosti s aplikací digestátu z bioplynových stanic na zemědělskou půdu. Sborník z 20. Mezinárodní konference Racionální použití hnojiv. Česká zemědělská univerzita. Praha. 36 – 42. ISBN: 978-80-213-2511-1.

Dostál, J., Richter, R. 2008. Porovnání kvality kejdy s digestátem z bioplynových stanic a jejich využití ke hnojení zemědělských plodin. In: Sborník ze semináře „Kukuřice v praxi 2008“. 35-46 s. ISBN 9788073751357.

Dubský, M., Kaplan, L. 2012. Substráty a zeminy s komposty a separovaným digestátem. Zahradnictví. 11 (8). 62 – 65 s.

Dvořáček, T. Základní problémy přípravy a provozu bioplynových stanic v České republice. Biom.cz [online]. 2008. [cit. 2016-02-10]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/zakladni-problemy-pripravy-a-provozu-bioplynovych-stanic-v-ceske-republice>>.

Evans, T. D. 2007. Proceeding IWA – Conference Proceeding Moving Rorward Wastewater Biosolids Sustainability: Moving Rorward – Wastewater biosolids sustainability, Moncton, New Brunswick, Canada, 24-27 June 2007, (LeBlanc R.J., Laughton P. J., Tyagi R., ed). IWA Publishing.

Gabarro, J., Ganigue, R., Gich, F., Rusalleda, Balaguer M. D., Colprim, J. 2012. Effect of temperature on AOB activity of a partial nitrification SBR treating landfill leachate with extremely high nitrogen concentration. *Bioresource Technology*. 126. 283 – 289.

García-Gonzalez, M.C.; Vanotti, M.B.; Szogi, A.A. 2015. Recovery of ammonia from swine manure using gas-permeable membranes: effect of aeration. *Journal of Environmental Management* 152: 19-26.

Gong, W., Li, W., Liang, H. 2010. Application of A/O-MBR for treatment of digestate from anaerobic digestion of cow manure. *J. Chem. Technol. Biotechnol. Northeast Agriculture University. School of Engineering. Nangang District. China.* p. 1334–1339.

Guštin, S., Marinšek-Logar, R. 2011. Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent. *Process Safety and Environmental Protection*. 89 (1). 61 – 66.

Havličková, K. a kol., 2008: Rostlinná biomasa jako zdroj energie. Výzkumný ústav pro krajinu a okrasné zahradnictví, Průhonice: 83 s.

Henze, M., Harremoes, N. 1983. Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors, *Water Sci. Technol.* 15, Copenhagen, p. 1-101.

Henze, M., Harremoes, N. 1983. Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors. *Water Science & Technology*. Department of Environmental Engineering. Technical University of Denmark. Denmark. p. 1-101.

Horáková, M., a kol. 2003. *Analytika vody*. Vydavatelství VŠCHT. Praha. 335 s. ISBN: 80-7080-520-X.

Hutla, P. 2006. Energetické využití odpadů z agrárního sektoru ve formě standardizovaných paliv. Výzkumná zpráva Z-2472. VÚZT v.v.i. Praha. ISBN: 9788086884240.

Chiumenti, R., Chiumenti, A., da Borso, F. 2010. Digestate treatment by means of a full scale membrane system: An innovative method for managing surplus nitrogen and for valorising farm effluents. Conference Ramiran. ISBN.: 978-972-8669-47-8.

Kajan, M., Klír, J., Budňáková, M., Večeřová, V., Babička, L., Diviš, J., Matějů, L. 2010. Digestát a jeho využití, využití vedlejších produktů, Strategická výzkumná agenda oboru bioplyn, GBA, Praha, s. 106 – 118.

Kajan, M., Lhotský, R. 2006. Možnosti zvýšení výroby bioplynu na stávajících zařízeních, ENKI, Třeboň, 122 s.

Kára, J., Pastorek, Z., Příbyl, E. 2007. Výroba a využití bioplynu v zemědělství, VÚZT, Praha, 117 s.

Karafiát, Z., Vítěz, T., Pospíšil, L. Bioplynové stanice na „suchou“ fermentaci – šance pro energetické využití biologicky rozložitelných odpadů (BRO). Biom.cz [online]. 2009. [cit. 2016-02-16]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/bioplynove-stance-na-suchou-fermentaci-sance-pro-energeticke-vyuziti-biologicky-rozlozitelnych-odpadu-bro>>.

Kima, S., Leeb, D. W., Choa, J., 2016. Department of Environment and Energy, Sejong University, 98 Gunja-Dong, Gwangjin-Gu, Seoul 143-747, Republic of Korea. EPS Solution INC., 126-1 Pyeong-Chone Dong, Dong An-Gu, Anyang.

Kolář, L., Vaněk, V. 2012. Použití digestátu jako hnojiva- vlastností a působení na půdu. In: Vaněk, V., Balík, J., Pavlíková, D., Tlustoš, P. (eds.). Racionální použití hnojiv zaměřené na problematiku výživy zahradních plodin. ČZU v Praze. Praha. 47-52. ISBN: 9788021323315.

Kratochvílová, Z., Habart, J., Sladký, V., Jelínek, F., Rosenberg, T., Stupavský, V., Dvořáček, T. 2009. Průvodce výrobou a využitím bioplynu, CZ Biom, Praha, 157 s.

Kuglarz, M. and Mrowiec, B. 2009. Co-digestion of Municipal Biowaste and Sewage Sludge for Biogas Production. Available from: <http://www2.lwr.kth.se/Forskningsprojekt/Polishproject/rep16/KuglarzMrowiec.pdf> [Accessed 19 January 2012].

Le Coree, K. S. 2006. Understanding Struvite Crystallisation and Recovery. Ph.D. Dissertation. Cranfield University, Cranfield UK.

Lee, C., Kim, J., Hwang, K., O'Flaherty, V., Hwang, S. 2009. Quantitative analysis of methanogenic community dynamics in free anaerobic batch digesters treating different waste waters. *Water Research*. 43 (1). 157–165. ISSN: 0043-1354.

Levine, R. B., et al. 2011. *Neochloris oleoabundans* grown on anaerobically digested dairy manure for concomitant nutrient removal and biodiesel feedstock production. *Biomass Bioenerg.*, 35 pp. 40–49

Li, J., Meng, J., Zhao, B., Ai, B. 2014. Main influence factors for shortcut nitrification in a SBR treating anaerobic digested piggery wastewater, Harbin Gongye Daxue Xuebao/Journal of Harbin Institute of Technology. 46 (8). 27-33.

Li, X., Guo, J. B., Dong, R. J., Ahring, B. K., Zhang, W. Q. 2016. Properties of plant nutrient: Comparison of two nutrient recovery techniques using liquid fraction of digestate from anaerobic digester treating pig manure. P. 774-781. ISSN: 0048-9697.

Liedl, B., Bombardiere, J., Chatfield, J. 2006. Fertilizer potential of liquid and solid effluent from thermophilic anaerobic digestion of poultry waste. *Water Science & Technology*. 53(8). 69-79.

Madsen, M., Holm-Nielsen, J. B., Esbensen, K. H., 2011. Monitoring of anaerobic digestion processes: A review perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15(6). 3141-3155.

Makádi, M., Tomócsik, A., Orosz, V. 2012. Digestate: a new nutrient source—review. *Energy*. 4(7). 8-7.

Marada, P., Večeřová, V., Kamarád, L., Dundálková, P., Mareček, J. 2008. Příručka pro nakládání s digestátem a fugátem, MENDEL, Brno 30 s.

McGavern, C., 2011. Digestate Uses in Ireland. In: AD Conference 2011: The Future of Anaerobic Digestion in Europe, Ireland.

Mondor, M., Masse, L., Ippersiel, D., Lamarche, F., Massé, D.I., 2008. Use of electro dialysis and reverse osmosis for the recovery and concentration of ammonia from swine manure. Food Research and Development Centre, Agriculture and Agri-Food Canada, Saint-Hyacinthe, Que., Canada J2S 8E3

Monnet, F. 2003. An Introduction to Anaerobic Digestion of Organic Wastes. Final Report. Scotland. p. 48.

Mulbry, W. W., Wilkie, A. C. 2001. Growth of benthic freshwater algae on dairy manures. *Journal of Applied Phycology*. 13 (4). 301-306.

Munch, E. V., Barr, K. 2001. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water Research*. 35 (1). 151-159.

Mužík, O., Slejška, A. Možnosti využití anaerobní fermentace pro zpracování zbytkové biomasy. *Biom.cz* [online]. 2003-07-14 [cit. 2016-03-02]. Dostupné z [www: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/moznosti-vyuziti-anaerobni-fermentace-pro-zpracovani-zbytkove-biomasy>](http://biom.cz/cz/odborne-clanky/moznosti-vyuziti-anaerobni-fermentace-pro-zpracovani-zbytkove-biomasy). ISSN: 1801-2655.

Möller, K., Müller, T. 2012. Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth. A review *Eng. Life Sci. Universität Hohenheim. Institute of Crop Science. Germany*. p. 242–257.

Pacek, L., Švehla, P., Bartáček, J., Radechovský, J., Hrnčířová, H., Shejbalová, S., Balík, J., Jeníček, P. 2014. Direct and indirect effects of oxygen limitation on nitrification process applied to reject water treatment. *Desalination of Water Treatment*. In print. Doi: 10.1080/19443994.2014.950336.

Paclík, L., Zábranská, J. 2008. Snižování koncentrace amoniakálního dusíku při anaerobní fermentaci, *Konferencia KALY A ODPADY 2008, Bratislava*, s. 154 – 159.

Pastorek, Z., Kára, J., Jevič, P. 2004. Biomasa - obnovitelný zdroj energie, FCC Public, 288 s.

Panvini, A., Foppa Pedretti, E., Toscano, G., Corinaldesi, F., 2009. Concentratore innovativo per il digestato di fermentazione anaerobica (innovative concentrator for digestate from anaerobic fermentation). ConDIFA, Quaderni della ricerca n. 102, Regione Lombardia – Agricoltura.

Pawlica, P, 2010: Sušení odpadním teplem z bioplynové stanice. Biom.cz [online]. 2003-07-14 [cit. 2016-02-02]. Dostupné z www: <http://biom.cz/cz-biopllyn/odborne-clanky/suseni-odpadnim-teplem-z-biopllynovy-stance>.

Pilbeam, D. J., Barker, A. V., 2015. Handbook of Plant Nutrition (second ed.), Taylor & Francis, Boca Raton, pp. 17–63

Pitter, P. 2009. Hydrochemie. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.

Pfundtner, E. 2002. Limits and merits of sludge utilisation–Land application. In European workshop: Impact of Waste Management Legislation on Biogas Technology.12-14.

Prajapati, S. K., Kumar, P., Malik, A., Vijay, V. K. 2014. Bioconversion of algae to methane and subsequent utilization of digestate for algae cultivation: A closed loop bioenergy generation proces. Bioresource Technology. 158. 174-180.

Rasi, S., Veijanen, A.,Rintala, J. 2007. Trace compounds of biogas from different biogas production plants, Energy 32 (8). 1375-1380.

Roschke, M. 2003. Verwertung der Faulsubstrate. Biogas in der Landwirtschaft-Leitfaden für Landwirte und Investoren im Land Brandenburg. Ministerium für Landwirtschaft, Umweltschutz und Raumordnung des Landes Brandenburg, Germany. p. 29-33.

Shanahana, J. W., Semmens, M. J. 2014. Alkalinity and pH effects on nitrification in a membrane aerated bioreactor: An experimental and model analysis. Pages 10–22.

Schievano, F. Adani, F. Tambone, G. D'Imporzano, B. Scaglia, P. 2009. Anaerobic Digestion: opportunity for agriculture and environment. Regione Lombardia. Italy. p. 577 – 583. ISBN 9788890374609.

Schulz, H., Eder B., 2004: Bioplyn v praxi: teorie - projektování – stavba. HEL. Ostrava. 167. ISBN 80-86167-21-6

Smith, S. R. 2011. Organic contaminants in sewage sludge (biosolids) and their significance for agricultural recycling, A Philosophical Transactions of Royal Society A, 367, 4005–4041.

Straka, F., Dohányos, M., Zábranská, J., Dědeček, J., Malijevský, A., Novák, J., Oldřich, J. 2003. Bioplyn - příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových stanic, GAS, Praha, 517s.

Srivastava, V, Conrad, J. R., Fannin, K. J. 1989. Methanogenic gasification of wood. Institute of Gas Technology. New Orleans. p. 23.

Škvoran, O., Holba, M., Plotěný K. 2012. Suchou, nebo mokrou fermentaci?. Odpady. Praha. 19 s.

Tao, W., Ukwuani, A. T., 2015. Coupling thermal stripping and acid absorption for ammonia recovery from dairy manure: ammonia volatilization kinetics and effects of temperature, pH and dissolved solids content Chem. Eng. J., 280 (2015), pp. 188–196.

Tambone, F., Scaglia, B., D'Imporzano, G., Schievano, A., Orzi, V., Salati, S., Adani, F. 2010. Assessing amendment and fertilizing properties of digestates from anaerobic digestion through a comparative study with digested sludge and kompost Chemosphere. 81(5). 577–583.

Tlustoš, P., Kaplan, L., Száková, J., Dubský, M., Roubíková, I., Šrámek, F. 2013. Využití pevné složky digestátu pro přípravu pěstebních substrátů. Česká zemědělská univerzita v Praze. Praha. 20 s. ISBN.: 9788021324305.

Váňa, J. 2009. Bioplynové stanice na využití bioodpadů. Boodpad-Bioplyn-Energie. České ekologické manažerské centrum. Praha 2009.

Vítěz, T., Geršl, M., Mareček, J., Kudělka, J., Krčálová, E. 2013. Mineralogicko-chemická charakteristika fermentačních zbytků při výrobě bioplynu a možnosti jejich využití pro zlepšení vlastnosti půd. Také dostupné z http://eagri.cz/public/web/file/325087/MZE_fermentacni_zbytek_final_2013.pdf.

Wang J., et al. 2014. Mixotrophic cultivation of microalgae for biodiesel production: status and prospects Appl. Biochem. Biotechnol., 172 pp. 3307–3329.

Wiegl J. (1990). Temperature spams for growth: hypothesis and carbohydrates – metabolit properties of microorganisms from the different phases. FEMS Microbiol. Rew. 75. 139-153.

Židek, M. Anaerobní digesce zvolených substrátů na laboratorním fermentoru. [online]. Energie z biomasy III – seminář Brno 2004. [cit. 2016-02-05]. Dostupné z: http://oei.fme.vutbr.cz/konfer/biomasa_iii/papers/08-Zidek.pdf.