



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV PROCESNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING

METODY ŘÍZENÍ PH ODPADNÍCH VOD

CONTROL METHODS FOR WASTEWATER PH

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Marek Picka

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Václav Miklas

BRNO 2022

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav procesního inženýrství
Student:	Marek Picka
Studijní program:	Strojírenství
Studijní obor:	Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce:	Ing. Václav Miklas
Akademický rok:	2021/22

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Metody řízení pH odpadních vod

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Hodnota pH odpadní vody je naprosto klíčovým parametrem při zpracování odpadních vod, ať už se jedná o fyzikální, chemické či biologické procesy. Požadavky na pH však mohou být zcela protichůdné – například mikroorganismy v biologických metodách jsou ohroženy kyselým prostředím, nízké pH je ale naopak příhodné pro maximalizaci zisku některých druhotných surovin při redukci objemu odpadní vody odpařováním. Pro tuto inženýrskou výzvu se využívá široká škála řešení, jejichž výhody, nevýhody a ekonomické parametry se však markantně liší. Bakalářská práce, která popíše populární řešení, naznačí praktickou aplikovatelnost a zachytí aktuální trendy této oblasti, by byla významným přínosem usnadňujícím provozům nakládajícím s odpadními vodami volbu metod úpravy pH.

Cíle bakalářské práce:

1. Stručný úvod do technologií zpracování odpadních vod a jejich požadavků na pH
2. Rešerše a popis metod řízení pH s důrazem na použité chemikálie, měření a regulaci pH, zdržnou dobu a její zajištění
3. Volba a teoretické či praktické rozpracování zvolené metody pro vybranou aplikaci v oblasti zpracování odpadních vod

Abstrakt

Bakalářská práce se zpočátku zabývá procesem zpracování odpadních vod se zaměřením na měření, řízení pH a problematiku s tím spojenou. Hodnota pH je při zpracovávání odpadních vod důležitým parametrem, který ovlivňuje jak fyzikální, chemické, biologické procesy, tak i procesy zpracování digestátu. Tato práce se zaměřuje na proces zahušťování fermentačního zbytku z bioplynové stanice pomocí odpařování, které se standardně pojí s únikem těkavého amoniaku do destilátu. Za účelem eliminace tohoto jevu byly porovnány čtyři metody snížení pH, které vedou k přeměně dusíku z těkavé nežádoucí formy NH_3 na žádoucí formu NH_4^+ či NO_3^- , která se při procesu odpařování neodpaří do destilátu, ale zůstane v koncentrátu a tím se získá kvalitní hnojivo.

Ze 4 rozebraných metod se jako nejlepší jeví metoda nitrifikace z pohledu kvality výstupního hnojiva, ale její nevýhodou je dlouhá zádržná doba. Z pohledu využití spalin je vhodnou metodou snížení pH probubláváním CO_2 a dokyselení kyselinou. Pro případy, kdy je důležitá rychlost a nízké pořizovací náklady je výhodné použít snížení pH kyselinou, pokud nejsou problémem vysoké provozní náklady.

Pro posouzení správné metody snížení pH konkrétní bioplynové stanice je nutné zpracovat technicko-ekonomické zhodnocení a zohlednit další provozní omezení, což bude předmětem budoucí práce.

Summary

The bachelor thesis initially deals with the process of wastewater treatment with a focus on measurement, pH control and related issues. The pH value is an important parameter in wastewater treatment, which influences physical, chemical and biological processes as well as digestate treatment processes. This paper focuses on the process of thickening of digestate from a biogas plant by evaporation, which is normally associated with the leakage of volatile ammonia into the distillate. In order to eliminate this phenomenon, four methods of pH reduction were compared, which leads to the conversion of nitrogen from the volatile undesirable form NH_3 to the desirable form NH_4^+ or NO_3^- , which does not evaporate into the distillate during the evaporation process but remains in the concentrate, thus yielding a high quality fertilizer.

Of the 4 methods discussed, the nitrification method appears to be the best in terms of the quality of the fertilizer output, but its disadvantage is the long retention time. From the point of view of flue gas utilization, lowering the pH by bubbling CO_2 and acidification with acid is a suitable method. For cases where speed and low acquisition costs are important, pH reduction with acid is preferable, unless high operating costs are a problem.

In order to assess the correct method of pH reduction for a particular biogas plant, a techno-economic evaluation and consideration of other operational constraints is required and will be the subject of future work.

Klíčová slova

Digestát, pH, odpadní voda, amoniak, nitrifikace, neutralizace, bioplynová stanice

Keywords

Digestate, pH, wastewater, ammonia, nitrification, neutralisation, biogas plant

PICKA, Marek. *Metody řízení pH odpadních vod*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav procesního inženýrství, 2022, 67 s. Bakalářská práce. Vedoucí práce: Ing. Václav Miklas

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení autora: Marek Picka
VUT ID autora: 201573
Typ práce: Bakalářská práce
Akademický rok: 2021/22
Téma závěrečné práce: Metody řízení pH odpadních vod

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

Brno

.....

podpis autora*

* Autor podepisuje pouze v tištěné verzi.

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu bakalářské práce panu Ing.Václavu Miklasovi za odborné vedení, konzultace, trpělivost a podnětné návrhy k práci.

Obsah

1	Úvod	10
2	Zpracování odpadních vod	11
2.1	Základní pojmy	11
2.2	Složení odpadní vody	13
2.3	Kategorizace odpadních vod	15
2.3.1	Komunální odpadní vody	16
2.3.2	Průmyslová odpadní voda	19
2.4	Popis procesu zpracování odpadních vod	19
2.4.1	Mechanická část	20
2.4.2	Biologická část – rozklad organických látek za pomoci mikro- organismů	24
2.4.3	Aktivace a aktivovaný kal	26
2.5	Bioplynové stanice	26
2.5.1	Nakládání s čistírenským kalem	27
3	Metody řízení pH	30
3.1	pH odpadních vod	30
3.2	Metody měření pH	31
3.2.1	Měření pH pomocí indikátoru	32
3.2.2	Měření pH pomocí potenciometrů	33
3.3	Technologická/procesní část	38
3.3.1	Neutralizace	38
3.3.2	Procesní výzvy spojené s úpravou pH	39
3.3.3	PID regulátor	39
3.3.4	Neutralizace odpadních vod přidáním neutralizačního činidla	43
3.3.5	Neutralizace odpadních vod probubláváním oxidu uhličitého	44
3.3.6	Neutralizace odpadních vod filtrací	45
4	Snížení pH před procesem odpařování fermentačního zbytku z bi- oplynové stanice	47
4.1	Hnojiva a jeho složky	47
4.2	Anaerobní fermentace	47
4.3	Digestát	48
4.4	Proces zpracování digestátu	49
4.5	Vakuová odparka	50
4.6	Proč je výhodné snížit pH před odpařováním	51

4.7	Snížení pH před odpařováním pomocí nitrifikace	52
4.8	Porovnání metod úpravy pH před odpařováním	54
4.9	Diskuze	56
5	Závěr	57
	Literatura	58
	Seznam obrázků	65
	Seznam tabulek	67

1 Úvod

Voda je omezeným zdrojem a jedna třetina území Evropské unie se potýká s jejím nedostatkem. Je také základní ingrediencí pro růst a prosperitu civilizace. Spotřeba vody roste rok od roku a v kombinaci s klimatickými změnami bude kvalita a dostupnost vody v budoucnu pro země Evropské unie velký problém. Dle statistik EU byly celkové dopady na hospodářství v důsledku sucha v roce 2003, který byl suchem výrazně zasažený se způsobená škoda odhaduje na minimálně 8,7 miliardy EUR.[59] Evropská unie již nyní začala s iniciativami pro zefektivnění znovuvyužití odpadní vody, což ale vyžaduje značné investice jednotlivých zemí do zařízení pro její zpracování.

Zpracování odpadních vod v posledních letech nabývá důležitost i z hlediska udržitelnosti zemědělství, protože světové zásoby minerálních látek se pomalu, ale jistě tenčí a odhaduje se, že už kolem roku 2050 bude fosfor nedostatkovou surovinou. Vhodným zpracováním odpadních vod, respektive kalů lze živiny jako fosfor a dusík ve značné míře extrahovat a znovuvyužít jako zemědělské hnojivo.

Volbou vhodných technologií ČOV lze efektivně zpracovávat čistírenský kal, který lze využívat mnoha způsoby. Zařazením procesu anaerobní digesce, lze rozkladem organických látek získávat bioplyn a jeho spalováním v kogenerační jednotce generovat elektrickou energii a odpadní teplo pro procesy samotné ČOV. Anaerobní digesce se uplatňuje také v Česku hojně rozšířených zemědělských bioplynových stanicích. Návazností procesů pro snižování pH digestátu po anaerobní digestaci je klíčové pro docílení přeměny amoniaku na z pohledu hnojiv žádoucí formu dusíku, která není těkavá. Toho lze využít, pokud se na digestátu uplatní procesní operace odpařování, protože dusík nevyprchá do destilátu. Ten lze při dosažení dostatečné čistoty znovuvyužít jako technologickou vodu. Odpařování je klíčovým stupněm jak kvůli zakonzervování hnojivých látek v koncentrátu, tak i kvůli značnému zvýšení koncentrace a tím poklesu nákladů na přepravu.

Bakalářská práce obecně popisuje procesy zpracování odpadní vody, na které navazují metody pro úpravu pH, jejich řízení a měření. V poslední kapitole klade důraz na porovnání metod pro snížení pH, které jsou klíčové pro zachování živin v koncentrovaném hnojivu vyrobeném odpařováním vody z digestátu.

2 Zpracování odpadních vod

Tato kapitola nejprve představuje základní pojmy související se zpracováním odpadních vod, popisuje složení odpadních vod a jejich kategorizaci, na což navazuje klíčový popis procesu zpracování odpadních vod.

2.1 Základní pojmy

- Odpadní voda - jedná se o vodu, jejíž kvalita byla zhoršena vlivem lidské činnosti.
- Komunální odpadní voda - typ odpadní vody, která byla znečištěna každodenní lidskou činností z domácností (neprůmyslových objektů).
- Průmyslová odpadní voda - typ odpadní vody, která byla znečištěna činnostmi průmyslových podniků. Například oplachové nebo technologické znečištění.
- Pevné látky - to, co se v pevné fázi vyskytuje po vysušení.
- Rozpuštěné látky - pevné nebo plynné látky, které prošly procesem rozpouštění v kapalném prostředí.
- Nerozpuštěné/suspendované látky - pevné nebo plynné látky, které neprošly procesem rozpouštění. Rozdělují se na usaditelné a neusaditelné.
- Rozpustnost - vlastnost pevných, kapalných a plynných látek vytvořit s rozpouštědlem homogenní směs neboli roztok.
- Usaditelné látky - koncentrace nerozpuštěných látek oddělených sedimentací.
- Neusaditelné/koloidní látky - částice koloidních látek jsou homogenně rozptýleny v látce druhé, přičemž velikosti částic se pohybují v rozmezí 1 až 1000 nm.
- Roztok - homogenní nebo zdánlivě homogenní směs dvou a více látek. Rozpouštědlo a rozpuštěná/rozpuštěné látky. Částice obou látek spolu nikterak nereagují a jsou dokonale promíchány.
- Organické látky - látky, které jsou tvořeny především organickými sloučeninami s velice malou příměsí anorganických sloučenin.
- Sediment - usazené pevné částice.
- Inhibitor - látka, která zpomaluje, případně zcela zastavuje chemickou reakci.
- Oxidace - proces, při kterém látka uvolňuje své elektrony a zvyšuje své oxidační číslo.
- Redukce - proces, při kterém látka elektrony přijímá a snižuje své oxidační číslo.
- Titrace - analytická technika, která umožňuje kvantitativní stanovení konkrétního množství látky rozpuštěné ve vzorku.
- Sušina - sušina je neodpařitelný zbytek látky, který zůstane po definovaném

režimu odpařování podle normy ČSN EN 14346, která předepisuje teplotu a dobu trvání.

- Ztráta žiháním - ukazatel kvality vody, který se získává z úbytku hmotnosti naměřených celkových nerozpuštěných látek během žihání. Vyjadřuje množství těkavých látek přítomných v pevném skupenství.
- Substrát - vstupní suroviny pro anaerobní fermentaci.
- Digestát - zbytek po fermentačním procesu.
- Separát - pevná část digestátu po mechanické separaci.
- Fugát - kapalná část digestátu po mechanické separaci.
- Ion/iont - kladně nebo záporně elektricky nabitá částice (atom, molekula), jejíž elektrický náboj závisí zda-li má částice větší počet protonů nebo elektronů.

2.2 Složení odpadní vody

Složení odpadní vody nelze obecně charakterizovat a vždy záleží na řadě faktorů, které budou popsány v dalších kapitolách. Složení odpadní vody se odvíjí od zdroje a druhu znečištění. Odpadní vody se rozdělují na 2 základní druhy a to komunální a průmyslové. Zatímco složení komunální odpadní vody má jisté charakteristické rysy (viz Tab.2.1), u průmyslových odpadních vod znečištění velmi závisí na konkrétním průmyslu. [2]

Odpadní voda je z převážné většiny tvořena vodou. Celý proces čištění má tedy za cíl odstranit jen malé množství objemu cizorodých látek. Konkrétně se jedná o suspendované ¹ látky (usaditelné, neusaditelné) a látky rozpuštěné, které mají organický nebo anorganický charakter a v poslední řadě také nežádoucí mikroorganismy. Všechny tyto složky dávají odpadní vodě její fyzikální, chemické a biologické vlastnosti a odvíjí se od nich následný proces čištění odpadních vod. [2]

Fyzikální kvalitu vody určíme z hlediska teploty, barvy, zákalu, zápachu a množství rozpustných a nerozpustných látek. Pro odpadní vodu je typická šedá zakalená barva, která je způsobena suspendovanými částicemi a vyznačuje se nepříjemným mýdlově-olejovým zápachem. Teplota odpadní vody má velký vliv zejména na mikrobiologickou aktivitu, viskozitu a rozpustnost plynů. Od jara do podzimu se teplota pohybuje mezi 15-35 °C s tím, že optimální teplota pro činnost bakterií se pohybuje v rozmezí 25-35 °C. [2]

Usaditelné pevné látky jsou organické a anorganické (jejich podíl se pohybuje přibližně v poměru 50 na 50 [7, 8]). Usazují se při nízkých rychlostech proudění. Organický obsah usazených pevných látek podléhá rozkladu a způsobuje charakteristický zápach. Pevné látky v komunálních odpadních vodách obsahují 50-80 % těkavých a 20-50 % jsou zbylé látky (minerální látky), i když tento poměr se může značně lišit. [2]

Odpadní voda obsahuje vyšší podíl rozpuštěných pevných látek než nerozpuštěných. Přibližně 85 až 90 % celkové anorganické složky je rozpuštěné a přibližně 55 až 60 % celkové organické složky je rozpuštěné.

Pro stanovení celkového obsahu pevných látek se odebere litrový vzorek odpadní vody vstupující do čistírny. Tento vzorek se zahřívá, dokud se neodpaří veškerá voda a poté se zváží veškerý zbylý pevný materiál. Tato hmotnost zahrnuje rozpuštěné a nerozpuštěné pevné látky, které obsahují organické i anorganické látky. Pro stanovení množství rozpuštěných pevných látek lze odebrat identický vzorek a přefiltrovat jej například přes membránový filtr nebo filtr ze skleněných vláken. Suspendované látky se zachytí na filtru a rozpuštěné látky projdou spolu s vodou. Voda se odpaří a zbytek se zváží, aby se určila hmotnost rozpuštěných pevných látek ve srovnání s hmotností

¹Nerozpuštěné látky

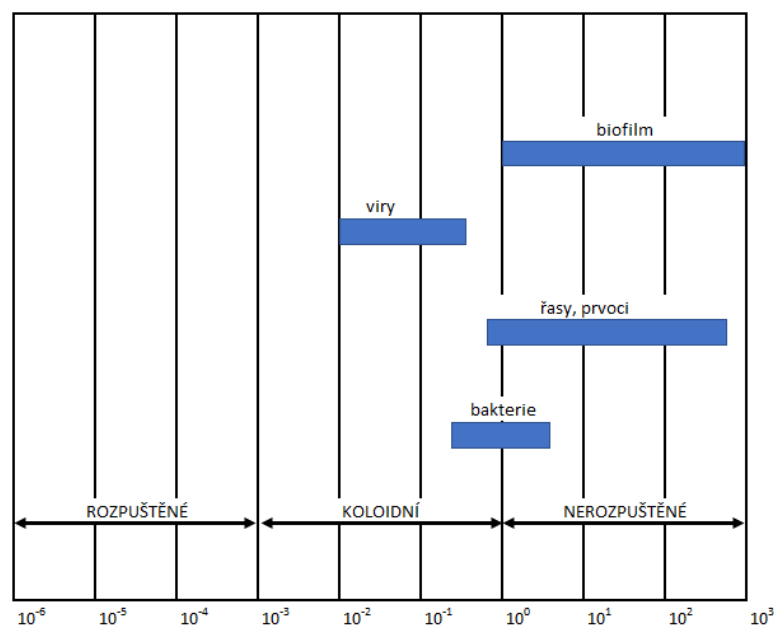


Obr. 2.1: Měření množství pevných látek metodou usazování i Imhoffově kuželu. [38]

bez použití filtru. Výsledná koncentrace pevných látek ve vzorku je pak stanovena jako hmotnost neodpařených látek na litr (mg/l).[23]

Druhý způsob měření je usazováním v Imhoffově kuželu po dobu 1 h. Suspendované látky se stanoví filtrací vzorku přes filtr ze skleněných vláken o jmenovité velikosti pórů přibližně 1,2 μm . Rozpuštěné nebo filtrovatelné pevné látky jsou určeny odpařením filtrovaného vzorku. [2]

Za rozpuštěné pevné látky jsou považovány ty, které mají velikost menší než 10^{-3} μm , koloidní pevné látky s velikostí mezi 10^{-3} a 100 μm a za suspendované pevné látky ty, které mají velikost větší než 100 μm . Obrázek 2.2 znázorňuje typickou distribuci pevných látek v odpadní vodě v závislosti na jejich velikosti.[2]



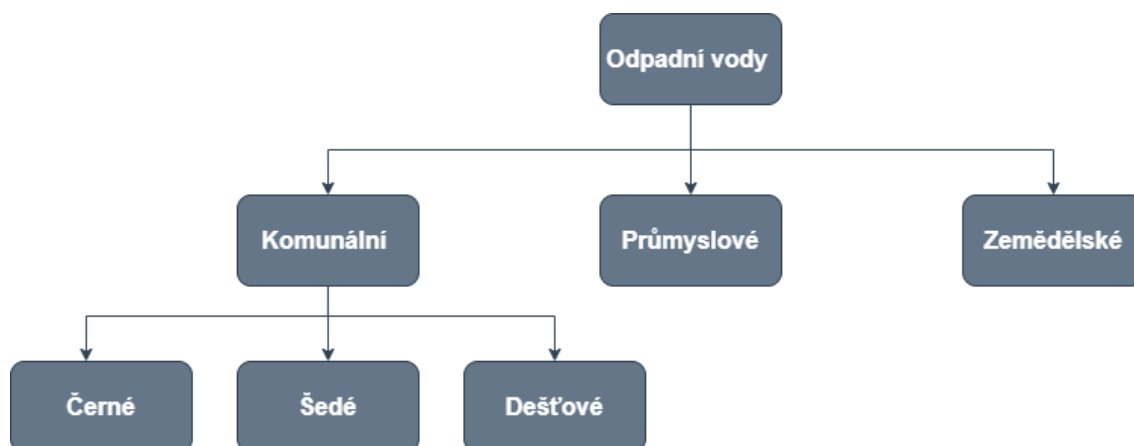
Obr. 2.2: Distribuce pevných látek v odpadní vodě v závislosti na jejich velikosti. Hodnoty jsou udávány v μm [9]

Organické složky se skládají převážně ze sacharidů, bílkovin, tuků, olejů, pesticidů, fenolů atd. Největší podíl mají sacharidy s 50%, bílkoviny s 40%, tuky s 9% a ostatní látky s 1%. Mezi anorganické složky v odpadních vodách řadíme těžké kovy, dusík, fosfor, síru, chloridy atd.[60] V odpadních vodách se běžně nachází také rozpuštěné plyny jako sirovodík, metan, amoniak, kyslík, oxid uhličitý a dusík. Metan, sirovodík a amoniak vznikají rozkladem organických látek v odpadní vodě. [7, 8]

Z biologického hlediska obsahují odpadní vody spoustu mikroorganismů jak žádoucích tak nežádoucích. Ty, které ale sledujeme jsou jednobuněčné organismy (bakterie, houby, prvoci a řasy), které svým působením vytvářejí toxické sloučeniny, které mohou narušit nebo dokonce zcela přerušit proces biologického čištění odpadních vod. [7, 8]

2.3 Kategorizace odpadních vod

Odpadní vody můžeme rozdělit do 3 hlavních větví podle zdroje, odkud pochází - komunální, zemědělské a průmyslové, které s sebou přináší mnoho dalších výzev a velmi se liší podle konkrétního průmyslového procesu způsobující jejich znečištění. Na níže zobrazeném diagramu se nachází zjednodušené rozdělení odpadních vod.



Obr. 2.3: Diagram rozdělení odpadních vod

2.3.1 Komunální odpadní vody

Za komunální odpadní vodu považujeme odpadní vodu, která vzniká lidskou činností - splaškové odpadní vody a vody dešťové.

Splaškové odpadní vody pochází z obytných budov, škol, nemocnic, restaurací a dalších komerčních zařízení. Splaškové odpadní vody se dále rozdělují podle původu na: [6]

- černá odpadní voda – odpadní voda z toalet obsahující fekálie a moč,
- šedá odpadní voda – odpadní voda ze zdrojů jiných než toalet zejména z praček, myček, koupelen.

Dešťovou odpadní vodu lze rozdělit podle toho, zda-li přišla do styku se znečištěným povrchem na: [6]

- znečištěná - Odtékající povrchová voda znečištěná stykem se silniční komunikací s velkou intenzitou provozu, případně přišla do styku s povrchem v průmyslovém nebo zemědělském areálu,
- neznečištěná - Odtékající povrchová voda z parků, zahrad, chodníků a silničních komunikací s nízkou intenzitou provozu.

Charakteristiku složení splaškových vod sledujeme pomocí hlavních ukazatelů v tab 2.1. Vzorek odpadní vody je po odebrání 1 hodinu ponechán v klidu. Jmenovitě sledujeme tyto ukazatele: [6]

- NL - nerozpuštěné látky s jejich usaditelnost,
- RL - rozpuštěné látky,
- BSK - biochemickou spotřebu kyslíku,
- CHSK - chemickou spotřebu kyslíku,
- $N_{celk.}$ - celkový dusík,
- $NH_4 - N$ - amoniakální dusík,
- $P_{celk.}$ - celkový fosfor.

Parametr	Koncentrace [mg/l]
CHSK	1200 - 500
BSK	560 - 230
Těkavé mastné kyseliny	80 - 10
$N_{celk.}$	100 - 30
NH_4^+	75 - 20
$P_{celk.}$	25 - 6
NL	600 - 250
Ztráta žiháním	480 - 200

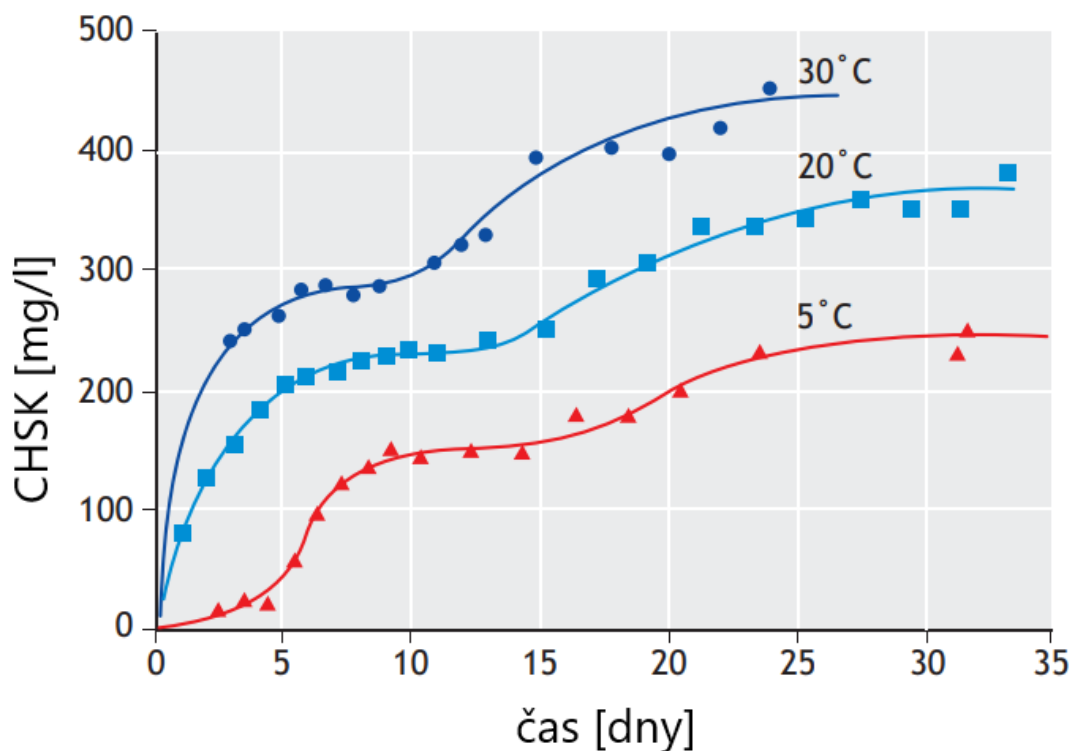
Tab. 2.1: Orientační složení odpadních vod. [22]

Parametr	Rozpuštěné [g/m^3]	Nerozpuštěné [g/m^3]	Celkem [g/m^3]
CHSK	300	450	750
BSK	140	210	350
$N_{celk.}$	50	10	60
$P_{celk.}$	11	4	15

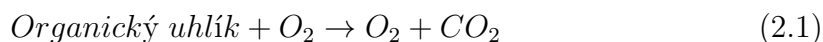
Tab. 2.2: Tabulka zobrazuje rozdělení rozpustných a nerozpustných látek v komunální odpadní vodě. [22]

Biochemická spotřeba kyslíku (BSK) je chemický postup pro stanovení rychlosti, s jakou biologické organismy oxidují znečišťující látky, čímž spotřebovávají kyslík. Používá se při řízení a hodnocení kvality vody. BSK není přesným kvantitativním testem, i když je považován za ukazatel kvality vodního zdroje. Nejčastěji se vyjadřuje v miligramech kyslíku spotřebovaného na litr vzorku během 5 dnů inkubace při 20 °C nebo 3 dnů inkubace při 27 °C. Test BSK musí být inhibován ², aby se zabránilo oxidaci amoniaku. Pokud se inhibitor nepřidá, bude hodnota BSK o 10 až 40 % vyšší než by měla být. Proces spotřeby kyslíku vyjadřuje rovnice. 2.1 [2, 9]

²biochemický proces zpomalující průběh reakce



Obr. 2.4: Graf popisující závislost času a teploty pro BSK analýzu



Test se provádí odběrem dvou 300ml vzorků odpadní vody. Z jedné je změřen obsah kyslíku okamžitě a druhá je zapečetěna na 5 dnů při teplotě 20 °C. Po 5 dnech se změří množství kyslíku v zapečetěné láhvi a koeficient BSK je rozdíl počáteční hodnoty a hodnoty konečné. [2, 9]

Druhým ukazatelem je chemická spotřeba kyslíku (CHSK) a vyjadřuje míru kyslíkového ekvivalentu obsahu organických látek ve vzorku, které jsou náchylné k oxidaci silným chemickým oxidačním činidlem a provádí se za účelem stanovení množství snadno oxidovatelných organických látek, které lze rozdělit do dvou skupin:[2, 9]

- organické látky, které lze biologicky oxidovat, se nazývají biologicky aktivní,
- organické látky, které nelze biologicky oxidovat, se nazývají biologicky neaktivní.

Co se týče rozdílu mezi CHSK a BSK, tak u testu CHSK dochází k oxidaci látek, které během BSK neoxidují a to je také důvod proč je hodnota CHSK vždy vyšší než BSK. Obecně lze stanovit vztah mezi těmito dvěma koeficienty 1 jednotka BSK

odpovídá 0,64-0,68 jednotky CHSK. Jako příklad sloučenin, které oxidují u CHSK patří sulfidy, siřičitany, thiosírany a chloridy.[2, 9]

2.3.2 Průmyslová odpadní voda

Jedná se o odpadní vodu vzniklou v průmyslových podnicích znečištěnou například technologií výroby nebo vodu znečištěnou tepelně po procesu chlazení. Mezi nejvíce znečišťující průmysly patří například chemický, pesticidový, slévárenský a ropný. Určit obecně vlastnosti tohoto druhu odpadních vod je obtížné, protože závisí na typu průmyslového procesu a může obsahovat ve větší či menší míře různé znečišťující látky jako:[9]

- kovy - V případě těžkých kovů jsou pro organismus vysoce toxické. Mezi těžké kovy řadíme například chrom, kobalt, nikl, arsen, selen, stříbro, antimon, rtuť, thalium a olovo. Výjimku tvoří železo, zinek a měď, které jsou ve velmi malém množství nezbytné pro fungování organismu,
- toxické a nebezpečné organické látky.

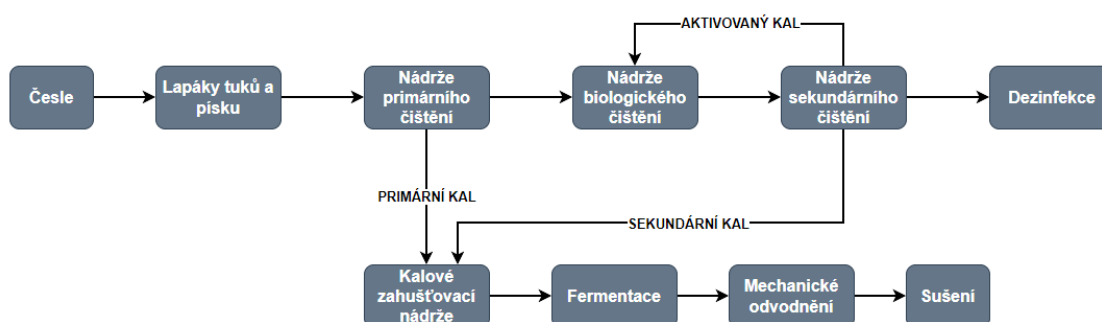
Ve vztahu k průmyslovým odpadním vodám se používá tzv. ekvivalentní obyvatel (EO), který je důležitým parametrem pro charakterizaci průmyslových odpadních vod a vyjadřuje znečištění podniku jako ekvivalent znečištění městskou populací, ale pouze ve smyslu biologicky rozložitelných látek. Pro výpočet hodnoty EO slouží rov. 2.2, která obsahuje průtok, hodnotu BSK odpadní vody a číselný koeficient, který závisí na konkrétní zemi. V tomto případě 0,054 odpovídá ekvivalentu BSK 54g/den na jednoho obyvatele. [9]

$$EO = \frac{\text{průtok} \cdot BSK}{0.054} \quad [gCHSK/obyvatele \cdot den] \quad (2.2)$$

2.4 Popis procesu zpracování odpadních vod

První technologickou operací čističky odpadních vod jsou většinou česle (hrubé, jemné), jejíž úkolem je zachytit především větší předměty a ochránit tak následující procesní prvky před mechanickým poškozením. Pro zachycení tuků a písku slouží lapáky využívající rozdílné hustoty těchto látek. Opět slouží jak k odstranění těchto látek, tak ochraně potrubí a přímo navazují na česle. Dalším prvkem jsou nádrže primárního čištění, ve kterých probíhá usazování primárního kalu a jeho následné odčerpání k dalším procesům tzv. kalové hospodářství. Odpadní voda dále putuje z nádrží primárního čištění do nádrží pro biologické čištění jejichž podstatou je zbavení odpadní vody organických látek aerobním biologickým rozkladem za pomoci

bakterií přítomných v odpadní vodě, uměle přidaných a recyklovaných. Následujícím prvkem jsou nádrže sekundárního čištění, ve kterých opět za pomalého proudění dojde k usazení aktivovaného kalu (kal s aerobními bakteriemi). Aktivovaný kal je odsát ze dna nádrže a část je odčerpána do zahušťovacích nádrží kalového hospodářství a část je obohacena o aerobní bakterie a odčerpána do nádrží pro biologické čištění, kde opět poslouží k rozkládání organických látek. Z nádrží sekundárního čištění se odpadní voda přečerpá do posledního stádia čištění a tím je případná dezinfekce. Vrátime-li se ke kalovému hospodářství, z primárních nádrží je kal odčerpán do zahušťovacích nádrží, kde je opět usazená část ve spodní polovině odčerpána a putuje typicky do fermentačních nádrží. Zde za působení anaerobních bakterií dochází ke vzniku bioplynu. Následují odvodňovací a sušící procesy digestátu. Na obrázku 2.5 je graficky znázorněno celé procesní schéma ČOV. [2, 10]



Obr. 2.5: Procesní schéma ČOV

2.4.1 Mechanická část

1. Česle

Jedná se o první operaci používanou v čistírnách odpadních vod a odstraňuje zpravidla větší plovoucí předměty, jako jsou hadry, papír, plasty a kovové předměty, aby se zabránilo poškození a ucpání navazujících zařízení, potrubí a příslušenství.[61] Některé moderní čistírny odpadních vod používají i velmi jemná síta pro odstranění nerozpuštěných a organických látek. Síta lze rozdělit do 4 kategorií podle roztečí tyčí na:[10]

- hrubé - rozteče větší než 50mm,
- střední - rozteč 15-50mm,

- jemné - rozteč 3-15mm,
- velmi jemné - rozteče menší než 3mm.

Kromě ručně stíraných česlí u kterých je nutnost čištění obsluhou se běžně také používají také česle automaticky stírané v případě, že hrubé znečištění odpadní vody je velké a hrozilo by časté ucpávání. [2] Dle zdroje [25, 26] lze česle dále rozdělit podle konstrukčního řešení na:

- hydraulicky stírané,
- mechanicky stírané,
- samočistící,
- pásové,
- lanové,
- rotační.



(a)



(b)

Obr. 2.6: (a) Ručně stírané česle [39], (b) Pásové česle [40]

Rychlosti proudění, které by se měly pohybovat mezi 0,6 až 1,2 m/s a v přítokovém kanálu se rychlost nesmí dostat pod 0,3 m/s, protože pod touto hodnotou se začnou na dně kanálu usazovat pevné částice.

V souvislosti s designem česlí je nutné brát v potaz jak zmíněnou rychlost tak sklon česlí (30-60°), rozteče česlic a jejich tvar. Tyto parametry mají vliv na tzv. ztrátu tlakové výšky což je rozdíl výšky hladin před a za česlemi. [61] Rozdíl hladin indikuje velikost tlakové ztráty přes česle. Ztrátu tlakové

výšky však neovlivňují pouze parametry uváděné v rovnici, která bere v potaz pouze ztrátu způsobenou parametry samotných česlí. Velmi však záleží také na povaze a množství zachyceného materiálu na česlích, jehož vliv je obtížné kvantifikovat. [25, 27]

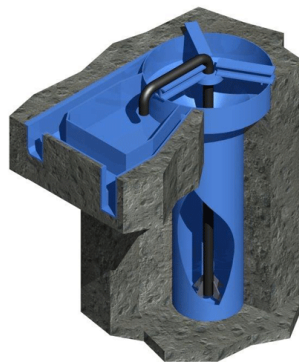
2. Lapák písku

Lapáky písku jsou druhou jednotkou používanou při mechanickém čištění a je určena k odstraňování suspendovaných anorganických částic jako jsou písek a štěrky. Fungují na principu usazování a rozdílných hustot vody a anorganických částic za podmínky pomalého proudění přibližně 0,03m/s. Cílem je oddělit pouze anorganické látky, nikoli organické. Kromě vyčištění odpadní vody zabrání také usazování písku na nežádoucích místech a ochrana potrubí, čerpadel před abrazivním opotřebením. Lapáky písku můžeme rozdělit do několika kategorií podle směru průtoku: [2, 10]

- horizontální, 2.7(a)
- vertikální,
- provzdušňované s příčnou cirkulací,
- vírové, 2.7(b)



(a)

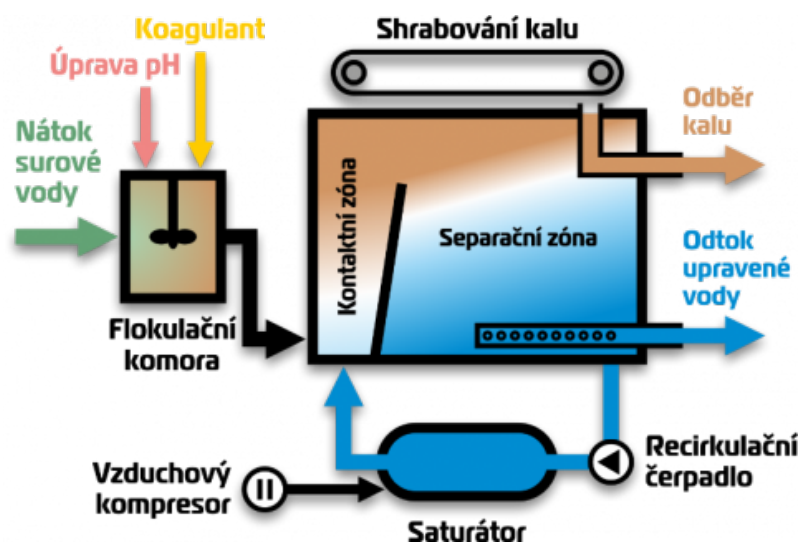


(b)

Obr. 2.7: (a) Horizontální lapák písku [41], (b) Vertikální vírový lapák písku. [42]

3. Lapáky olejů, tuků

Jeden z nejpoužívanějších způsobů úpravy odpadní vody, který má za cíl odstranit koloidní a suspendované částice. Využívá se k tomu proces zvaný flo-



Obr. 2.8: Technologické schéma flotačního zařízení. [28]

tace, což je zjednodušeně řečeno proces, který odděluje koloidní a suspendované látky od kapaliny. Prvním krokem je přidání koagulantu, který tím, že má opačný náboj než koloidní částice je k sobě přitáhne a utvoří se tak malé shluky. Druhým krokem je přidání flokulantu, který fyzikálně shluky spojuje do větších útvarů a vzniká tzv. agregát, který následně vynese k povrchu proud mikrobublinek vzduchu. Na hladině se tím vytvoří plovoucí vrstva tzv. kalové pěny, která se většinou odstraňuje stíráním. [28]

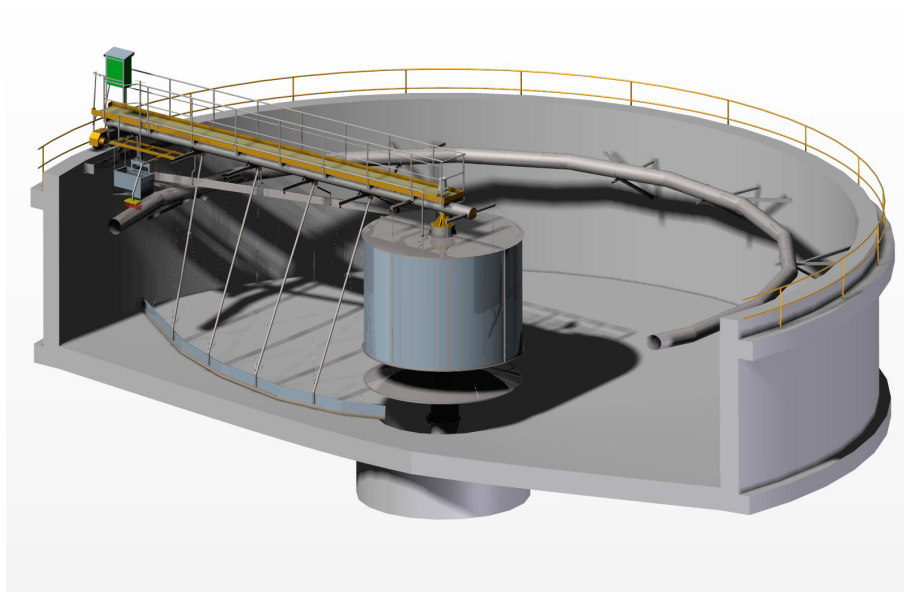
Koagulační činidlo značně přispívá k účinnosti flotační jednotky, čímž redukuje i BSK a CHSK. Tuto skutečnost zobrazuje tab. 2.3.[28]

Parametr	Fyzikální flotace (bez koagulantu)	Chemicko-fyzikální flotace (s koagulantem)
EL	60 - 75%	80 - 90%
NL	60 - 75%	80 - 90%
BSK_5	25 - 40%	55 - 65%
CHSK	25 - 40%	55 - 65%

Tab. 2.3: Tabulka dosahovaných účinností redukce znečištění flotační jednotkou společnosti ENVI-PUR [28]. EL - Extrahované látky.

4. Primární čištění (primární usazovací nádrže)

Během primárního čištění se zachycují dobře usaditelné nerozpustné látky. Jedná se o stupeň předčištění před následným biologickým nebo chemickým čištěním. Odstraňují největší procento nerozpustných látek (asi 40 – 70 %) a zmenšují tak zatížení dalších stupňů čištění. [2, 10]



Obr. 2.9: Schéma gravitační usazovací nádrže

Primární sedimentační nádrže nebo odlučovače mohou být kulaté nebo obdélníkové, obvykle 3 až 5 m hluboké, s dobou pro usazení mezi 2 a 3 hodinami. Usazené pevné látky tzv. primární kal jsou odstraňovány ze dna těchto nádrží. [2, 10]

Kal usazený na dně nádrže se mechanicky shrnou do centrální jímky ve středu nádrže odkud se primární kal odčerpá do nádrží primárního kalu. [2, 10]

Co se stane s primárním kalem, závisí na designu ČOV. Systémy kalového hospodářství se v jednotlivých ČOV³ liší a mohou zahrnovat použití aerobních, anaerobních fermentačních nádrží pro produkci bioplynu, odstředivek, pásových lisů a dalších procesů zpracování kalů. [2, 10]

2.4.2 Biologická část – rozklad organických látek za pomoci mikroorganismů

Její podstatou jsou aerobní biochemické procesy, při nichž se rozmnožují bakterie a současně dochází k rozkladu organických látek vlivem těchto bakterií za vzniku CO_2 a H_2O . Biologické čištění můžeme rozdělit do dvou skupin podle nutnosti přítomnosti kyslíku během biochemické reakce a to na: [2]

- aerobní procesy - probíhají vždy za přítomnosti kyslíku v součinnosti s aerobními bakteriemi. Během aerobní reakce se nádrž provzdušňuje pro podpoření

³čistička odpadních vod

průběhu po dobu až několika dnů. Aerobní biologické čištění odbourává až 99% organického znečištění,

- anaerobní procesy - opakem jsou pak procesy anaerobní, probíhající bez přítomnosti kyslíku, s bakteriemi anaerobními.



Obr. 2.10: Nádrž aerobního biologického čištění. [1]

Pro vhodný průběh biologického čištění je nutné sledovat parametry odpadní vody mezi které patří: [12, 35]

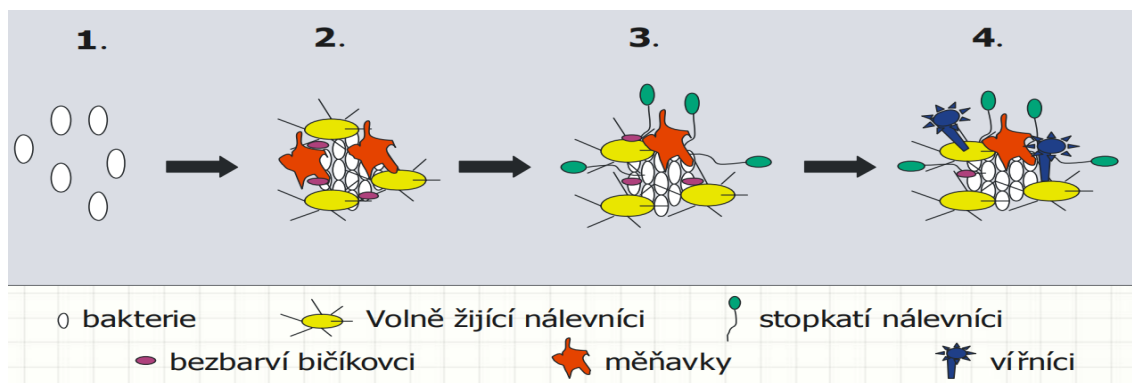
- pH - pro většinu bakterií mezi hodnotou 6-8,
- teplotu - ideální teplota pro aerobní reakci se pohybuje mezi 10-25 °C,
- přítomnost nutrientů - vyrovnaný poměr nutrientů zásadní pro dobrou funkci mikroorganismů. Nejdůležitější je poměr mezi C, N, P,
- slanost - hodnoty slanosti by se měly pohybovat do 10 g/l,
- toxické látky pro mikroorganismy - chrom, měď, olovo, stříbro, chlor.

Při aerobním čištění odpadních vod se poměr mezi C : N : P má pohybovat kolem 100 : 10 : 1. V praxi ale komunální odpadní vody obsahují poměr C : N : P spíše 100 : 20 : 5. [35]

Odpadní voda obohacená o mikroorganismy, která prošla biologickým čištěním putuje do dosazovacích nádrží s velmi pomalým prouděním vody čímž dojde k usazení aktivovaného kalu (kal obsahující přidané mikroorganismy). Část se odčerpá zpět do nádrží biologického čištění a část například do zahušťovacích nádrží pro další technologické procesy. [2]

2.4.3 Aktivace a aktivovaný kal

Čištění pomocí aktivace je nejrozšířenějším aerobním způsobem biologického čištění. Jde o naprosto klíčovou metodu každé ČOV. Za biologický rozklad je zodpovědný aktivovaný kal za dostatečného provzdušňování. Aktivovaný kal je směs odpadní vody a mikroorganismů, převážně bakterií. Aktivační směs má vločkovitý charakter, který zajišťuje dobrou oddělitelnost od kapalně fáze prostou sedimentací. Klasická aktivace odbourá přibližně 20% dusíku a 30% fosforu.[35]



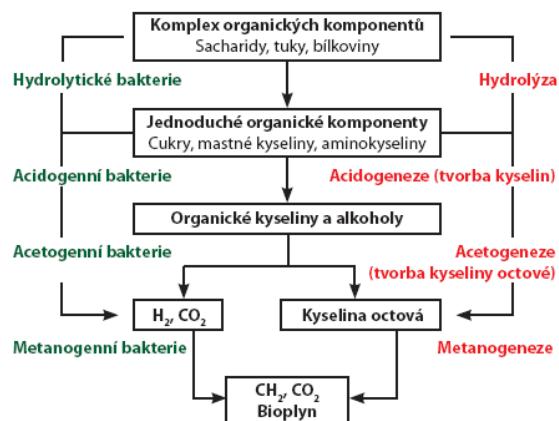
Obr. 2.11: Fáze vzniku vločky aktivovaného kalu. [35]

2.5 Bioplynové stanice

Jedná se o výborný zdroj energie, která vyrábí spalováním bioplynu. Jak je zmíněno v předchozí kapitole, tak bioplyn je produktem anaerobní fermentace organických materiálů (jedná se převážně o metan). Může se jednat jak o fermentaci čistírenských kalů, tak o fermentaci zemědělských plodin. Spalování probíhá ve spalovacích motorech jehož hřídel je přímo napojena na generátor. Tato kombinace se nazývá kogenerační jednotka a produkuje jak elektřinu, tak zbytkové teplo z chlazení motoru a výfukových plynů, které může být například použito pro vyhřívání samotných fermentorů. [4, 11]



(a)



(b)

Obr. 2.12: Obrázek (a) zobrazuje kogenerační jednotku [45]. Obrázek (b) zobrazuje schéma vzniku bioplynu [46]

2.5.1 Nakládání s čistírenským kalem

Dle statistiky Českého statistického úřadu vyplývá, že v roce 2020 se 44% veškerých vyprodukovaných čistírenských kalů použilo ke kompostování, 32,8 % bylo využito k přímé aplikaci a rekultivaci, 11,1% ke spalování. [31]

Způsob zneškodnění kalů	Hmotnost [t]	Procentuální podíl [%]
Přímá aplikace a rekultivace*	63 064	32,8
Kompostování	84 747	44
Skládkování	15 225	7,9
Spalování	21 330	11,1
Jiné metody**	8 027	4,2
Celkem	192 393	100

Tab. 2.4: Produkce kalů a způsob jejich zneškodnění/využití v roce 2020. *Přímá aplikace na zemědělskou a lesnickou půdu, **Technická vrstva skládky. [31]

Procesy úpravy čistírenských kalů mají za cíl redukovat objem a tím intenzifikovat proces anaerobní fermentace, stabilizaci kalu, odvodnění neboli separaci vody od zbytku hmoty a v neposlední řadě také hygienizace. Tyto procesy jsou nezbytné pro následné procesy nakládání s takto upraveným kalem. [30]

1. Zahušťování

Čistírenský kal stále obsahuje velké množství vody a cílem jeho zahuštění je zvýšit koncentraci obsahu tuhých částic (2-3x). Zahuštění se provádí filtrací,

centrifugací, gravitačním usazováním, což je z těchto třech nejběžnější. Gravi-
tační zahušťování probíhá v nádržích stejného typu jako primární usazovací ná-
drže tzv. sedimentaci. Tekutina nad sedimentem tzv. supernatant⁴ se přečerpá
zpět k primárnímu čištění. Sediment dále pokračuje ke stabilizaci/fermentaci.[29]

Obecně biologické kaly mohou být zahuštěny na 3 až 6 % sušiny, primární kal
může být zahuštěn v rozmezí 6 až 8 % sušiny. Dalšími technologiemi zahušto-
vání jsou např. flotace, odstředivky, sítopásové lisovny. [29]

2. Stabilizace

Stabilizace kalu má za cíl dosáhnout vlastností kalu, které jsou vhodné pro
jeho další použití (hnojení, spalování, skládkování atd.). V praxi to znamená
především:[32]

- snížení obsahu organických látek o 20-50%,
- celkové zmenšení kalového objemu,
- snížení nákladů související s kalovou manipulací a skladováním,
- hygienizaci (dle normy ČSN 75 6401),
- zlepšení energetické bilance ČOV.

Těchto cílů lze dosáhnout anaerobní, aerobní stabilizací, popřípadě také stabi-
lizací vysušením nebo pomocí vápna. Tato práce se však bude zabývat pouze
anaerobní stabilizací / fermentací. [32]

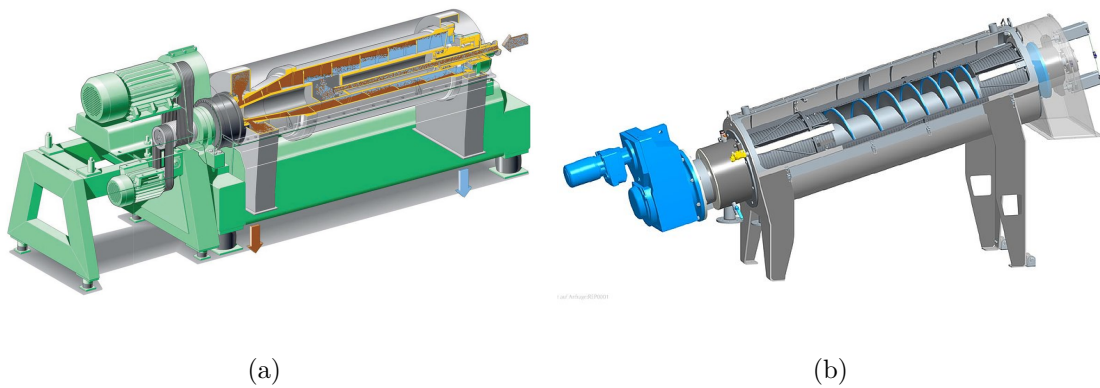
3. Odvodňování

Cílem odvodnění je zmenšení objemu kalu, respektive co největší redukce vody
v kalu (po fermentačním procesu dále nazýván digestát) zejména z důvodů
technologických např. následné spalování kalu, popřípadě také zmenšení ná-
kladů transport v případě skládkování. V praxi se používají:[29]

- (a) přirozené odvodňování - děje se tak formou kalových lagun na jejichž dně
je vrstva štěrku a písku. Kal se tak přirozeně odvodňuje filtrací přes toto
podloží,
- (b) strojní odvodňování - v praxi nejvíce používáno, protože je účinnější a
rychlejší než přirozené odvodňování. K tomuto účelu se používají zařízení
jako odstředivky, lisovny, případně také různé formy flotace.

Odvodněný kal obsahuje 25-30% sušiny. [29]

⁴Tekutina nad usazeninou



Obr. 2.13: (a) Dekantační odstředivka [44], (b) Šnekový lis[43]

4. Sušení kalu

Vysoušení čistírenských kalů se nejčastěji provádí z důvodu následného využití pro spalování. Ne každý čistírenský kal vyhoví legislativním požadavkům kladeným na konkrétní využití kalů, například zemědělskému využití, protože čistírenské kaly neobsahují pouze živiny, ale také nežádoucí látky mezi které patří těžké kovy, halogenové organické sloučeniny, polutanty jako jsou dioxiny a nebo zbytky léků a hormonů, které by se mohly dostat do půdy ve formě přímé aplikace nebo kompostu. Případně může dojít k nadprodukcí kalů pro dané zemědělské plochy v oblasti. Toto jsou hlavní důvody pro využití termických metod zpracování a destrukce s následným materiálovým využitím.

3 Metody řízení pH

Tato kapitola zpočátku vysvětluje a definuje pH, což je stěžejní bod této bakalářské práce. Poté popisuje samotný proces neutralizace odpadních vod 4 zvolenými metodami a zabírá se také procesem řízení úpravy pH a problémy s tím spojené. Jako poslední je v této kapitole rozebráno měření pH 2 základními metodami.

3.1 pH odpadních vod

"Hodnota pH je definována jako záporně vzatý dekadický logaritmus aktivity oxoniových kationtů. Ve zředěných vodných roztocích lze hodnotu aktivity aproximovat hodnotou koncentrace a pak platí: [5]

$$pH = -\log(a_{H_3O^+}), \quad (3.1)$$

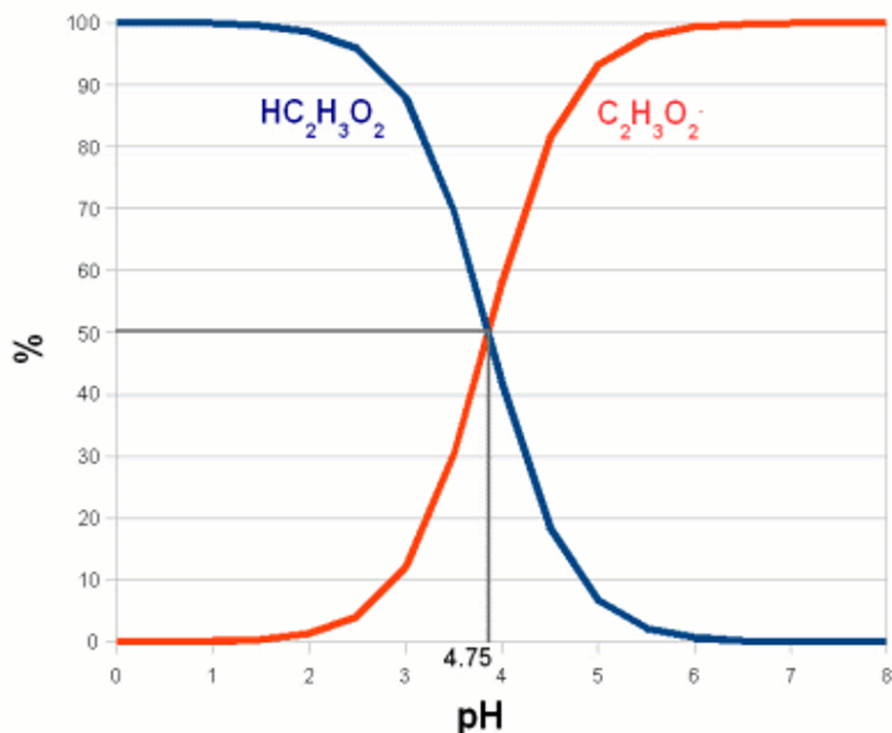
kde a značí aktivitu H_3O^+ iontů."

Obecně se vodný roztok neskládá pouze z molekul H_2O , ale obsahuje také určité množství oxoniových kationtů H_3O^+ a hydroxylových aniontů OH^- .



Za standardních podmínek je součet koncentrací H_3O^+ a OH^- konstantní s hodnotou 10^{-14} . Pro oba druhy iontů tedy náleží koncentrace 10^{-7} což odpovídá právě neutrální hodnotě $pH = 7$. Právě kyselost vody, tedy vody s hodnotou pH menší než 7 je způsobeno přebytkem oxoniových kationtů H_3O^+ a v opačném případě zásaditost způsobuje přebytek hydroxylových aniontů OH^- . [47]

V případě zvýšení koncentrace H_3O^+ stonásobně se dostaneme pouze na hodnotu $pH = 5$ (10^{-5}). Směrem do zásaditého spektra pokud zvýšíme koncentraci OH^- 1000x dostaneme se na hodnotu $pH = 10$, což názorně ukazuje logaritmické chování pH . [47] 3.3



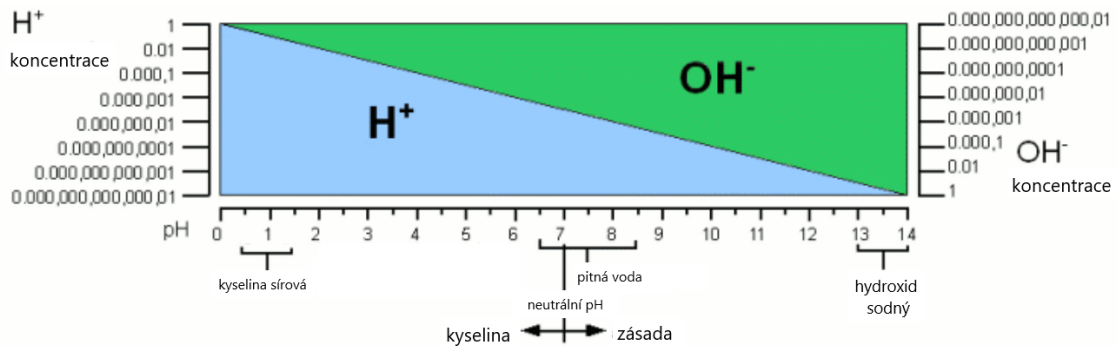
Obr. 3.1: Graf zobrazuje pH-procentuální vztah mezi kyselinou octovou ($HC_2H_3O_2$) a její konjugovanou zásadou ($C_2H_3O_2^-$). Hodnota pH, při které se koncentrace kyseliny a její konjugované zásady rovnají, se nazývá pK_a a při teplotě 20°C odpovídá hodnotě 4,75.[47]

Látky, které mají schopnost přijímat H^+ se nazývají kyseliny a odpovídá jim pH menší než 7. Naopak látky, které mají schopnost darovat H^+ se nazývají zásady a odpovídá jim pH větší než 7. 3.3 [5]

Pro pH je charakteristická logaritmická závislost. V praxi to znamená, že úprava pH je poměrně složitá, protože přidání zásady/kyseliny může hodnotu pH velmi ovlivnit nebo naopak téměř vůbec, podle toho v jaké části logaritmické stupnice se nachází výchozí stav. [5]

3.2 Metody měření pH

Aby se mohla aplikovat jakákoliv regulace pH, je nutno její hodnotu nejprve změřit. Existuje několik metod měření pH, od jednoduchých jako jsou indikátorové papírky, až po sofistikovanější a přesnější jako potenciometrické metody a digitální senzory.



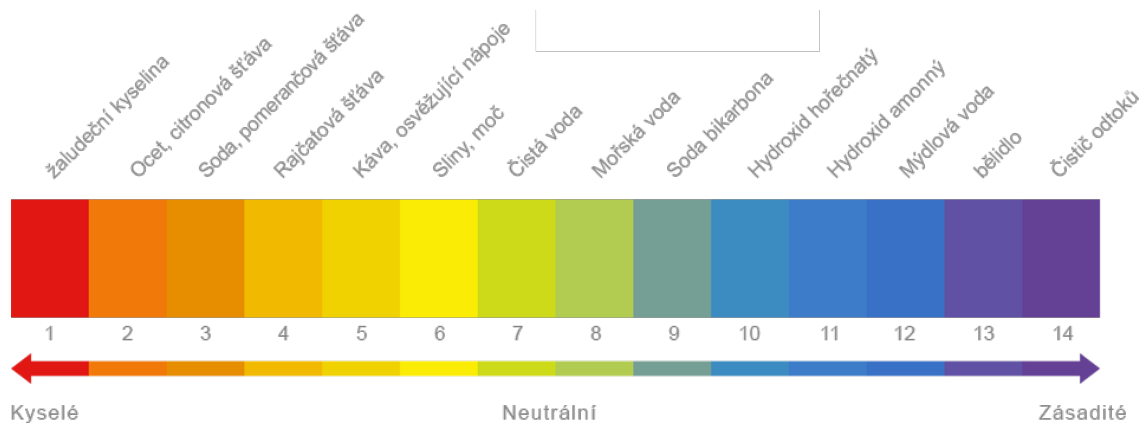
Obr. 3.2: Obrázek znázorňuje koncentrace H^+ a OH^- v rozmezí pH 0-14. [47]

3.2.1 Měření pH pomocí indikátoru

Jedná se o velice jednoduchou metodu určení pH spočívající v ponoření pH testovacího papírku do vzorku. [18] Indikátorový pH papírek obsahuje směs takzvaných acidobazických indikátorů. Jedná se o barviva, které v určitém rozmezí reagují na změnu pH změnou barvy. Změna barvy souvisí se změnou chemické struktury indikátoru, k níž dochází při určitém pH. Podstatné je, že každá z těchto látek mění barvu při jiném pH, respektive v jiném rozmezí pH. 3.3 [24]

Mezi typicky nevhodné případy použití této metody je měření pH vysoce čisté vody, protože v tomto případě začíná výsledek ovlivňovat samotný indikátor. Ač je tato metoda jednoduchá, rychlá a levná, není však velmi přesná a je náchylná k poměrně velkému zkreslení vlivem: [18]

- vysoké koncentrace solí v testované kapalině,
- teplotou testované kapaliny,
- vyšší koncentrací organických látek v testované kapalině.



Obr. 3.3: pH stupnice [54]

3.2.2 Měření pH pomocí potenciometrů

Stejně jako všechna ostatní potenciometrická měření je měření pH založeno na Nernstově rovnici 3.3, která popisuje elektrický potenciál vytvořený ionty migrujícími propustnou membránou. Typickým příkladem je koncentrační buňka, ve které každá polovina obsahuje roztok s odlišnou iontovou koncentrací oddělené polopropustnou membránou. [21]

Přirozená vlastnost iontů je snažit se dostat do rovnovážného stavu tzn. dostat se z místa s nižší koncentrací do místa s vyšší koncentrací. Tímto procesem vznikne mezi elektrodami napětí odpovídající rozdílu koncentrací obou roztoků. Čím větší je rozdíl koncentrace tím větší pak naměříme napětí. [21]

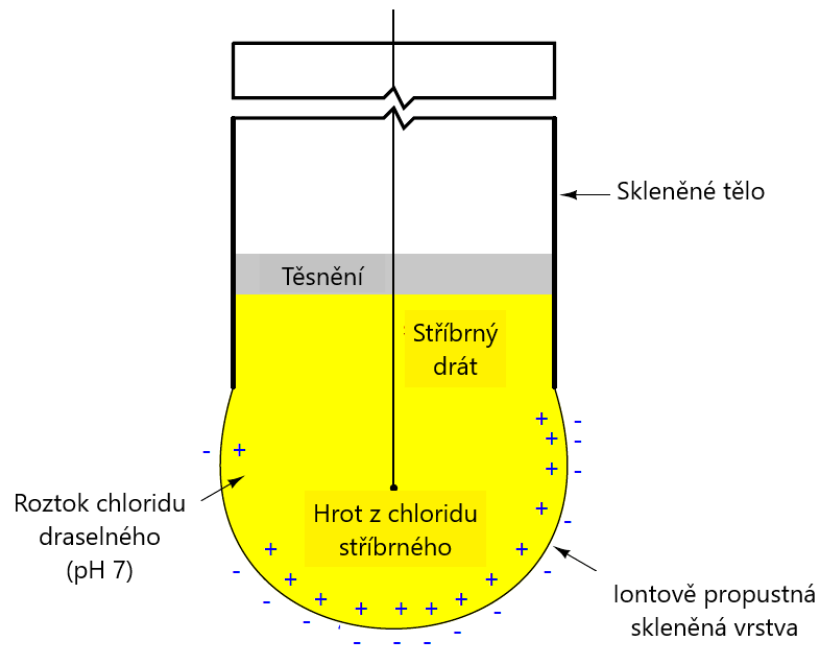
$$V = \frac{RT}{nF} \log \frac{C_1}{C_2} [V], \quad (3.3)$$

kde V-napětí, R-plynová konstanta, T-absolutní teplota(K), n-počet elektronů přenesených na jeden vyměněný iont, F-faradayova konstanta, C_1 -koncentrace prvního roztoku, C_2 -koncentrace druhého roztoku. [21]

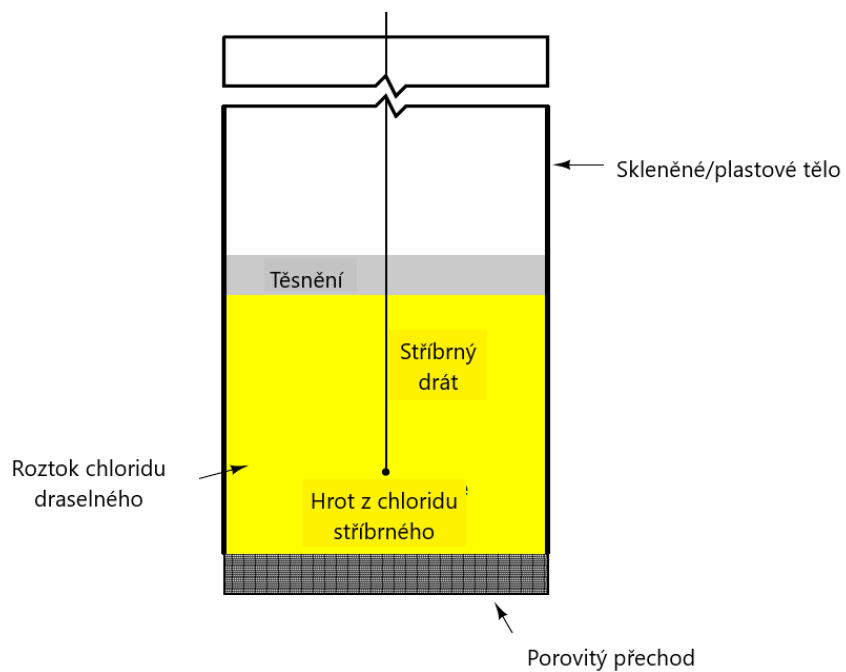
Nernstova rovnice popisuje velikost elektrického napětí, které vzniká na speciální skleněné membráně v důsledku výměny vodíkových iontů mezi procesním měřeným roztokem a pufovacím roztokem uvnitř baňky, který má konstantní hodnotu pH 7 a tedy i koncentrací 10^{-7} M, což se pak promítne do upravené Nernstovy rovnice:[21]

$$V = \frac{2,303RT}{nF} (7 - pH_1) [V] \quad (3.4)$$

Měřicí elektrody mají skleněné tělo až na spodní baňkovitou část, která je naplněna pufovacím roztokem a vyrobena ze speciální propustné skleněné membrány propouštějící pouze vodíkové ionty. Skrz celé tělo pak vede stříbrný drát. Samotný postup výroby propustného skla je přísně střežené tajemství. [21]



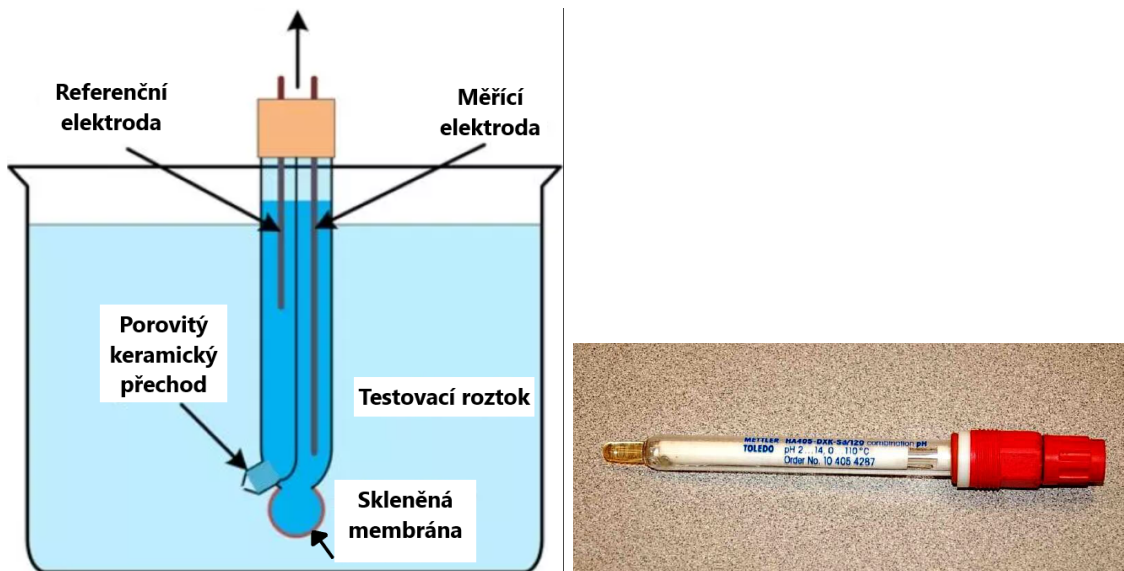
Obr. 3.4: Měřící skleněná elektroda [21]



Obr. 3.5: Referenční elektroda [21]

Měřicí a referenční elektroda tak společně vytvářejí prvek generující napětí, který je citlivý na hodnotu pH roztoku, ve kterém jsou ponořeny.[21]

Nejběžnější konfigurací moderních sad pH sond je tzv. kombinovaná elektroda, která spojuje skleněnou měřicí elektrodu a porézní referenční elektrodu v jedinou jednotku. [21]



(a) Kombinovaná elektroda - princip

(b) Průmyslová kombinovaná elektroda

Obr. 3.6: Na obrázku (a) se nachází schématický náčrt kombinované elektrody [55] a na obrázku (b) se nachází typická průmyslově používaná kombinovaná elektroda - Červeně zbarvená plastová krytka na pravém konci zakrývá pozlacený koaxiální elektrický konektor, ke kterému se připojuje napětově citlivý indikátor pH (nebo převodník).[56]

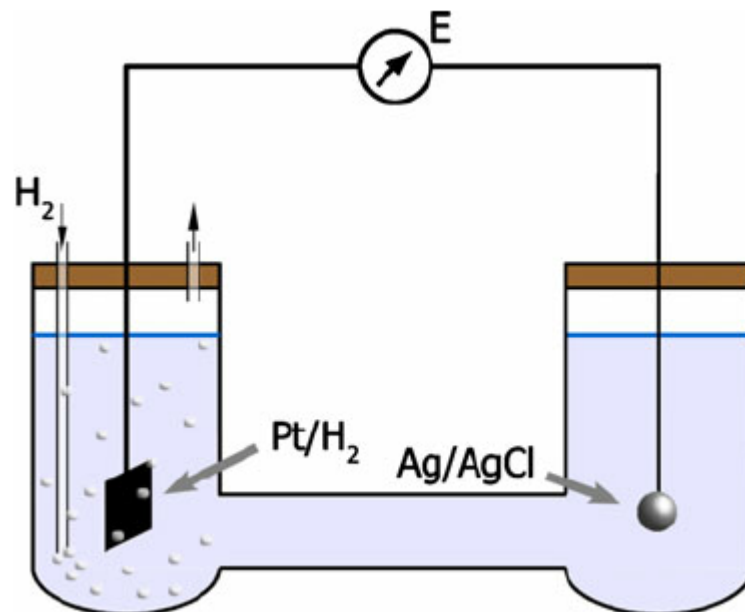
1. Měření pomocí vodíkové elektrody

Vodíkovo-elektrodová metoda je zlatým standardem pro měření pH a je považována za nejpřesnější metodu pro určení pH, jakou známe. Přesnost všech ostatních metod a hodnot se porovnávají právě s hodnotami naměřenými pomocí vodíkové elektrody.

Vodíková elektroda se skládá ze dvou elektrod. První je vyrobena z platinového drátu nebo desky, na který je nanášena tenká vrstva černé platiny. A druhá je vyrobena z chloridu stříbrného.

Princip měření pak spočívá v ponoření platinové elektrody do roztoku, současně se do něj přivede elektrický náboj a nasytí se přidaným vodíkem. Poté se měří elektrodový potenciál mezi oběma elektrodami.

Ač se jedná o velmi přesnou metodu není vhodná pro každodenní užití zejména z důvodu nákladů, vynaložené práce při manipulaci kvůli křehkosti konstrukce a nutnost dodržování konstantních podmínek. [18]



Obr. 3.7: Měření pH pomocí vodíkové elektrody. [57]

2. Měření pomocí Chinhydronové elektrody

Základ metody spočívá v přidání chinhydronu do roztoku, který se rozdělí na hydrochinon a chinon. Jelikož se rozpustnost chinonu mění v závislosti na hodnotě pH roztoku, lze pH určit z napětí mezi platinovou a referenční elektrodou. [18]

Tato metoda je sice jednoduchá, ale její největší nevýhoda tkví v nemožnosti měřit pH u oxidujících, redukujících látek a zejména pak nemožnost měřit pH látek s hodnotou větší než 8. [19]

3. Měření pomocí antimonové elektrody

Tato metoda spočívá v ponoření elektrody potažené tenkou vrstvou antimonu do zkušební roztoku spolu s referenční elektrodou. Hodnota pH se pak odvíjí od naměřeného potenciálu mezi těmito elektrodami. Potenciál antimonové elektrody je lineární funkcí (potenciál-pH) a má rozpětí pro měření pH 2,5-9 a 10-13. [19]

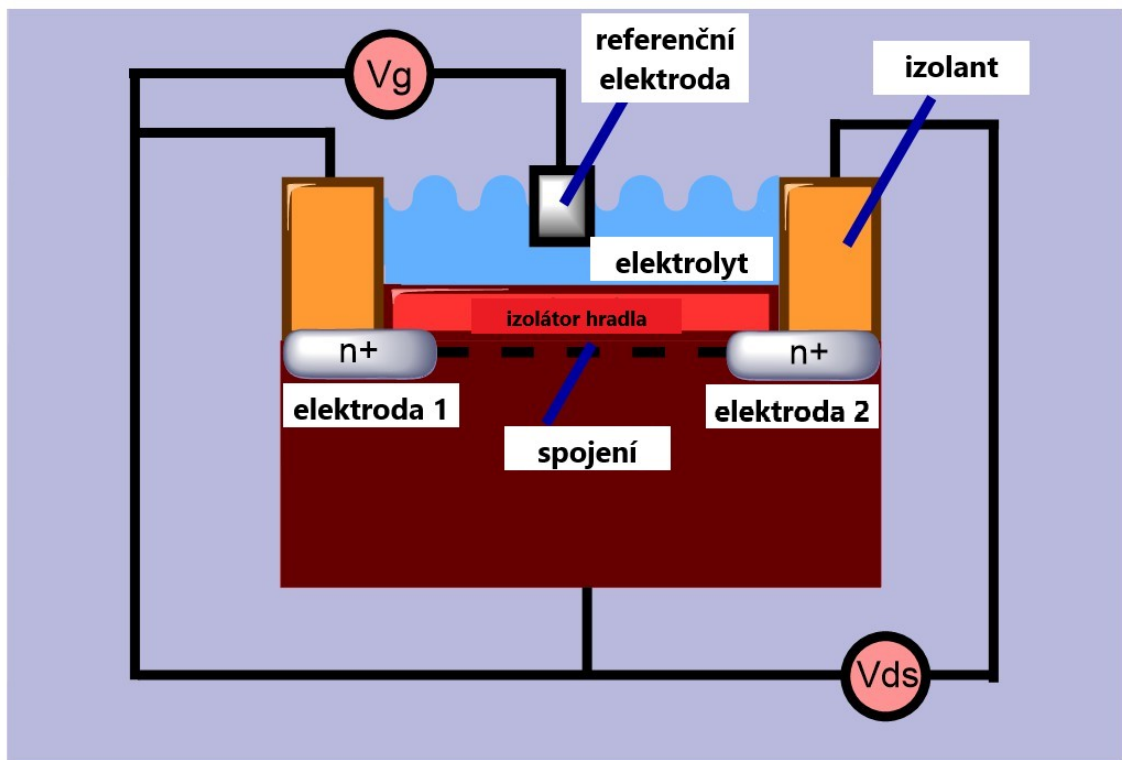
Kdysi byla tato metoda velmi používána, právě z důvodu jednoduchosti přístroje. Její úskalí však tkví v omezené reprodukovatelnosti výsledků. [18]

4. Metoda měření pomocí polovodičového senzoru

Poměrně inovativní metoda měření, která místo skleněné elektrody používá ke zjištění hodnoty pH polovodičový senzor, což obecně zvyšuje jeho odolnost oproti skleněné elektrodě. Jedná se o iontově citlivý tranzistor s označením (ISFET - ion-sensitive field-effect transistor). [18]

Čipy ISFET mají zvýšenou přesnost senzoru při nízkých teplotách, takže se snižuje četnost kalibrace. Rychlost odezvy pH senzorů s čipy ISFET je až desetkrát rychlejší než u klasické skleněné elektrody, což umožňuje rychlejší měření a lepší řízení procesu. [20]

Protože čipový snímač pH ISFET nemá skleněnou membránu citlivou na pH, je odolnější vůči působení vysoce kyselých nebo vysoce zásaditých roztoků vzorků. Čipové senzory pH ISFET snižují chyby kyselin a zásad, které jsou běžné v aplikacích s extrémním pH, aniž by bylo nutné používat speciální sklo. [20]



Obr. 3.8: Schematický pohled na ISFET. Tok elektronů probíhá ve spojení mezi elektrodou 1 a elektrodou 2. Potenciál hradla řídí tok proudu mezi oběma elektrodami. [58]

3.3 Technologická/procesní část

Tato podkapitola se věnuje procesu neutralizace a výzvami s ní spojené, popisuje také 4 zvolené metody neutralizace. Okrajově také popisuje proces řízení pH pomocí regulátoru.

3.3.1 Neutralizace

Odpadní vody je třeba neutralizovat, jinými slovy dostat hodnotu pH ideálně na hodnotu 7. Neutralizovat odpadní vody je velmi důležitým procesem, jehož hlavním důvodem jsou technologické přípravy pro další procesy. Vysoké hodnoty pH například brání průběhu aerobních a anaerobních reakcím během biologického čištění a stejně tak srážecím reakcím, které se používají pro odstranění kovů z odpadních vod. Druhým důvodem je také důvod legislativní, konkrétně vodní zákon ČR. Proces snížení pH se odvíjí zejména od zdroje znečištění dle tab. 2.3, kde každá z kategorií má jiné postupy a výzvy spojené s neutralizací. Od vod extrémně kyselých s pH blízcím

se 1 až po vody extrémně zásadité s hodnotou pH ke 14. Principem úpravy pH je kombinace zásady a kyseliny (H^+ a OH^-) čímž dojde ke vzniku vody (H_3O^+).

Nejpoužívanější metody, které používáme pro úpravu pH jsou neutralizační činidla, filtrace, probublávání a také nové inovativní metody.

3.3.2 Procesní výzvy spojené s úpravou pH

Jak je zmíněno v předchozí kapitole úprava pH je velkou výzvou a to hned z několika důvodů.

Hlavní výzvou s řízením pH je vysoce nelineární charakteristika pH, neboť jakákoli malá změna pH odpadní vody znamená velkou změnu objemové koncentrace.

S tím je spojená také problematika míchání roztoků. pH směsného roztoku (odpadní vody a roztoku kyseliny/ zásady) není pouze průměrem hodnot pH obou roztoků, ale je také určeno silou roztoků.

Další velkou výzvou je dynamicky měnící chemické a fyzické složení odpadní vody a tím i pH na které je třeba reagovat. S ohledem na tuto problematiku musí být kyselost a zásaditost vody sledována před jakoukoli úpravou.

Toto chování naznačuje, že k neutralizaci je zapotřebí vícestupňový automatický proces pro dávkování roztoku kyseliny/zásady řízený PID regulátorem, který je mnohem účinnější než řízení pomocí ON/OFF systému, protože pro PID regulátor je charakteristické spojitě řízení se zpětnou vazbou a umožňuje mu tak citlivé a řízené zásahy do soustavy.[3]

Srážení těžkých kovů z odpadní vody vyžaduje úpravu zásaditosti a kyselosti vody. Srážení závisí na povaze iontů. Například ionty Fe se srážejí v podmínkách kyselosti při pH (3 až 4), zatímco ionty Cu a Cr se srážejí v obou podmínkách při pH (5 až 8,5). Ostatní ionty těžkých kovů, jako jsou (Zn, Cd a Ni), se srážejí v zásaditém stavu.

Dalším, ne úplně zjevným problémem s úpravou pH je samotný měřicí proces a to kvůli přítomnosti komplexních činidel, olejů a tuků a rozpuštěných pevných látek, které kontaminují povrch senzoru a mohou ovlivnit odezvu.

S ohledem na výše popsané výzvy spojené s úpravou pH je zřejmé, že sestavit a formulovat matematický model je velmi obtížné, protože malá množství znečišťujících prvků v odpadní vodě by výrazně změnila dynamiku procesu. [3]

3.3.3 PID regulátor

PID regulátor je v řídicí technice součástí, která reguluje a řídí soustavu. Nejčastějšími příklady z každodenního života jsou termostat nebo tempomat. Skládá se ze 3 složek a to proporcionální, integrační, derivační. Vhodným nastavením jednotlivých hodnot těchto 3 složek je pak schopný regulátor regulovat danou soustavu.[13]

Regulátor tvoří tzv. regulační smyčku. Na svůj vstup přivede aktuální hodnotu soustavy $y(t)$, kterou odečte od požadované hodnoty $\tau(t)$. Výsledek této sumy se pak nazývá regulační odchylka $e(t)$ na jejímž základě jsou pak aplikovány korekční úpravy výstupní hodnoty regulátoru $u(t)$ skrz P, I, D bloky. 3.9 [14]

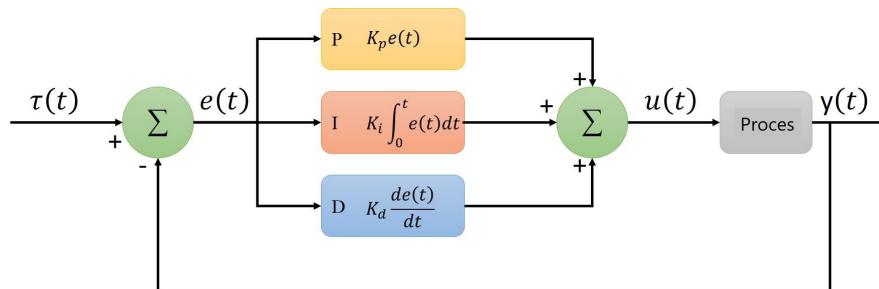
Hlavním rozdílem mezi regulátorem a systémem ON-OFF je v tom, že ON-OFF systém se vždy sepne na 100% a po dosažení požadované hodnoty se zase vypne do doby než zaznamená pokles a smyčka se opakuje. PID regulátor neřeší jen zapnutí a vypnutí, ale řídí také jak moc a jak rychle. Rozdíl je patrný z níže přiložených grafů. 3.10(a) 3.10(b) [13]

- $u(t)$ - výstupní hodnota regulátoru
- $y(t)$ - aktuální hodnota soustavy
- $\tau(t)$ - požadovaná hodnota
- $e(t)$ - regulační odchylka

$$e(t) = \tau(t) - y(t) [13] \quad (3.5)$$

Parametry PID regulátoru:

- K - zesílení. Řídí proporcionální složku,
- $T_i(s)$ - integrační časová konstanta. Řídí integrační složku,
- $T_d(s)$ - derivační konstanta. Řídí derivační složku.



Obr. 3.9: Blokové schéma PID regulátoru [14]

Typy regulátorů:

- regulátor typu P - nebo-li proporcionální regulátor. Často se označuje za "prvního řádu", protože reaguje na svůj výstup jen jednou za časovou periodu. Proporcionální neboli P regulátor dává výstup, který je úměrný aktuální chybě $e(t)$, což je rozdíl požadované a skutečné hodnoty. Výsledná chyba se násobí

proporcionální konstantou, čímž se získá výstup P regulátoru. Pokud je hodnota chyby nulová, pak je i výstup regulátoru nulový.

P regulátor se však zpravidla nehodí pro samotné použití a to z toho důvodu, že nikdy nedosáhne ustáleného stavu. Rychlost odezvy se zvyšuje, když se zvyšuje proporcionální konstanta K , 3.10(a) [14]

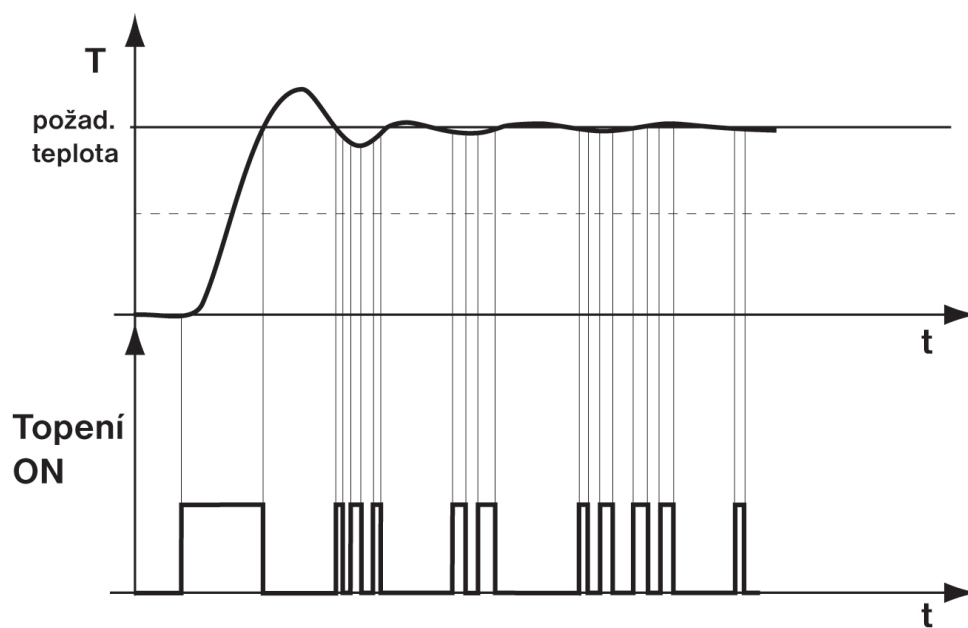
$$u(t) = Ke(t)[13] \quad (3.6)$$

- regulátor typu I - také nazýván jako integrační regulátor. Někdy nazýván "druhého řádu", protože funguje jako paměť předchozích změn v systému. Jinými slovy, integrační působení má paměť na minulé chování procesu. Sčítá předešlé hodnoty regulační odchylky $e(t)$ a jeho regulace je úměrná době existence regulační odchylky. Pokud po provedení akce proporcionálního regulátoru stále existuje regulační odchylka, tak vlivem chování integračního regulátoru se eliminuje, [14]

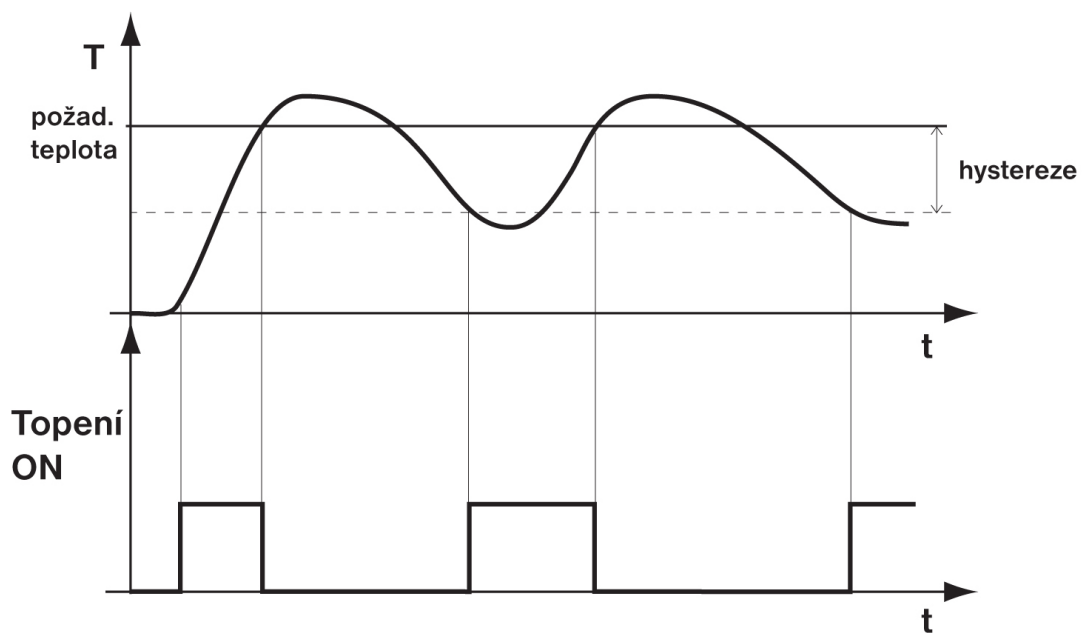
$$u(t) = u_0 + \frac{1}{T_i} \int_0^t e(\tau) d\tau [13] \quad (3.7)$$

- regulátor typu D - výraz "D" odhaduje budoucí hodnotu chyby $e(t) = \tau(t) - y(t)$ analýzou aktuálních odchylek. Souvisí s rychlostí změny, je-li rychlost změny větší, pak bude rychlost akce rychlá, a je-li rychlost změny pomalá, pak bude korekční akce pomalá. Derivační působení zvyšuje výkonnost regulace v okolí žádané hodnoty, protože působí jako rychlost změny výstupu regulátoru. [14]

$$u(t) = T_D \frac{de(t)}{dt} [13] \quad (3.8)$$



(a)



(b)

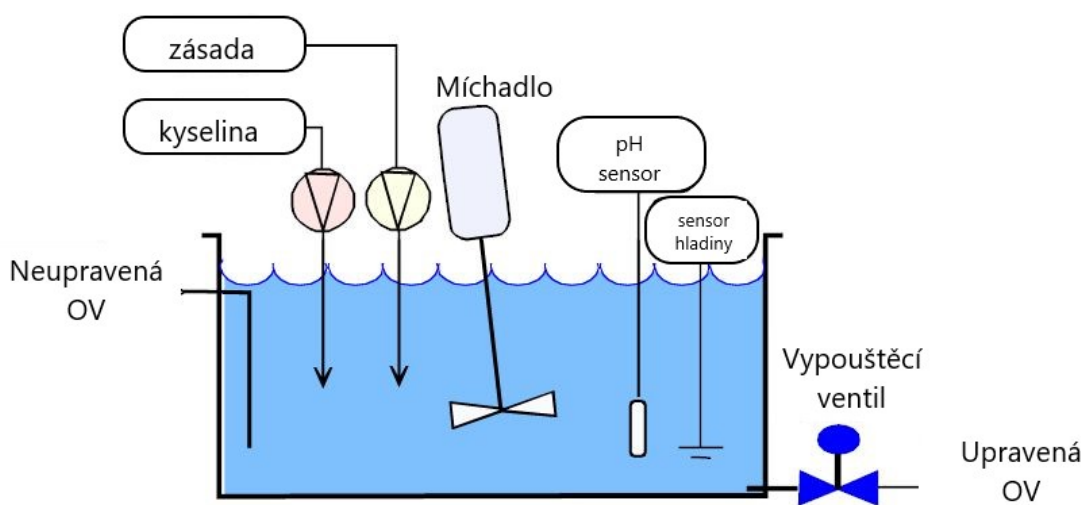
Obr. 3.10: Obrázek (a) zobrazuje soustavu řízenou PID regulátorem [48]. Obrázek (b) zobrazuje soustavu řízenou on-off regulátorem [48]

3.3.4 Neutralizace odpadních vod přidáním neutralizačního činidla

Při tomto typu neutralizace odpadních vod za použití neutralizačního činidla existují 2 možnosti z pohledu použitých látek a to ve formě roztoku nebo suspenze. Pro tento způsob neutralizace je potřeba velmi pečlivě hlídat aktuální pH a mít perfektně nastavený systém řízení dávkování právě kvůli možnému přestřelení cílené hodnoty pH. Neutralizace tímto způsobem se provádí většinou ve vsádkově formě a za dokonalého míchání v nádrži. V praxi se, ale také vyskytují neutralizační průtočné nádrže, kdy se za stálého průtoku přidávají neutralizační činidla. [33]

Nejčastěji se používají neutralizační činidla ve formě roztoků a to konkrétně kyselina chlorovodíková (HCl), kyselina sírová (H_2SO_4), kyselina dusičná (HNO_3), kyselina fosforečná (H_3PO_4), oxid uhličitý (CO_2) pro zásadité odpadní vody. Pro odpadní vody kyselé se používají neutralizační činidla jako hydroxid sodný ($NaOH$), hydroxid amonný (NH_4OH), hydroxid horečnatý ($Mg(OH)_2$), hydroxid vápenatý ($Ca(OH)_2$) [49]

Hlavní nevýhodou této metody je cena pořizování kyselin a zásad pro neutralizaci. Výhodou je však její rychlost a jednoduchost.

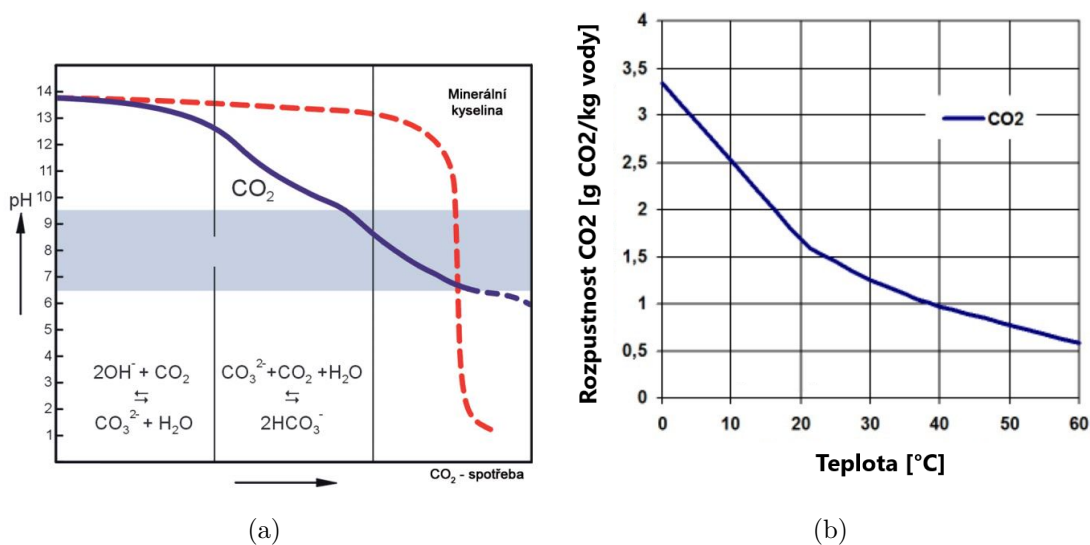
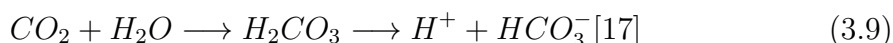


Obr. 3.11: Schéma neutralizace za použití neutralizačních činidel. [50]

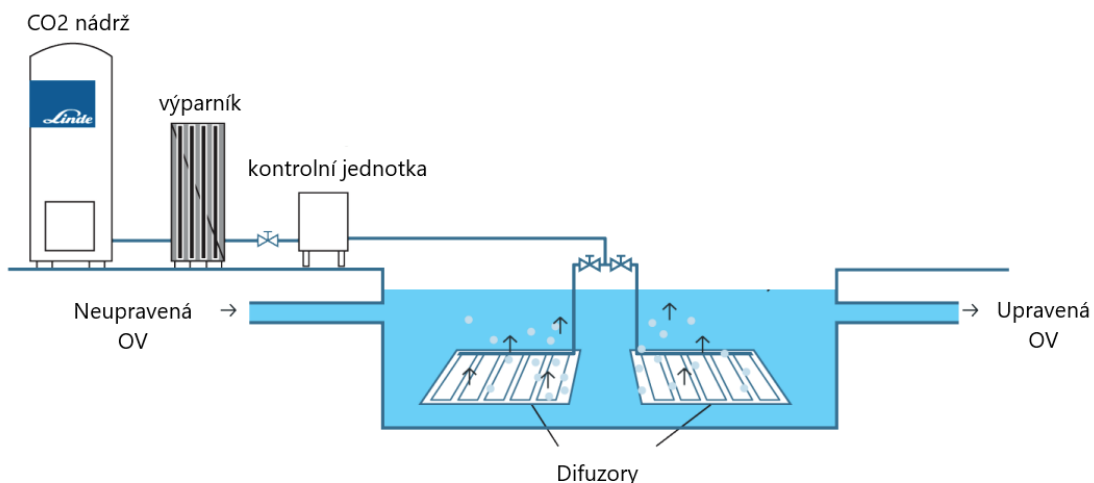
3.3.5 Neutralizace odpadních vod probubláváním oxidu uhličitého

Princip této metody úpravy pH spočívá v probublávání oxidu uhličitého na dně nádrže a jelikož CO_2 má kyselý charakter způsobuje tím snížení pH. Oxid uhličitý je rozpustný ve vodě a po rozpuštění vytvoří slabou kyselinu uhličitou (H_2CO_3), která je za snížení zásaditosti zodpovědná. Jednou z vlastností CO_2 při snižování pH, která se dá považovat jak za výhodu tak nevýhodu, je jeho neschopnost snížit hodnotu pH pod 5. Na druhou stranu jeho použití je trochu složitější, protože je třeba zajistit jeho rozpuštění v odpadní vodě. Pro splnění této podmínky je nejlepším řešením zajistit dostatečný hydrostatický tlak tekutiny použitím vysokých nádrží pro zajištění požadovaného tlaku. Za zmínku také stojí klesající rozpustnost CO_2 s rostoucí teplotou a pro případy odpadní vody s teplotou nad 60 stupňů je použití CO_2 nevhodné pro snižování pH. [17]

Kromě plynné formy CO_2 pro neutralizaci ho lze použít také v kapalně formě, což ale vyžaduje zcela odlišný design celého zařízení. [17]



Obr. 3.12: Obrázek (a) zobrazuje neutralizační křivku CO_2 [53], Obrázek (b) Rozpustnost CO_2 ve vodě v závislosti na teplotě. [52]



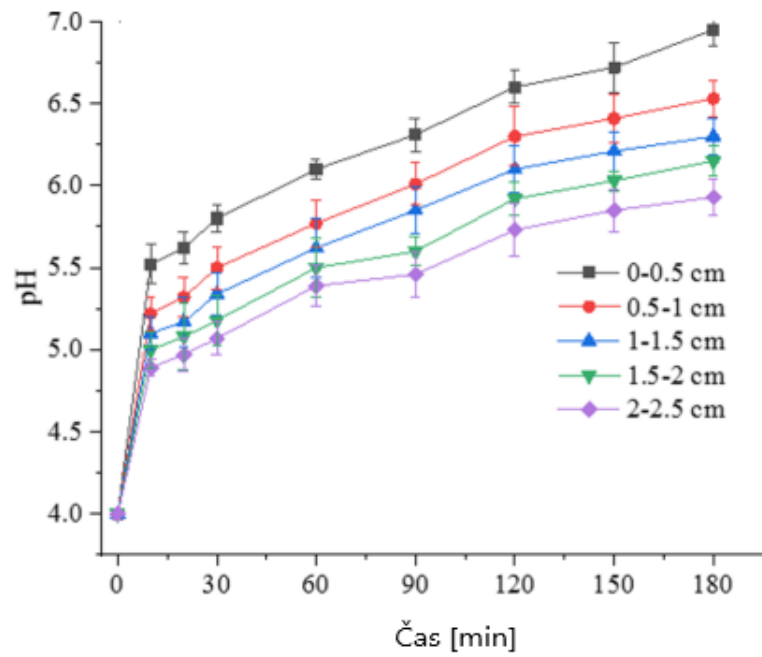
Obr. 3.13: Neutralizační nádrž pro použití CO₂. [51]

3.3.6 Neutralizace odpadních vod filtrací

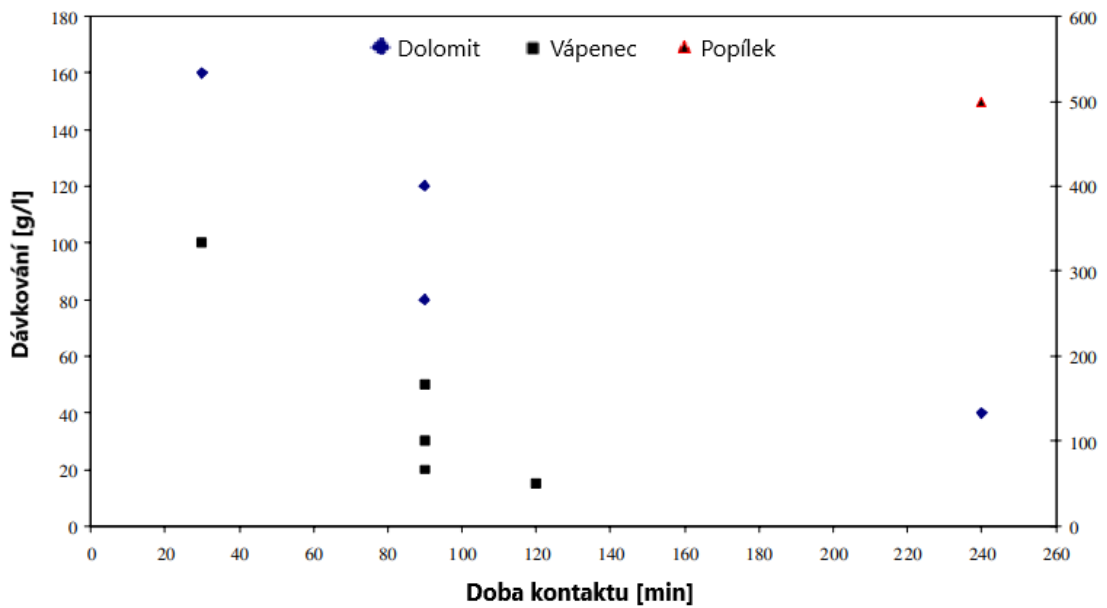
Hlavním principem této metody úpravy pH je nadrcení filtrační složky na kousky 0,5-2,5mm v průměru. Přes ty se přefiltruje kyselá odpadní voda s nízkým pH. Většinou se, ale jedná o předúpravu na kterou navazuje pečlivěji řízená úprava například postupným dávkováním neutralizačního činidla. 3.14(a)

Neutralizace filtrací přes málo rozpustná činidla poskytuje jednu velkou výhodu, která přispívá k její velké oblibě a to, že není nutné hlídat přesné dávkování. Tento způsob úpravy pH je ekonomicky velice výhodný a svoje uplatnění najde především v průmyslech, které produkují kyselé vody s pH 1-2 nebo také odpadní vodě z těžebních dolů.

Co se používáných látek týče, tak mezi nejpoužívanější patří například dolomit, vápenec nebo uhličitán vápenatý nebo také popílek. Dolomit prochází před použitím ještě tepelnou úpravou, která způsobí rozpad krystalické mřížky a tím zvětší jeho celkový povrch a zlepší tak jeho schopnost neutralizace. [33]



(a)



(b)

Obr. 3.14: Graf (a) zobrazuje závislost průměru částice dolomitu a způsobené změně pH kyselé odpadní vody z těžebního dolu [15], Graf (b) zobrazuje množství potřebné pro dosažení pH=5,5 z původní hodnoty 1,2 v závislosti na čase a potřebného množství. Testované prvky: Dolomit, vápenec, popílek. [16]

4 Snížení pH před procesem odpařování fermentačního zbytku z bioplynové stanice

Tato kapitola se bude zabývat problematikou a procesy snížení pH před procesem odpařování fermentačního zbytku z bioplynové stanice (digestát). Obsahuje pojednání o procesech samotné fermentace, složení a nakládání s digestátem a rozebrání jednotlivých procesů ve vztahu ke snižování pH.

4.1 Hnojiva a jeho složky

Hnojiva obvykle poskytují v různých poměrech tři hlavní prvky - dusík, fosfor, draslík. Tyto látky se tedy snažíme během procesů úpravy digestátu zachovat v co největší koncentraci.

Dusík je pro rostliny nejdůležitější prvek a přijímají ho ke svému růstu a nevylučují ho. V prvotní fázi růstu ho tedy rostliny spotřebovávají v daleko větší míře. Rostliny trpící nedostatkem dusíku jsou od pohledu slabé a malé. Rostliny přijímají dusík ve formě NH_4^+ a NO_3^- s tím, že preferují formu jsou definitivně dusičnany (NO_3^-). Dusičnany jsou totiž v půdě mnohem stabilnější.

Fosfor je pro rostlinu nezbytný prvek. Rostliny fosfor využívají pro svou vlastní buněčnou replikaci DNA a následné buněčné dělení a jeho nedostatek zpomaluje růst nadzemní části. Rostliny fosfor přijímají v podobě aniontů $H_2PO_4^-$ a HPO_4^{2-} .

Draslík je nezbytným prvkem zajišťujícím vhodné iontové prostředí pro metabolické procesy. Draslík rostliny potřebují mimo jiné pro tvorbu cukru, syntézu škrobu a hrají důležitou roli také ve fyziologických procesech jako fotosyntéza. Rostliny draslík přijímají ve formě draselných solí nebo iontu draslíku. [2]

4.2 Anaerobní fermentace

Proces, při kterém dochází k rozkladu organického materiálu bez přístupu kyslíku jehož produktem je bioplyn (60% CH_4 – *methan*, 40% CO_2 – *oxid uhličitý*). Více o bioplynové stanici v kapitole 2.5. Samotná anaerobní fermentace je velmi účinná při odstraňování biologicky rozložitelných organických sloučenin, přičemž v roztoku zůstávají mineralizované sloučeniny jako NH_4^+ , PO_4^{3-} , S^{2-} . Dle zdroje [22] fermentace probíhá ve fermentačních reaktorech o průměru 6m a výšce 25m, jejich velikost je, ale velice individuální. Doba zadržení nebo-li doba fermentace se pohybuje mezi 14-20 dny v závislosti na rozkladu organických látek a teplotě v reaktoru. Vyšší

teploty mají zpravidla lepší a rychlejší rozklad organických látek a také při nich dochází k produkci většího množství bioplynu. Během fermentace je důležité udržovat konstantní teplotu v reaktoru stejně jako udržení homogenního prostředí uvnitř reaktoru pomocí pravidelného míchání. To může mít několik podob například mechanické pomocí míchadel nebo recirkulační pomocí přečerpávání kalu nebo vhanění samotného bioplynu pod tlakem na zpod nádrže. [22]

Co se týká energetické bilance bioplynu tak dle zdroje [22] se vyprodukuje 13,5 MJ energie obsažené v methanu z 1 kg organické hmoty, což v praxi znamená 1,5 kWh elektrické energie (za předpokladu 40% účinnosti kogenerační jednotky. Veškeré hodnoty je však třeba brát v kontextu konkrétních fermentorů a složení digestátů.

Hlavní výhody spočívají tedy v produkci bioplynu, redukcii objemu kalu a hygienizaci.

4.3 Digestát

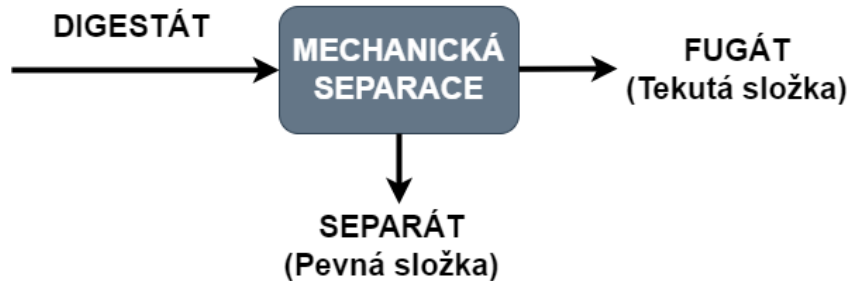
Výchozími daty pro složení digestátu je výzkum [34] a digestát pochází z čističky odpadních vod Hadeland and Ringerike Avfallselskap nacházející se v Norsku. Digestát obsahuje 1,7 g/l $NH_4 - N$ a prošel 3 stupňovou anaerobní fermentací s celkovou zadržnou dobou 20 dní. První fermentace byla udržována za termofilních podmínek tzn. teplotě 52-55 °C. Druhá a třetí fermentace se provozovala bez regulace teploty tzn. teplota okolí. Složení výsledného digestátu zobrazuje tabulka 4.1. Více o anaerobní fermentaci v kapitole 4.2

Parametr	Hodnota	Jednotka
NH4-N	1700	mg/l
pH	8,05	-
CHSK	3260	mg/l
NL	23,5	g/l
Těkavé pevné látky	15,5	g/l
Celkový fosfor	233	mg/l
Celková síra	95,2	mg/l

Tab. 4.1: Tabulka koncentrací digestátu po anaerobní fermentaci.

Velká část živin je rozpuštěna v kapalně frakci digestátu (fugát), které vznikají v důsledku anaerobní fermentace organických látek. Mluvíme zde především o třech hlavních složkách a to dusík, fosfor, draslík viz.4.1. Kritické je také sledovat koncentrace těžkých kovů, což bývá hlavní problém u použití digestátů jako hnojivo.

Cílem zpracování digestátu je skrz technologické procesy vytvořit z fugátu koncentrované organické hnojivo a tím zvýšení koncentrace živin, což je nezbytné k tomu, aby byl výsledný produkt komerčně přijatelný. [34]



Obr. 4.1: Separace digestátu na fugát(tekutá složka digestátu) a separát(pevná složka digestátu).[4]

4.4 Proces zpracování digestátu

Vzhledem ke složení digestátu viz. tabulka 4.1 jsou zvoleny procesy - nitrifikace, mechanická separace a odpařování. Schéma je graficky znázorněno na obrázku 4.2.



Obr. 4.2: Blokové schéma procesů zpracování digestátu - prohodit separaci a nitrifikaci

Prvním procesem je nitrifikace, o které pojednává kapitola 4.7, ale zjednodušeně řečeno při ní dochází ke tvorbě dusičnanů (NO_3^-) a celkovému snížení pH což je náš cíl. Zařadit nitrifikaci jako první proces je výhodné zejména, protože velká část těžkých kovů, což je hlavní obavou u digestátů, zůstane fixována v kalu po nitrifikaci a nitrifikace taky výrazně zlepšuje sedimentační vlastnosti digestátu.

Druhou technologií je mechanická separace, která rozdělí digestát na separát nebo-li pevnou složku digestátu a fugát, což je tekutá složka digestátu. Obsah sušiny v separátu se pohybuje mezi 24-28% [36, 37] a bohužel při tomto obsahu sušiny je již tato složka digestátu nečerpatelná a je třeba pro její přemístování využívat

například dopravníky. U fugátu se obsah sušiny pohybuje mezi 3,5-5% [36, 37] a je stále čerpatelný. Obsah sušiny se odvíjí od použití separovací technologie. Nejčastěji se používají odstředivky nebo šnekové lisy. [4]

Poslední technologií je odpařování vody pomocí odparky 4.5. Díky použití nitrifikace před procesem odpařování se přetvořil těkavý rozpuštěný NH_3 na dusičnany a při odpařování vody tak nedojde ke snížení koncentrace dusíku v celkovém objemu hnojiva, což zvýší celkovou koncentraci a celkovou hodnotu hnojiva. [34]

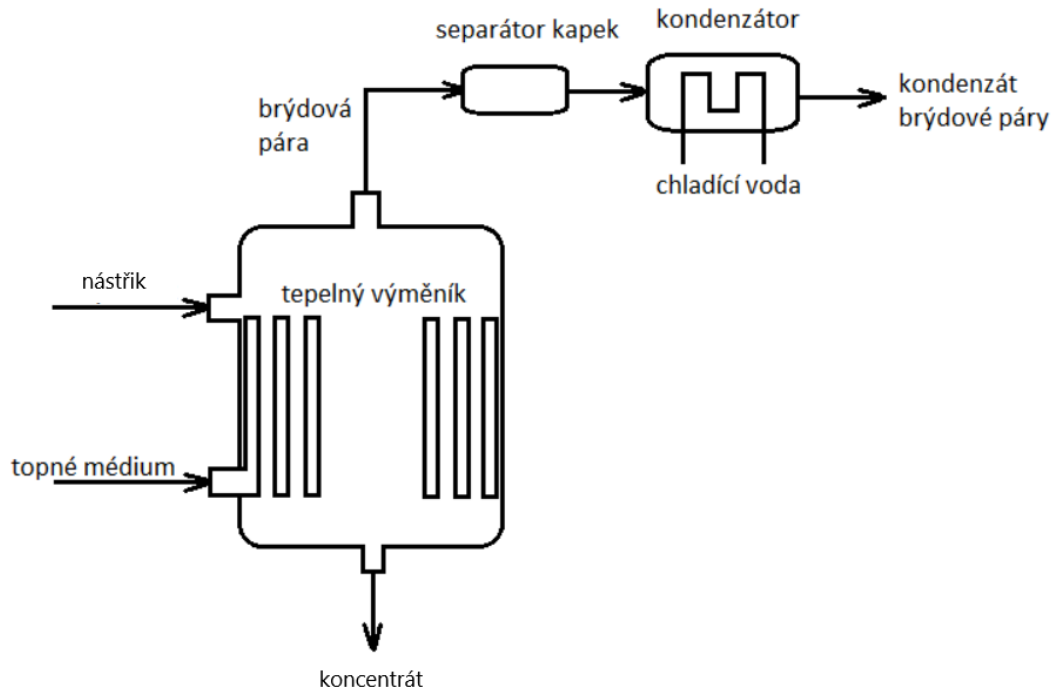
4.5 Vakuová odparka

Odpařování je proces, který se využívá v ČOV ke zvyšování koncentrace rozpuštěných látek v digestátu odpařováním vody. K tomuto účelu slouží zařízení zvané odparka. Vstupní složkou do odparky je nástřík (což je v tomto případně digestát po nitrifikaci), který po procesu odpařování má 2 výstupní produkty. Prvním je destilát, což jsou zkondenzované brydové páry vzniklé odpařením vodní složky nástříku a obsahuje veškeré zbylé NH_3 . Druhým výstupním produktem je tzv. koncentrát (v našem případě koncentrované hnojivo) a obsahuje veškeré NH_4^+ a NO_3^-

Odparka se skládá ze samotného těla, ve kterém probíhá proces odpařování, výměníku tepla a kondenzátoru. Jelikož je proces odpařování vysoce energeticky náročný nabízí se jako vhodná možnost využít odpadní teplo z kogenerační jednotky (chladicí okruh), které dosahuje horkou vodu o teplotě 85-90 °C, což je vynikající teplota pro vakuové odparky. Ty fungují za sníženého tlaku, kdy se voda odpařuje při mnohem nižší teplotě a jsou tak energeticky mnohem výhodnější.

Brydové páry jsou odvedeny z odpařovací komory a kondenzují při kontaktu s chladicí vodou na destilát, což je vyčištěná voda, kterou lze vypouštět.

Odparky mohou být také vícekomorové, což zvyšuje jejich účinnost a energetickou náročnost stejně tak mohou být vakuové i atmosférické případně s cirkulací směsi i bez. Obrázek 4.3 zobrazuje schéma jednodokomorové odparky. [4]

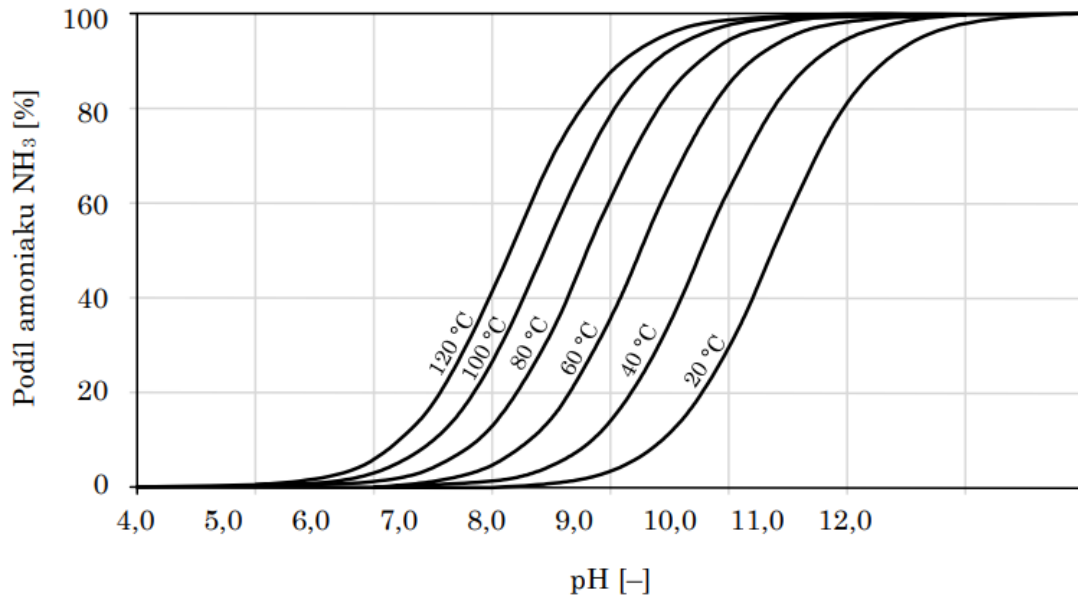


Obr. 4.3: Schéma jednokomorové odparky [63]

4.6 Proč je výhodné snížit pH před odpařováním

Přímé odpařování koncentráту není vhodné, protože by to vedlo jednak ke značné ztrátě amoniakálního dusíku ($NH_4 - N$) vlivem odpaření a tím snížení kvality hnojiva a jednak znečištění ovzduší. Amoniakální dusík se v digestátu vyskytuje ve dvou formách. První formou je amonný kation (NH_4^+), což je stabilní forma dusíku a navíc také látka hnojivá a tím pádem žádoucí. Druhou formou je amoniak (NH_3) ve formě rozpuštěného plynu. Tato forma je na rozdíl od NH_4^+ těkavá, toxická a nežádoucí forma. [34]

Poměr těchto dvou forem v digestátu je ovlivněn jednak teplotou digestátu a jednak jeho pH. Typická hodnota pH digestátu se pohybuje mezi hodnotami 7,5 až 8,5. Při těchto hodnotách pH (hodnotách větších než 7) převládá rozpuštěná těkavá forma NH_3 . Při pH klesajícím pod neutrální hodnotu je v digestátu přebytek H^+ iontů, které vážou NH_3 do stabilní a žádoucí formy dusíku NH_4^+ . Proto je navržena stabilizace digestátu za pomoci nitrifikace před procesem odpařování. Volba nitrifikace je nejen z důvodu snížení pH, ale také z důvodu, že přeměňuje dusíkovou formu NH_3 na dusičnany NO_3^- , které jsou v půdě stabilnější a pro rostliny přijatelnější formou dusíku oproti NH_4^+ . Více o nitrifikaci v kapitole 4.7 [34]

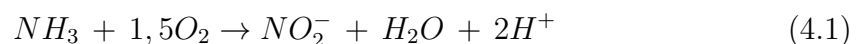


Obr. 4.4: Podíl těkavého amoniaku NH_3 v závislosti na pH a teplotě. [62]

4.7 Snížení pH před odpařováním pomocí nitrifikace

Princip nitrifikace spočívá v přeměně těkavé rozpuštěné formy dusíku NH_3 na dusičnany NO_3^- , což je stabilní a rostlinami preferovanější forma dusíku. Nitrifikace neprobíhá přímou konverzí na dusičnany, ale obsahuje ještě primární oxidaci na dusitany za vzniku H^+ iontů, což právě zapříčiňuje snižování pH.

Nitrifikace je dvoustupňová biochemická reakce. Při první reakci je amoniak oxidován na dusitany skupinou bakterií nazývaných nitrifikátory (bakterie oxidující amoniak) - rov.4.1. Při druhé reakci se dusitany oxidují na dusičnany skupinou bakterií nazývaných nitratifikátory (nitrit oxidující bakterie) - rov.4.2. Obě skupiny bakterií patří mezi aerobní autotrofní organismy. Nutno podotknout, že po celou dobu nitrifikace je třeba nádrže provzdušňovat a počítat se zádržnou dobou přibližně 30 dnů. [34]



Nitrifikovaný digestát může dosáhnout oxidace $NH_4 - N$ na NO_3^- až ze 75 %. Nitrifikace také snížila pH pod 5 a zbývající amoniak je z 99% ve formě NH_4^+ . Za

tohoto stavu lze nitrifikovaný digestát odpařovat bez významných ztrát dusíku, ale zbývající 1% amoniaku je však pořád vysoké a při odpaření tohoto zbytku bude jeho koncentrace v destilátu stále nad limit pro vypuštění do povrchových vod. Nitrifikace taky dokázala fixovat těžké kovy v usazeném kalu, který se dá odstranit mechanickou separací. Nitrifikovaný digestát získal vynikající kvalitu ve formě téměř průsvitné kapaliny bez zápachu. Odpadní kal po anaerobní fermentaci tak lze přeměnit na kvalitní tekuté hnojivo. [34]

4.8 Porovnání metod úpravy pH před odpařováním

Předchozí kapitola o neutralizaci se zabývá detailně jednotlivými metodami a tab.4.2 zobrazuje jejich porovnání z pohledu výhod a nevýhod.

	Neutralizační činidla	Neutralizace CO_2	Neutralizace filtrací	Neutralizace nitrifikací
Výhody	<ul style="list-style-type: none"> 1) Univerzální metoda - možnost jak zvýšit tak snížit pH na rozdíl od ostatních metod. 2) Rychlost a jednoduše upravené vody z hlediska živin (vysoké procento přeměny amoniaku na dusičnany) 	<ul style="list-style-type: none"> 1) Přesnější úpravy pH. 2) Při propojení s BPS nízká cena úpravy 3) Nehrozí pokles pH pod hodnotu 5 4) Doba úpravy se pohybuje kolem hodiny 	<ul style="list-style-type: none"> 1) Jednoduchost a rychlost úpravy pH. 2) Nízká cena filtračního materiálu 3) Nehrozí nadměrné zvýšení zásaditosti 	<ul style="list-style-type: none"> 1) Pouze pro snížení pH 2) Odstraňuje těžké kovy
Nevýhody	<ul style="list-style-type: none"> 1) Cena úpravy z důvodu ceny chemikálií 2) Nutnost pečlivé regulace celého procesu 	<ul style="list-style-type: none"> 1) Pouze pro snížení pH 2) Komplikovanější z pohledu celého procesu 	<ul style="list-style-type: none"> 1) Pouze pro zvýšení pH 2) Omezené uplatnění kvůli nárokům na kvalitu odpadní vody 	<ul style="list-style-type: none"> 1) Pouze pro snížení pH 2) Komplexní a dlouhý proces trvající až 30 dní 3) Náročné na prostor

Tab. 4.2: Kvalitativní porovnání metod úpravy pH

4.9 Diskuze

Z hlediska jednoduchosti, univerzality a rychlosti úpravy je použití neutralizačních činidel nejlepší volbou a proto je tato metoda často používána. V její neprospěch však hraje vysoká cena a nutnost kvalitního regulačního systému.

Zajímavou metodou pro snížení pH je pomocí probublávání oxidu uhličitého. Implementace této metody je značně složitější oproti použití neutralizačních činidel, avšak pro bioplynovou stanici se tato metoda stává velmi zajímavou. Při spalování bioplynu vznikají spaliny bohaté na CO_2 , které lze následně použít pro okyselení digestátu. Výhodou využití spalin je ekonomická výhodnost, kdy zachycené spaliny mohou poskytnout značné množství potřebného CO_2 v závislosti na množství spalovaného bioplynu a dodatečné snížení pH může být v podobě přidání kyseliny. Využitím spalin z BPS se také potenciálně sníží její celkové emise, což v dnešní době zpřísňujících se emisních limitů je výhodou. Výhodou je také nemožnost snížit touto metodou pH pod 5, pokud není žádoucí mít pH nižší.

V případě kyselých odpadních vod a nutnosti zvýšení pH je výbornou volbou z hlediska ceny a jednoduchosti neutralizace filtračí přes nadrcenou neutralizační složku. U této metody nehrozí výrazné zvýšení zásaditosti, ale nelze regulovat proces neutralizace a používá se většinou jen jako předúprava. Druhou potenciální nevýhodou riziko zanášení filtračního materiálu pevnými částicemi.

V případě, že je prioritou produkce kvalitního dusíkatého hnojiva je nejlepší volbou nitrifikace, jejíž výhodou je kromě snížení pH také konverze amoniaku na vysoce žádoucí dusičnany. Tyto výhody staví nitrifikaci jako nejlepší volbu pro produkci hnojiva z digestátu, bohužel hlavní a velice zásadní nevýhodou nitrifikace je potřebná doba pro uskutečnění reakce, která se pohybuje okolo 30 dnů.

5 Závěr

V úvodu bakalářské práce je popsán proces zpracování odpadních vod, jejich složení a rozdělení. Proces zpracování se dělí na mechanickou a biologickou část. Mechanická část je zodpovědná za oddělení plovoucích předmětů, tuků, olejů, písku a usaditelných nerozpuštěných látek skrz několikastupňový proces. V biologické části rozkládají aerobní bakterie organické látky.

V druhé části, která je pro tuto práci stěžejní, je detailně popsána celá problematika okolo pH. Pro pH je charakteristická logaritmická závislost, která v kombinaci s rozdílným a proměnlivým složením odpadní vody vytváří náročné podmínky pro řízení procesů neutralizace. Řídící systémy neutralizace používají PID regulátor, který umožňuje pečlivé a přesné zásahy do soustavy. V kapitole jsou dále vybrány 4 nejlepší metody pro úpravu pH a okrajově rozebrán princip měření pH a popis jednotlivých metod z nichž nejpoužívanější je měření pomocí kombinované elektrody, jejíž princip spočívá v měření rozdílu potenciálu na elektrodách.

Pro praktickou část byla vybrána případová studie zaměřující se na zahušťování fermentačního zbytku z bioplynové stanice, která reflektuje aktuální výzkum na Ústavu procesního inženýrství. Pro tuto aplikaci byly porovnány čtyři metody snížení pH, a to za účelem přeměny dusíku z těkavé nežádoucí formy NH_3 na žádanou formu NH_4^+ či NO_3^- , která se při procesu odpařování neodpaří do destilátu, ale zůstane v koncentrátu a tím se získá kvalitní hnojivo.

Nitrifikace se jeví jako nejlepší volba pokud je cílem produkce nejkvalitnějšího hnojiva a jsou k dispozici prostory na nitrifikační nádrže a dlouhá zádržná doba se nejvíce jeví jako problém. V případě, že je k dispozici dostatečné množství spalin (produkce bioplynu je relativně k množství digestátu vysoká), jeví se jako vhodnou volbou snížení pH probublávání CO_2 a zbylé dokyselení provést přidáním kyseliny. Pokud je cílem jednoduchost zařízení a nejvíce se jeví jako problém vysoké provozní náklady je vhodnou volbou okyselení pomocí přidání kyseliny.

Závěry této práce jsou omezené na informace z literatury, kde často chybí zejména obecněji platné ekonomické parametry nezbytné pro kvantitativní porovnání. Pro volbu správné metody snížení pH je nutno udělat technicko-ekonomické zhodnocení pro konkrétní bioplynovou stanici, což bude předmětem budoucí závěrečné práce.

Literatura

- [1] WANNER, J.: *Čištění odpadních vod v ČR* [online]. [cit. 17. 2. 2022]. Dostupné z URL: <<https://vodnihospodarstvi.cz/cisteni-odpadnich-vod-cr/>>.
- [2] HUSSIAN, A., BHATTACHARYA, A.: *Advanced Design of Wastewater Treatment Plants: Emerging Research and Opportunities* 359 stran. United States of America: 2019, ISBN 9781522594413.
- [3] ALWAN, M.G.: *PH Control Problems of a Wastewater Treatment Plant* [online]. 2008, [cit. 17. 2. 2022]. Dostupné z URL: <https://www.researchgate.net/publication/320191097_PH_Control_Problems_of_a_Wastewater_Treatment_Plant>
- [4] VONDRA, M.: *Zařízení pro zahušťování odpadní vody z bioplynových stanic* 138 stran. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství: 2017, Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Petr Stehlík, CSc., dr. h. c.
- [5] HORÁKOVÁ, M.: *Analytika vody 2. vyd.* 335 stran. Praha: 2003, ISBN 80-7080-520-X.
- [6] VŠB - TUO.: *Specifikace odpadních vod* [online]. [cit. 17. 2. 2022]. Dostupné z URL: <http://hgf10.vsb.cz/546/VHZ2/3_odpadni_vody.html>.
- [7] LIU, D.H.F, LIPTAK, B.G.: *Groundwater and surface water pollution* 161 stran. United States of America: 2000, ISBN 1-56670-511-8.
- [8] BANSODE, RISHIPAL, RASTRAPAL.: *Treatment of organic and inorganic pollutants in municipal wastewater by agricultural by-product based granular activated carbons* [online]. [cit. 8. 3. 2022]. Dostupné z URL: <https://digitalcommons.lsu.edu/gradschool_theses/2950>.
- [9] SAYED, R.Q., GUANG, Z.: *Wastewater Treatment and Reuse Theory and Design Examples Volume 1: Principles and Basic Treatment* 1161 stran. United States of America: 2018, ISBN 978-1-138-30089-7.
- [10] České vysoké učení technické v Praze.: *ČISTÍRNÝ ODPADNÍCH VOD* [online]. [cit. 8. 3. 2022]. Dostupné z URL: <<http://kzei.fsv.cvut.cz/pdf/2016-2017/pvh2/COV.pdf>>.
- [11] ČEZ.: *JAK FUNGUJE BIOPLYNOVÁ STANICE* [online]. [cit. 8. 3. 2022]. Dostupné z URL:

- <<https://www.cez.cz/cs/o-cez/vyrobní-zdroje/obnovitelné-zdroje/bioplýn/jak-funguje-bioplýnová-stanice>>.
- [12] KONEČNÝ, K.: *Podmínky ovlivňující funkčnost a bezproblémový provoz biologických ČOV*. [online]. [cit. 8. 3. 2022]. Dostupné z URL: <<https://voda.tzb-info.cz/likvidace-odpadnich-vod/2876-podminky-ovlivnujici-funkcnost-a-bezproblemovy-provoz-biologickych-cov>>
- [13] AUTOMA: *Časopis pro automatizační techniku*. [online]. [cit. 8. 3. 2022]. Dostupné z URL: <https://automa.cz/cz/casopis-clanky/co-znamena-pid-2003_03_28768_3811/>.
- [14] *WHAT IS A PID CONTROLLER AND HOW IT WORKS?*. [online]. [cit. 8. 3. 2022]. Dostupné z URL: <<https://plcynergy.com/pid-controller/>>.
- [15] POTGIETER-VERMAAK, S.S., POTGIETER, J.H., MONAMA, P., GRIEKEN, R.: *Comparison of limestone, dolomite and fly ash as pre-treatment agents for acid mine drainage*. [online]. [cit. 8. 3. 2022]. Dostupné z URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687505002542?casa_token=AV2aCxusBmYAAAAA:e7pVPuKl1fJtxLCsjTdVWM8M2utCZRzfMdv4t0kEP_FnBWldIbFscJ0n3szRv2CLi77eGPVv8Q>.
- [16] CHAI, QIN, ZHANG, WU, LI, XU, SUN.: *Experimental study and application of dolomite aeration oxidation filter bed for the treatment of acid mine drainage*. [online]. [cit. 8. 3. 2022]. Dostupné z URL: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687520303800>>.
- [17] Digital Analysis: *Carbon Dioxide (CO₂) for pH Neutralization*. [online]. [cit. 8. 3. 2022]. Dostupné z URL: <http://www.phadjustment.com/TArticles/Carbon_Dioxide.html>.
- [18] *Ways of Measuring pH*. [online]. [cit. 8. 3. 2022]. Dostupné z URL: <<https://www.horiba.com/gbr/water-quality/support/electrochemistry/the-story-of-ph/ways-of-measuring-ph/>>.
- [19] Univerzita Pardubice: *Elektroanalytická chemie - potenciometrie*. [online]. [cit. 8. 3. 2022]. Dostupné z URL: <<https://dokumenty.upce.cz/FCHT/kbbv-vk/instrumentalni-met-anal/potenciometrie.pdf>>.

- [20] *What are the advantages of using an ISFET chip pH sensor instead of a glass bulb pH sensor?*. [online]. [cit. 8. 3. 2022]. Dostupné z URL: <<https://www.campbellsci.com/faqs?v=881>>.
- [21] *pH measurement*. [online]. [cit. 8. 3. 2022]. Dostupné z URL: <<https://instrumentationtools.com/ph-measurement/>>.
- [22] M. Henze, M. C. M. van Loosdrecht, G. A. Ekama, D. Brdjanovic.: *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*. 530 stran. Cambridge University Press: 2008, ISBN 1843391880.
- [23] *What is Wastewater? Primary Basics of What to Do with It*. [online]. [cit. 8. 3. 2022]. Dostupné z URL: <<https://wcponline.com/2013/11/06/wastewater-primary-basics/>>.
- [24] *Jak fungují indikátorové papírky na měření pH a jaké je jejich složení*. [online]. [cit. 8. 3. 2022]. Dostupné z URL: <<https://www.prirodovedci.cz/zeptejte-se-prirodovedcu/167>>.
- [25] RŮČKA, M.: *HYDRAULICKÉ SHRABOVACÍ ČESLE*. 80 stran. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství 2015, ISBN 978-1-138-30089-7.
- [26] ČSN 75 6401.: *ČISTÍRNÝ ODPADNÍCH VOD PRO EKVIVALENTNÍ POČET OBYVATEL (EO) VĚTŠÍ NEŽ 500*. 40 stran. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2014.
- [27] HLAVÍNEK, P., JANDORA, J.: *Hydraulika čistíren odpadních vod. 1. vyd.*. 167 stran. Brno: Noel 2000, 1996. ISBN 80-86020-04-05.
- [28] ENVI-PUR,s.r.o. *Princip Flotace DAF*. [online]. [cit. 1. 5. 2022]. Dostupné z URL: <<https://www.envi-pur.cz/upravny-pitne-vody-flotace-rozpustenym-vzduchem-daf>>.
- [29] *Technologické postupy pro zpracování odpadních kalů*. [online]. [cit. 1. 5. 2022]. Dostupné z URL: <<http://hgf10.vsb.cz/546/ZpracovaniKalů/postupy.html>>.
- [30] *Sludge thickening and dewatering*. [online]. [cit. 1. 5. 2022]. Dostupné z URL: <<https://www.suez.com/en/our-offering/local-authorities/what-are-you-looking-for/water-management/sludge-and-by-products-management/sludge-thickening-and-dewatering>>.

- [31] Český statistický úřad *Produkce kalů a způsob jejich zneškodnění podle krajů v roce 2020, dokument 3-116* [online]. [cit. 1. 5. 2022]. Dostupné z URL: <<https://www.czso.cz/csu/czso/3-zivotni-prostredi-d7nl82xif2>>.
- [32] *VŠCHT v Praze, Ústav technologie vody a prostředí – Stabilizace kalů* [online]. [cit. 1. 5. 2022]. Dostupné z URL: <<https://web.vscht.cz/~jenicekp/Kalov%C3%A9%20hospod%C3%A1%C5%99stv%C3%AD/KH%205,6%20-%20stabilizace.pdf>>.
- [33] SINGER, V.: *Čištění odpadních vod z procesů ochrany proti korozi*. 53 stran. Brno 2006. Bakalářská práce.
- [34] Deshai Botheju, Oystein Svalheim, Rune Bakke.: *Digestate Nitrification for Nutrient Recovery*. 12 stran. Norway, Telemark University College, 2020. ISSN: 1876-4002 — Volume 13. Dostupné z URL: <<https://benthamopen.com/ABSTRACT/TOWMJ-3-1>>.
- [35] POLLERT, J.: *BIOLOGICKÁ ČÁST ČOV*. 12 stran. Katedra zdravotního a ekologického inženýrství - ČVUT, 2012. Dostupné z URL: <http://kzei.fsv.cvut.cz/pdf/COV_pr_5.pdf>.
- [36] WENDLAND, M.: *Biogasgärreste: Einsatz von Gärresten aus der Biogasproduktion als Düngemittel*. [online]. [cit. 17. 5. 2022]. Biogas Forum Bayern, 2012 Dostupné z URL: <https://www.lfl.bayern.de/mam/cms07/ipz/dateien/leitfaden_2012-03_biogasforum.pdf>.
- [37] DANET.: *Verification Statement for GEA Westfalia decanter centrifuge for post-treatment of digested biomass*. [online]. [cit. 17. 5. 2022]. The Danish Centre for Verification of Climate and Environmental Technologies, 2010 Dostupné z URL: <http://www.etv-denmark.com/files/energy/GEA_Post_Treatment_Verification_Statement.pdf>.
- [38] *Imhoff Cone / Imhoff Sedimentation Cone / Best For Biofloc & Laboratories - Unbreakable Polyethylene Materials* [online]. [cit. 17. 5. 2022]. Dostupné z URL: <<https://www.daraz.com.bd/products/imhoff-cone-imhoff-sedimentation-cone-best.html>>.
- [39] *Fontana R, s.r.o.* [online]. [cit. 17. 5. 2022]. Dostupné z URL: <<https://fontanar.cz/cz/reference/>>.

- [40] *Reva Sewage Water Mechanical Bar Screen, Solid Separation* [online]. [cit. 17. 5. 2022]. Dostupné z URL: <<https://www.indiamart.com/proddetail/mechanical-bar-screen-19121127033.html>>.
- [41] *HUBER podélný lapák písku ROTAMAT® Ro6* [online]. [cit. 17. 5. 2022]. Dostupné z URL: <<https://www.huber.com.tr/produkty/separace-a-uprava-pisku/podelne-lapaky-pisku/huber-podelny-lapak-pisku-rotamatr-ro6.html>>.
- [42] *Vírový lapák písku* [online]. [cit. 17. 5. 2022]. Dostupné z URL: <<https://pars-aqua.cz/virove-lapaky-pisku.html>>.
- [43] *HUBER šnekový odvodňovač kalu Q-PRESS®* [online]. [cit. 17. 5. 2022]. Dostupné z URL: <<https://www.huber-technology.cl/produkty/zpracovani-kalu/odvodneni/huber-snekovy-odvodnovac-kalu-q-pressr.html>>.
- [44] *Decanter centrifuge* [online]. [cit. 17. 5. 2022]. Dostupné z URL: <<https://separatech.com/>>.
- [45] *kogenerační jednotka TEDOM* [online]. [cit. 17. 5. 2022]. Dostupné z URL: <https://www.technickytydenik.cz/rubriky/denni-zpravodajstvi/nove-biopllynovve-jednotky-v-nabidce-tedom_44043.html>.
- [46] *Tvorba bioplynu* [online]. [cit. 17. 5. 2022]. Dostupné z URL: <<http://bioplyn.schaumann.cz/vyroba/vznik-bioplynu/>>.
- [47] *An Overview of pH* [online]. [cit. 17. 5. 2022]. Dostupné z URL: <http://www.braukaiser.com/wiki/index.php/An_Overview_of_pH>.
- [48] *Wyjaśnienie koncepcji sterowania* [online]. [cit. 17. 5. 2022]. Dostupné z URL: <<https://www.elektrobock.cz/pl/wyjasnienie-koncepcji-sterowania/c117>>.
- [49] *Chemicals Used for pH Adjustment of Industrial Wastewater* [online]. [cit. 17. 5. 2022]. Dostupné z URL: <https://digital-analysis.com/TArticles/Neutralization_Chemicals.html>.
- [50] *pH Adjustment - An Introduction* [online]. [cit. 17. 5. 2022]. Dostupné z URL: <<http://digital-analysis.com/pH.html>>.

- [51] *Linde Water Treatment Technology and Solutions* [online]. [cit. 17. 5. 2022]. Dostupné z URL: <<https://insights.globalspec.com/article/9104/linde-water-treatment-technology-and-solutions>>.
- [52] *Solubility of carbon dioxide* [online]. [cit. 17. 5. 2022]. Dostupné z URL: <<https://www.quora.com/What-is-formed-when-carbon-dioxide-and-water-react>>.
- [53] *Technické plyny pro zlepšení kvality pitné vody* [online]. [cit. 17. 5. 2022]. Dostupné z URL: <<https://adoc.pub/technicke-plyny-pro-zlepeni-kvality-pitne-vody.html>>.
- [54] *Odkyslení (alkalizace) proč je důležité?* [online]. [cit. 17. 5. 2022]. Dostupné z URL: <<https://www.supergreens.cz/alkalizace>>.
- [55] *Microfabricated Reference Electrodes and Their Biosensing Applications* [online]. [cit. 17. 5. 2022]. Dostupné z URL: <https://www.researchgate.net/figure/pH-glass-electrode-in-a-test-solution_fig13_232711047>.
- [56] *Medicao & Controle PH em controle de Processos* [online]. [cit. 17. 5. 2022]. Dostupné z URL: <<https://www.dicasdeinstrumentacao.com/medicao-colorimetrica-de-ph/>>.
- [57] *The history and development of a rigorous metrological basis for pH measurements* [online]. [cit. 17. 5. 2022]. Dostupné z URL: <https://www.researchgate.net/figure/Platinum-hydrogen-silver-silver-chlorid_fig1_226693371>.
- [58] *ISFET* [online]. [cit. 17. 5. 2022]. Dostupné z URL: <<https://en.wikipedia.org/wiki/ISFET>>.
- [59] *Proposal for a REGULATION OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on minimum requirements for water reuse* [online]. [cit. 17. 5. 2022]. Dostupné z URL: <https://ec.europa.eu/environment/water/pdf/water_reuse_regulation.pdf>.
- [60] PYSZKOVÁ, M.: *Vyhodnocení technologického procesu čistírny odpadních vod*. 56 stran. oLOMOUC: Univerzita Palackého v Olomouci: 2011, Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. Tatjana Nevěčná CSc.

- [61] BINDZAR, J.: *Základy úpravy a čištění vod*. VŠCHT Praha, 2009
- [62] MIKLAS, V.: *Integrace technologie pro zahušťování digestátu v bioplynové stanici* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 139 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Ing. Marek Vondra, Ph.D.
- [63] CACKOVÁ, T.: *PRŮMYSLOVÉ ODPARKY PROCESNÍCH VOD* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 43 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Ing. Marek Vondra, Ph.D.

Seznam obrázků

2.1	Měření množství pevných látek metodou usazování i Imhoffově kuželu. [38]	14
2.2	Distribuce pevných látek v odpadní vodě v závislosti na jejich velikosti. Hodnoty jsou udávány v μm [9]	15
2.3	Diagram rozdělení odpadních vod	16
2.4	Graf popisující závislost času a teploty pro BSK analýzu	18
2.5	Procesní schéma ČOV	20
2.6	(a) Ručně stírané česle [39], (b) Pásové česle [40]	21
2.7	(a) Horizontální lapák písku [41], (b) Vertikální vírový lapák písku. [42]	22
2.8	Technologické schéma flotačního zařízení. [28]	23
2.9	Schéma gravitační usazovací nádrže	24
2.10	Nádrž aerobního biologického čištění. [1]	25
2.11	Fáze vzniku vločky aktivovaného kalu. [35]	26
2.12	Obrázek (a) zobrazuje kogenerační jednotku [45]. Obrázek (b) zobrazuje schéma vzniku bioplynu [46]	27
2.13	(a) Dekantační odstředivka [44], (b) Šnekový lis [43]	29
3.1	Graf zobrazuje pH-procentuální vztah mezi kyselinou octovou ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) a její konjugovanou zásadou ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$). Hodnota pH, při které se koncentrace kyseliny a její konjugované zásady rovnají, se nazývá pK_a a při teplotě 20°C odpovídá hodnotě 4,75. [47]	31
3.2	Obrázek znázorňuje koncentrace H^+ a OH^- v rozmezí pH 0-14. [47] .	32
3.3	pH stupnice [54]	33
3.4	Měřicí skleněná elektroda [21]	34
3.5	Referenční elektroda [21]	34
3.6	Na obrázku (a) se nachází schématický náčrt kombinované elektrody [55] a na obrázku (b) se nachází typická průmyslově používaná kombinovaná elektroda - Červeně zbarvená plastová krytka na pravém konci zakrývá pozlacený koaxiální elektrický konektor, ke kterému se připojuje napětově citlivý indikátor pH (nebo převodník). [56]	35
3.7	Měření pH pomocí vodíkové elektrody. [57]	36
3.8	Schematický pohled na ISFET. Tok elektronů probíhá ve spojení mezi elektrodou 1 a elektrodou 2. Potenciál hradla řídí tok proudu mezi oběma elektrodami. [58]	38
3.9	Blokové schéma PID regulátoru [14]	40
3.10	Obrázek (a) zobrazuje soustavu řízenou PID regulátorem [48]. Obrázek (b) zobrazuje soustavu řízenou on-off regulátorem [48]	42
3.11	Schéma neutralizace za použití neutralizačních činidel. [50]	43

3.12	Obrázek (a) zobrazuje neutralizační křivku CO_2 [53], Obrázek (b) Rozpustnost CO_2 ve vodě v závislosti na teplotě. [52]	44
3.13	Neutralizační nádrž pro použití CO_2 . [51]	45
3.14	Graf (a) zobrazuje závislost průměru částice dolomitu a způsobené změně pH kyselé odpadní vody z těžebního dolu [15], Graf (b) zobrazuje množství potřebné pro dosažení $pH=5,5$ z původní hodnoty 1,2 v závislosti na čase a potřebného množství. Testované prvky: Dolomit, vápenec, popílek. [16]	46
4.1	Separace digestátu na fugát (tekutá složka digestátu) a separát (pevná složka digestátu). [4]	49
4.2	Blokové schéma procesů zpracování digestátu - prohodit separaci a nitrifikaci	49
4.3	Schéma jednokomorové odparky [63]	51
4.4	Podíl těkavého amoniaku NH_3 v závislosti na pH a teplotě. [62] . . .	52

Seznam tabulek

2.1	Orientační složení odpadních vod. [22]	17
2.2	Tabulka zobrazuje rozdělení rozpustných a nerozpustných látek v komunální odpadní vodě. [22]	17
2.3	Tabulka dosahovaných účinností redukce znečištění flotační jednotkou společnosti ENVI-PUR [28]. EL - Extrahované látky.	23
2.4	Produkce kalů a způsob jejich zneškodnění/využití v roce 2020. *Přímá aplikace na zemědělskou a lesnickou půdu, **Technická vrstva skládky. [31]	27
4.1	Tabulka koncentrací digestátu po anaerobní fermentaci.	48
4.2	Kvalitativní porovnání metod úpravy pH	55