

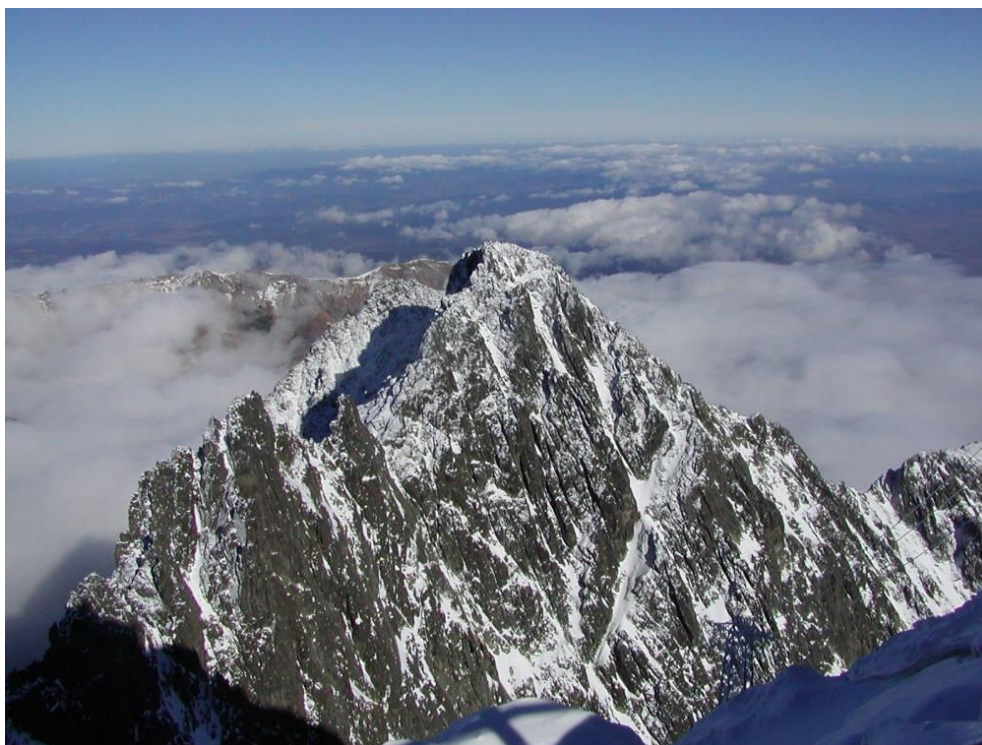
Asociácia čistiarenských expertov SR



**Asociácia vodárenských spoločností
Oddelenie environmentálneho inžinierstva ÚChEI FCHPT STU Bratislava
Výskumný ústav vodného hospodárstva Bratislava
Katedra zdravotného a environmentálneho inžinierstva SvF STU Bratislava**

**Zborník prednášok a posterov
13. bienálnej konferencie s medzinárodnou účasťou**

ODPADOVÉ VODY 2024



Štrbské Pleso, 16.-18. október 2024

Mediálny partner



Vydal:

© Asociácia čistiarenských expertov Slovenskej republiky, 2024

Editori:

prof. Ing. Igor Bodík, PhD.

Ing. Filip Takács

prof. Ing. Miroslav Hutňan, PhD.

Programový výbor a recenzenti:

Ing. Marián Bilanin, PhD., StVPS a.s. Veolia Voda B.Bystrica - predseda

Ing. Miloš Dian, ZsVS a.s., Nitra

prof. Ing. Miloslav Drtil, PhD., OEI FChPT STU Bratislava

Ing. Juan José Chávez Fuentes, PhD., Volkswagen Slovakia, a.s. Bratislava

Ing. Pavel Chudoba, PhD., Veolia Voda ČR Praha

prof. Ing. Pavel Jeníček, PhD., ÚTVP VŠChT Praha

doc. Ing. Marek Sokáč, PhD., Ústav hydrológie SAV Bratislava

prof. Ing. Štefan Stanko, PhD., KZEI SvF STU Bratislava

Texty uverejnené v tomto materiáli neboli po jazykovej stránke upravované

ISBN 978-80-973196-5-6

RYHODNOCENÍ FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝCH PARAMETRŮ FUGÁTU Z POHLEDU VÝŽIVY ROSTLIN

Pavel Michal, Pavel Švehla, Martin Kulháněk, Pavel Thustoš

Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýčká 129, 165 00 Praha - Suchdol

Abstrakt

Kapalná frakce fermentačního zbytku (tzv. fugát) vzniká při provozu bioplynových stanic (BPS) jako vedlejší produkt anaerobní fermentace na takových BPS, které jsou vybavené separační jednotkou pro separaci fermentačního zbytku na pevnou a kapalnou frakci. Obdobně vzniká fugát při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu v objektech velkých městských čistíren odpadních vod, přičemž takto vzniklý fugát je recirkulován v rámci provozu ČOV a je označován jako kalová voda. Fugát z BPS podobně jako kalová voda se vyznačuje vysokým obsahem živin, zejména dusíku a fosforu. Stále častěji je možno zaznamenat tendence k „recyklaci“ a transformaci těchto živin obsažených ve fugátu, resp. v kalové vodě, do podoby hnojiva využitelného při výživě rostlin, čímž by došlo k přechodu směrem k tzv. cirkulární ekonomice se snahou o vytvoření produktu z odpadu s vyšší přidanou hodnotou, resp. k zisku cenné suroviny, která může snížit závislost na komerčně vyráběných minerálních hnojivech.

Klíčová slova: anaerobní fermentace; fugát; kalová voda; živiny; cirkulární ekonomika

Úvod

Anaerobní fermentace, resp. anaerobní digesce, převádí v rámci provozu bioplynových stanic (BPS) efektivně biologicky rozložitelné odpady a další materiál na bioplyn, který se skládá převážně z methanu a oxidu uhličitého. Vzniklý bioplyn se používá k výrobě elektřiny a tepla v kogeneračních jednotkách. Na konci procesu zůstává tzv. fermentační zbytek (digestát) s variabilním obsahem sušiny v rozmezí 2 až 12 % [1, 2]. Kapalná frakce fermentačního zbytku (tzv. fugát) vzniká jako vedlejší produkt anaerobní fermentace na takových BPS, které jsou vybavené separační jednotkou pro separaci fermentačního zbytku na pevnou (separát) a kapalnou frakci. Separát se vyznačuje vysokou sušinou dosahující 20 – 30 % a může být využit pro řadu účelů (hnojivo, stelivo, pěstební substrát či jeho složka apod.). Z celkové hmotnosti digestátu zaujímá separát pouze 10 až 20 % a je v něm koncentrováno přibližně 60 % fosforu [3]. Naopak fugát se vyznačuje nízkou sušinou pohybující se zpravidla mezi 0,8 a 4 %, přičemž obsahuje relativně vysoké koncentrace živin – zejména amoniakálního dusíku (5 - 15 % sušiny; koncentrace v jednotkách g/l), draslíku, ale i fosforu (cca 1 % sušiny, většinou desítky až stovky mg/l) [4, 5]. Z celkového množství fermentačního zbytku představuje fugát 80 – 90 % hmotnosti [3]. Nejběžnějším využitím fugátu je jeho přímá aplikace na zemědělskou půdu. Jeho použití je však omezeno nitrátovou směrnicí 91/676/EHS [6].

Obdobně vzniká fugát (označovaný jako kalová voda) při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu v objektech velkých městských čistíren odpadních vod (ČOV). Množství a kvalita kalové vody závisí na kvalitě a koncentraci surového kalu, době zdržení kalu v metanizační nádrži a na dalších technologických parametrech, zejména na teplotě stabilizace (mezofilní, termofilní). Množství kalové vody se pohybuje v průměru mezi 0,1 a 0,4 % čistěných odpadních vod, na velkých čistírnách se toto číslo pohybuje okolo 0,1 – 0,2 %. Současně však obsahuje 5 – 20 % dusíku z celkového zatížení biologického stupně čištění, do kterého je kalová voda obvykle vracena. Tento přístup k nakládání s kalovou vodou však silně zatěžuje aktivační systém dusíkem [7, 8].

Na ČOV však není v posledních letech pohlíženo pouze jako na zařízení, které má vyčistit odpadní vodu na požadovanou kvalitu, ale čím dál častěji se uvažuje o znovuzískávání druhotných surovin z odpadních vod a/nebo čistírenských kalů. Nejdiskutovanějším prvkem je v tomto směru fosfor (P), u něhož je prokázáno, že jeho vnos do povrchových vod způsobuje jejich eutrofizaci se všemi negativními dopady na vodní ekosystémy. Přitom fosfor je jedním ze základních nutrientů nezbytných pro výživu rostlin. Navíc, dochází celosvětově k rychlému vyčerpávání přírodních zdrojů využívaných k výrobě fosforečných hnojiv a například Evropská komise zařadila fosfor mezi kritické suroviny [9, 10]. Z těchto důvodů se celosvětově zvyšuje úsilí o recyklaci P obsaženého v odpadních vodách například do podoby hnojiva využitelného při výživě rostlin, čímž by došlo k přechodu směrem k tzv. cirkulární ekonomice se snahou o vytvoření produktu z odpadu s vyšší přidanou hodnotou, resp. k zisku cenné suroviny, která může snížit závislost na komerčně vyráběných minerálních hnojivech. Získávání P

z kalové vody se pak jeví jako zvláště zajímavá možnost, neboť obsah P v ní je mnohonásobně vyšší než v běžné splaškové vodě.

Tento příspěvek má za cíl kvantifikovat základní parametry fugátu pocházejícího z bioplynových stanic i kalové vody vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu na velkých městských ČOV s důrazem na možnost využití tohoto materiálu jako zdroje živin pro výživu rostlin, zejména fosforu.

Metodika

V průběhu prvotního monitoringu došlo k odebrání vzorků fugátu pocházejícího z různých BPS. Celkem byly odebrány vzorky z 22 BPS, přičemž 6 vzorků pocházelo z odpadových BPS, ostatní ze zemědělských BPS. Souběžně s tímto monitoringem byly dlouhodobě sledovány vlastnosti kalové vody produkované v objektech dvou velkých městských ČOV s kapacitou nad 100 000 EO (ekvivalentní obyvatel). Tyto vzorky jsou v následujících tabulkách označeny čísly 23 a 24.

V rámci chemických rozborů byly u vzorků fugátu i kalové vody dle Horákové et al. [11] stanovovány hodnoty těchto parametrů:

- hodnota pH
- koncentrace N-amon, N-NO_3^- , N-NO_2^- [mg/l]
- koncentrace N-tot [mg/l]
- koncentrace P- PO_4^{3-} [mg/l]
- chemická spotřeba kyslíku [mg/l]
- gravimetrické stanovení VL, RL, NL, VL org, RL org, NL org [g/l]

Sledované parametry jsou pro fugát z BPS i ČOV prezentovány v Tabulkách 1 a 2.

Výsledky a diskuse

V rámci prvotních výsledků screeningu fugátu z BPS, respektive kalové vody z ČOV, byly zjištěny vysoké rozptyly hodnot pro veškeré sledované parametry. Při prvotním porovnání hodnot koncentrace amoniakálního dusíku je zřejmé, že rozpětí koncentrace N-amon u fugátu z BPS se pohybuje v rozmezí od cca 310 mg/l až po 4 760 mg/l s mediánem hodnot 2 600 mg/l, což je například ve shodě s Dhull et al. [12], kteří ve své studii uvádějí rozsah koncentrace amoniakálního dusíku u fugátu v rozsahu od 500 mg/l až po 3 400 mg/l. Je zřejmé, že maximální hodnoty zaznamenané ve fugátu z BPS jsou významně vyšší než hodnoty zjištěné v kalové vodě. To je také ve shodě s literárními údaji, kdy Zhou et al. [10] uvádí koncentraci N-amon pro kalovou vodu 300 mg/l. Podobný trend byl sledován i u koncentrace celkového dusíku. Pokud se zaměříme na koncentrace celkového fosforu, který je řešen v rámci projektu SS07020258 (Recyklace fosforu z kalové vody ve formě vhodné pro zemědělské využití), tak pro fugát pocházející z BPS bylo toto rozpětí od 130 mg/l až po 1 050 mg/l P-PO_4^{3-} . Při porovnání s kalovou vodou z ČOV je zřejmé, že toto rozpětí je daleko větší, přičemž můžeme konstatovat, že nejnižší koncentrace fosforu zaznamenaná u fugátu pocházejícího z BPS odpovídá přibližně koncentraci v kalové vodě získané v objektech řešených ČOV (cca 130 mg/l P-PO_4^{3-}). Zjištěné hodnoty jsou porovnatelné s literárními údaji, například Zhou et al. [10] či Xu et al. [13] uvádí, že koncentrace fosforu ve sledované kalové vodě se pohybovala v rozmezí 240 až 313 mg/l.

Hodnoty sušiny, resp. VL, pro fugát pocházející z BPS se pohybují v rozpětí od 15,4 až po 91,9 g/l, kalová voda pocházející z ČOV dosahuje hodnot od 2,48 po 3,38 g/l. Z porovnání sušiny je tedy zřejmé, že sušina fugátu pocházejícího z BPS je přibližně 6x až 37x vyšší ve srovnání s kalovou vodou z ČOV. To je patrně dáno vlastnostmi fermentačního zbytku, resp. anaerobně stabilizovaného kalu, kdy BPS zpracovávají materiály s vyšší sušinou a variabilní rozložitelností (např. kukuřičná siláž, hnůj, kejda či různé odpady) v porovnání s různými typy kalů vznikajících při čištění odpadní vody [12] a technickým řešením separace pevné frakce od kapalné. Na BPS se k oddělení nejčastěji využívají šnekové či bubnové separátory, jejichž hlavním smyslem je separace vláknitých struktur z fermentačního zbytku, naopak na ČOV se k separaci využívají dekantální odstředivky, jež dokáží efektivněji oddělit pevné částice ze stabilizovaného kalu a běžnější je v rámci ČOV i použití různých flokulantů [14].

Je zřejmé, že hodnoty sledovaných parametrů jsou významně ovlivněny složením vstupní suroviny, respektive materiály, které vstupují do procesu anaerobní fermentace a technologickým řešením vlastního biologického procesu i separace fermentačního zbytku, resp. stabilizovaného kalu, na pevnou a kapalnou složku. To je například i v souladu Karmann et al. [8], Dhul et al. [12] či Logan et al. [14]. V každém případě bylo potvrzeno, že fugát, resp. kalová voda, může sloužit jako cenný zdroj živin.

Tab. 1 Základní chemické parametry fugátu pocházejícího ze sledovaných BPS a ČOV

		pH	Koncentrace N-amon [mg/l]	Koncentrace N-tot [mg/l]	Koncentrace N-NO ₂ [mg/l]	Koncentrace N-NO ₃ [mg/l]	Hodnota CHSK [mg/l]	Koncentrace P-PO ₄ ³⁻ [mg/l]
BPS	1	8,05	2 210 ± 0	2 640 ± 140	2,1 ± 0,1	0,0 ± 0,0	28 300 ± 1 300	480 ± 20
	2	7,91	1 730 ± 100	1 930 ± 10	1,5 ± 0,1	0,9 ± 1,3	18 200 ± 1 200	370 ± 10
	3	8,08	2 600 ± 450	3 850 ± 40	3,0 ± 0,2	0,0 ± 0,0	43 800 ± 1 200	550 ± 10
	4	7,78	1 710 ± 150	3 010 ± 40	2,5 ± 0,0	7,4 ± 10,4	38 000 ± 1 100	900 ± 10
	5	8,41	4 560 ± 370	3 660 ± 1150	2,9 ± 0,1	0,9 ± 1,2	56 200 ± 300	680 ± 40
	6	8,38	3 990 ± 50	4 790 ± 10	3,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	44 200 ± 1 100	660 ± 30
	7	8,29	2 570 ± 480	2 920 ± 90	2,0 ± 0,1	6,4 ± 6,8	27 100 ± 600	220 ± 10
	8	8,37	3 070 ± 40	4 630 ± 10	2,2 ± 0,0	0,0 ± 0,0	57 300 ± 2 100	510 ± 20
	9	8,00	2 300 ± 550	4 040 ± 520	1,2 ± 0,3	0,0 ± 0,0	60 400 ± 13 100	830 ± 60
	10	7,86	2 410 ± 50	2 380 ± 60	1,6 ± 0,0	5,8 ± 1,6	17 600 ± 900	270 ± 0
	11	8,24	2 540 ± 90	3 650 ± 300	2,5 ± 0,1	0,0 ± 0,0	52 700 ± 1 400	850 ± 70
	12	8,18	4 470 ± 390	1 760 ± 100	2,9 ± 0,1	3,9 ± 2,0	10 900 ± 1 000	130 ± 10
	13	8,45	4 760 ± 200	3 910 ± 70	2,0 ± 0,0	21,9 ± 7,0	26 800 ± 100	350 ± 10
	14	7,79	3 460 ± 150	3 470 ± 160	13,1 ± 0,1	0,0 ± 0,0	37 400 ± 200	540 ± 50
	15	7,91	970 ± 130	310 ± 40	2,7 ± 0,1	3,7 ± 1,4	9 600 ± 1 100	270 ± 0
	16	7,42	310 ± 90	610 ± 100	1,4 ± 0,0	0,6 ± 0,8	8 400 ± 70	400 ± 0
	17	8,11	630 ± 170	1 280 ± 110	5,4 ± 0,3	0,0 ± 0,0	20 600 ± 1 100	190 ± 10
	18	8,01	1 600 ± 10	2 000 ± 130	4,8 ± 0,1	0,0 ± 0,0	31 000 ± 900	400 ± 20
	19	8,46	4 050 ± 40	2 080 ± 60	7,9 ± 0,6	0,0 ± 0,0	31 000 ± 5 300	400 ± 90
	20	8,16	2 950 ± 100	1 690 ± 40	2,7 ± 0,0	12,8 ± 2,9	14 400 ± 2 000	260 ± 30
	21	8,18	4 580 ± 60	2 120 ± 140	4,9 ± 0,3	0,0 ± 0,0	22 800 ± 800	1 050 ± 100
	22	8,22	4 640 ± 100	3 230 ± 70	3,7 ± 0,0	0,0 ± 0,0	19 900 ± 3 200	760 ± 30
ČOV	23	8,37	1 300 ± 200	1 100 ± 1 200	-	-	1 620 ± 340	140 ± 50
	24	7,96	530 ± 130	480 ± 230	-	-	950 ± 270	110 ± 50

Tab. 2 Koncentrace VL, RL, NL (g/l) ve fugátu odebraném v rámci sledovaných BPS i ČOV

		VL (g/l)	RL (g/l)	NL (g/l)	VL _{org} (g/l)	RL _{org} (g/l)	NL _{org} (g/l)
BPS	1	53,1	23,3	29,8	37,1	24,6	12,6
	2	47,1	18,7	28,4	32,9	24,1	8,8
	3	63,9	39,2	24,7	43,0	15,7	27,3
	4	62,7	30,9	31,7	44,1	24,5	19,6
	5	91,9	43,0	48,9	50,2	20,9	29,3
	6	72,7	36,5	36,2	41,0	17,7	23,3
	7	48,4	24,5	23,9	35,0	22,2	12,9
	8	65,5	49,9	15,6	49,7	11,2	38,5
	9	67,5	49,0	18,5	49,1	12,2	36,9
	10	37,1	16,2	20,9	24,4	16,2	8,2
	11	62,1	46,6	15,6	46,0	12,0	34,1
	12	41,5	8,5	33,1	26,3	22,0	3,3
	13	17,5	13,5	4,0	8,9	3,6	5,3
	14	55,3	32,1	23,2	37,1	20,8	16,3
	15	30,2	4,4	25,7	18,9	17,5	1,4
	16	26,2	3,7	22,4	15,7	14,6	1,1
	17	43,1	16,3	26,8	28,3	20,9	7,4
	18	37,5	22,2	15,3	24,9	11,1	13,8
	19	59,3	25,9	33,5	40,4	24,9	15,5
	20	15,4	10,7	4,6	7,1	3,7	3,4
	21	62,4	17,7	44,7	36,1	24,8	11,3
	22	56,6	13,8	42,8	30,7	22,9	7,8
ČOV	23	3,38	1,95	1,11	2,20	1,07	1,13
	24	2,48	2,14	0,36	0,78	0,46	0,31

Závěr

Z prezentovaných výsledků vyplývá, že kalová voda (podobně jako fugát z BPS) může být v určitých případech zajímavým zdrojem fosforu pro výživu rostlin. Podmínkou je možnost získat z kalové vody množství fosforu dostatečné pro ekonomickou únosnost instalace systému pro zpracování kalové vody. To bude patrně dosažitelné pouze v případě velkých ČOV s kapacitou minimálně ve vyšších desítkách tisíc EO. V navazujícím výzkumu je třeba identifikovat vhodné způsoby vedoucí k separaci P z kalové vody. Pozornost bude potřeba věnovat také vlastnostem produktu zpracování kalové vody, který bude sloužit jako alternativní zdroj P. Zvláštní důraz je zapotřebí klást na získání chemické formy P, která bude dobře dostupná rostlinám. Za těmito účely se v rámci řešení projektu TAČR SS07020258 počítá s realizací nádobových pokusů s rostlinami.

Poděkování

Príspevok vznikl za finanční podpory Technologické agentury ČR (TAČR), číslo projektu SS07020258. Autoři příspěvku děkují poskytovateli dotace za finanční podporu výzkumu.

Literatúra

1. Nkoa R.: Agricultural benefits and environmental risks of soil fertilization with anaerobic digestates: A review. *Agron. Sustainable Dev.* 34, pp. 473–492 (2014).
2. Kára J., et al: New mixtures and technologies for biogas production at biogas plants of agricultural type processing livestock slurry. *Res. Agr. Eng.* 55, pp. 62-68 (2009).

3. Wellinger A., et al: The biogas handbook - Science, production and applications. Woodhead Publishing, Cambridge. (2013).
4. Kolář L., et al: Agrochemical value of the liquid phase of wastes from fermenter during biogas production. Plant Soil Environ. 56, pp. 23-27 (2010).
5. Straka F., et al: Bioplyn - Příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů. GAS s.r.o., Říčany. (2010)
6. Nitrátová směrnice 91/676/EHS [cit. 2020-09-26]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/ALL/?uri=CELEX:31991L0676>
7. Bindzar J., et al: Základy úpravy a čištění vod, VŠCHT. Praha (2009).
8. Karmann C., et al: Advances in nitrogen removal and recovery technologie from reject water: Economic and environmental perspectives. Bioresources Technology 391, pp. 1-10 (2013).
9. Sýkorová E., et al: Analýza znovuzískávání fosforu srážením struvite z kalových vod na vybraných čistírnách odpadních vod. Chemické listy 108, pp. 610-614 (2014).
10. Zhou K., et al: Phosphorus recovery form municipal and fertilizer wastewater: China's potential and perspective. Journal of Environmental Sciences. pp. 151-159 (2017).
11. Horáková M., et al: Analytika vody, VŠCHT. Praha (2003).
12. Dhull P., et al: Current and prognostic overview of digestate management and processing practices, regulations and standards. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology. 61, pp. 1-22 (2024).
13. Xu L., et al: Highly efficient phosphorus removal by a novel prolonged stirring pelleting coagulation for sludge water treatment. Journal of Water Process Engineering. 64. pp. 1-11 (2024).
14. Logan M., et al: Management strategies for anaerobic digestate of organic fraction of municipal solid waste: Current status and future prospects. Waste Managent & Research. 37 (1), pp. 27-39 (2019).