

**Česká zemědělská univerzita v Praze**



**Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů  
Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin**

**Čištění odpadních vod s vysokým obsahem amoniakálního  
dusíku**

**Diplomová práce**

**Vedoucí práce: Ing. Pavel Švehla, Ph.D.  
Autor práce: Bc. Irena Černá**

**2009**

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma *Čištění odpadních vod s vysokým obsahem amoniakálního dusíku* vypracovala samostatně a použila jen pramenů, které cituji a uvádím v přiložené bibliografii.

V Praze dne: 7. dubna 2009

## **Poděkování**

Ráda bych poděkovala vedoucímu práce Ing. Pavlovi Švehlovi, Ph.D. za trpělivost, kterou se mnou měl a za pomoc při vytváření diplomové práce. Dále bych ráda poděkovala Bc. Renatě Vaculíkové.

## **Autorský referát**

Tato diplomová práce byla zaměřena na čištění odpadních vod s vysokým obsahem amoniakálního dusíku. Příkladem těchto vod je kalová voda. Zkušební testy této diplomové práce probíhaly s kalovou vodou z ÚČOV (Ústřední čistírna odpadních vod) v Praze. Kalová voda je kapalná fáze vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu na čistírnách odpadních vod (ČOV), je charakteristická značně vysokou koncentrací amoniakálního dusíku při nízkém koncentračním poměru CHSK/N, tedy relativně nízkou koncentrací organických látek oproti koncentraci anorganického dusíku. Příčinou vysoké koncentrace amoniakálního dusíku je rozklad organických látek, obsahujících organický dusík v průběhu anaerobního rozkladu a jeho převedení na amoniakální formu, která pak zůstává v oddělené kapalné fázi.

Vzhledem k neustále se zpřísňujícím koncentračním limitům dusíkatého znečištění na odtoku z ČOV je jednou z hlavních priorit při čištění odpadních vod v ČOV odstranit s nejvyšší možnou účinností sloučeniny dusíku, které vstupují s kalovou vodou do biologického stupně čištění odpadní vody.

Amoniakální dusík bývá z odpadní vody odstraňován převážně biologickými metodami. Využití tradičního postupu nitrifikace / denitrifikace odstraňování dusíku z odpadní vody spočívá v biochemické oxidaci amoniakálního dusíku na dusičnany (nitrifikace) a v jejich následné biochemické redukci na elementární dusík (denitrifikace).

Vysoká koncentrace amoniakálního dusíku často vede k negativnímu ovlivnění průběhu nitrifikace, v mnohých případech lze zaznamenat akumulaci dusitanů a jejich následné převedení na dusičnany bývá problematické. Další problém představuje nízký koncentrační poměr CHSK/N, který znemožňuje dostatečně účinný průběh denitrifikace. Z těchto důvodů je v poslední době velký zájem o využití nových, netradičních biologických metod při zpracování kalové vody. Tyto metody využívají hromadění dusitanů během nitrifikace. Jako velice perspektivní metoda se proto jeví zejména postup nitritace / denitritace, který je vhodnou variantou k čištění kalové vody vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu.

Experimentální část této diplomové práce byla zaměřena právě na posouzení možnosti biologického čištění kalové vody postupem nitritace / denitritace. Experiment byl prováděn na modelu jednokalového systému v semikontinuálním režimu na principu SBR (Sequencing

batch reactor).

Dle dosažených výsledků byla potvrzena možnost biologického čištění odpadních vod s vysokou koncentrací amoniakálního dusíku postupem nitritace / denitritace v jednokalovém systému se semikontinuálním průtokem na principu SBR.

Provedené testy vedly ke zjištění, že maximální objemová rychlost odstranění N-amon ( $r_v$  N-amon) dosahuje při laboratorní teplotě  $0,47 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ . Maximální účinnost (E N-amon) dosahovala v tomto modelu  $99,8 \%$ . Prakticky úplného odstranění N-amon bylo dosaženo při objemovém zatížení dusíkem do cca  $0,56 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ . Ve srovnání s dvoukalovým systémem byla zaznamenána nižší maximální objemová rychlost odstranění N-amon a nižší hodnoty objemového zatížení dusíkem.

**klíčová slova:** amoniakální dusík, biologické čištění odpadních vod, nitritace / denitritace, SBR, jednokalový systém

## **ABSTRACT**

The diploma thesis was focused on treatment of waste water with high ammoniacal nitrogen content. Sludge water can be given as an example of such water. Experimental tests of the diploma thesis were performed with sludge water from the Central Waste Water Treatment Plant (CWWTP) in Prague.

Sludge water is a liquid phase that is formed in dewatering of sludge stabilized in the anaerobic manner at Waste Water Treatment Plants (WWTP); sludge water is characterized by markedly high concentration of ammoniacal nitrogen with low concentration ratio COD/N, thus relatively low concentration of organic substances compared to inorganic nitrogen concentration. The cause of high ammoniacal nitrogen concentration consists in decomposition of organic substances containing organic nitrogen in the course of anaerobic decomposition, and its conversion to the ammoniacal form, which then remains in the separated liquid phase.

In respect to the ever rising strictness of nitrogen contamination concentration limits at WWTP outflow points, one of the main priorities in waste water treatment at WWTPs consists in removal of nitrogen compounds with the highest possible efficiency, that enter the biological unit of waste water treatment, together with the sludge water.

Ammoniacal nitrogen is removed from waste water predominantly using biological methods. Use of the traditional nitrification / denitrification process of nitrogen removal from waste water consists in biochemical oxidation of ammoniacal nitrogen to nitrates (nitrification) and in their subsequent biochemical reduction to elementary nitrogen (denitrification).

High concentration of ammoniacal nitrogen often leads to negative impacts on the course of nitrification; in many cases, accumulation of nitrites occurs, and their subsequent conversion to nitrates tends to be problematic. Another problem is represented by the low concentration ratio of COD/N, which prevents sufficiently efficient course of denitrification. For these reasons, considerable interest in the use of new, non-traditional biological methods in sludge water processing has been seen lately. Such methods make use of nitrites accumulation during nitrification. Especially the nitritation / denitritation process seems to be a very perspective method, which is a suitable variant to treatment of sludge water formed in the dewatering process of sludge stabilized in the anaerobic manner.

The experimental part of the diploma thesis was focused precisely on assessment of the possibility of biological treatment of sludge water in the nitrification / denitrification process. The experiment was performed on the single-sludge system model in the semicontinuous mode based on the SBR (Sequencing Batch Reactor) principle.

According to the results, the possibility of biological treatment of waste water with high ammoniacal nitrogen concentration, the single-sludge system with semicontinuous flow based on the SBR principle was confirmed.

The tests performed led to the finding that maximum volume flow rate of N-ammon removal ( $r_v$  N-ammon) reached  $0.47 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$  at laboratory temperature. Maximum efficiency (E E-ammon) achieved in this model was 99.8%. Virtually complete removal of N-ammon was achieved with volume nitrogen load up to approximately  $0.56 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ . Compared to the two-sludge system, lower maximum volume flow rate of N-ammon removal was found, as well as lower values of volume nitrogen load.

**Keywords:** Ammoniacal nitrogen; biological treatment of waste water; nitrification / denitrification; SBR; single-sludge system

# Obsah

1 Úvod.....	10
2 Teoretická část .....	11
2.1 Výskyt dusíku ve vodě .....	11
2.1.1 Amoniakální dusík .....	12
2.1.2 Dusitany.....	12
2.1.3 Dusičnany .....	13
2.1.4 Následky zvýšeného obsahu dusíku ve vodách.....	14
2.2 Odpadní voda .....	14
2.2.1 Typy odpadních vod .....	15
2.2.1.1 Průmyslové odpadní vody .....	15
2.2.1.2 Splaškové odpadní vody (splšky) .....	16
2.2.1.3 Dešťové (srážkové) odpadní vody.....	17
2.2.1.4 Balastní odpadní vody .....	17
2.2.1.5 Městské odpadní vody .....	17
2.2.2 Odpadní vody s vysokým obsahem N-amon.....	17
2.2.3 Vlivy odpadních vod na vodní recipient .....	19
2.3 Odstraňování dusíku z odpadních vod .....	20
2.3.1 Fyzikálně - chemické metody odstraňování dusíku z odpadních vod.....	20
2.3.1.1 Stripování amoniaku .....	21
2.3.1.2 Srážení .....	21
2.3.1.3 Oxidace chlorem.....	21
2.3.1.4 Iontová výměna .....	22
2.3.2 Biologické odstraňování dusíku z odpadních vod.....	22
2.3.2.1 Nitrifikace .....	23
2.3.2.2 Denitrifikace .....	25
2.3.2.3 Technologické uspořádání biologického stupně ČOV s nitrifikací a denitrifikací.....	27
2.3.3 Netradiční biologické postupy odstraňování dusíku z odpadních vod s vysokou koncentrací N-amon .....	31
2.3.3.1 Metoda nitritace / denitritace .....	31
2.3.3.2 Technologické varianty zpracování odpadní vody využívající procesu nitritace / denitritace .....	32
2.3.3.3 Deamonifikace.....	35
3 Experimentální část.....	36
3.1 Analytická stanovení .....	36
3.1.1 Stanovení veškerých, rozpuštěných a nerozpuštěných látek, stanovení ztráty žiháním .....	37
3.1.1.1 Věškeré látky (VL) .....	37
3.1.1.2 Rozpuštěné látky (RL).....	37
3.1.1.3 Nerozpuštěné látky (NL) .....	37
3.1.1.4 Ztráta žiháním (ZŽ) .....	38
3.1.2 Stanovení pH .....	38
3.1.3 Stanovení koncentrace kyslíku .....	38
3.1.4 Stanovení dusičnanového dusíku .....	38
3.1.5 Stanovení dusitanového dusíku .....	39
3.1.6 Stanovení amoniakálního dusíku.....	39



3.1.7 Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK).....	40
3.2 Výpočty .....	40
3.3 Testovaná kalová voda .....	41
3.4 Laboratorní model.....	42
3.5 Výsledky a jejich diskuze.....	45
3.5.1 Provoz reaktoru v celém období měření.....	46
3.5.2 Účinnost odstranění dusíku a výkonnost reaktoru .....	46
3.5.3 Vliv koncentračního poměru CHSK/N na průběh denitritace.....	52
4 Závěr .....	53
5 Použitá literatura .....	54
Seznam příloh .....	58

## 1 Úvod

V této diplomové práci se věnuji čištění odpadních vod s vysokým obsahem amoniakálního dusíku. Mezi tyto vody patří kalová voda vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu na čistírnách odpadních vod (ČOV). Kalová voda je charakteristická značně vysokou koncentrací amoniakálního dusíku při nízkém koncentračním poměru CHSK/N, tedy relativně nízkou koncentrací organických látek oproti koncentraci anorganického dusíku. Příčinou vysoké koncentrace amoniakálního dusíku je rozklad organických látek, obsahujících organický dusík v průběhu anaerobního rozkladu a jeho převedení na amoniakální formu, která pak zůstává v oddělené kapalně fázi.

Zpřísnující se požadavky na kvalitu vyčištěné odpadní vody vypouštěné do recipientu začínají pro ČOV představovat značný problém s dodržováním koncentračních limitů na odtoku. Jednou z hlavních priorit při čištění odpadních vod v biologickém stupni ČOV je proto odstranit z kalové vody s nejvyšší možnou účinností sloučeniny dusíku.

Amoniakální dusík bývá z odpadní vody odstraňován převážně biologickými metodami. Využití tradičního postupu nitrifikace / denitrifikace odstraňování dusíku z odpadní vody spočívá v biochemické oxidaci amoniakálního dusíku na dusičnany (nitrifikace) a v jejich následné biochemické redukci na elementární dusík (denitrifikace).

Nízký poměr mezi koncentrací rozpuštěných organických látek a koncentrací amoniakálního dusíku však podstatně komplikuje využití tradičního postupu nitrifikace / denitrifikace. Z těchto důvodů je v poslední době velký zájem o využití nových, netradičních biologických metod při zpracování kalové vody. Tyto metody jsou většinou založeny na tom, že dochází pouze k částečné oxidaci amoniakálního dusíku. Ten není převáděn na dusík dusičnanový, ale pouze na dusitanový. Jako velice perspektivní metoda se proto jeví zejména postup nitritace / denitritace, který je vhodnou variantou k čištění kalové vody vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu.

Cílem diplomové práce bylo posouzení možnosti biologického čištění odpadních vod s vysokým obsahem amoniakálního dusíku s dosažením co nejvyšší účinnosti odstranění amoniakálního dusíku a udržení stabilního průběhu procesu po co nejdelší dobu.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Výskyt dusíku ve vodě

Spolu s kyslíkem, uhlíkem a vodíkem představuje dusík kvantitativně hlavní biogenní prvek (Ambrožová, 2004).

Sloučeniny dusíku mohou být buď anorganického, nebo organického původu. Sloučeniny dusíku v životním prostředí neovlivněné antropogenní činností jsou převážně biogenního původu, vznikají rozkladem organických dusíkatých látek rostlinného a živočišného původu (Pitter, 1999).

Jedním z významných zdrojů anorganických a organických sloučenin dusíku jsou splaškové odpadní vody. Specifická produkce dusíku připadající na 1 obyvatele za 1 den se liší dle vybavenosti bytů, počtu obyvatel připojených na veřejnou kanalizaci a dle podílu průmyslových odpadních vod. Nejčastěji se počítá se specifickou produkcí celkového dusíku 12 g na 1 obyvatele za 1 den (Pitter, 1999).

Dalším významným zdrojem dusíku jsou odpady ze zemědělství (z živočišné výroby a splachy ze zemědělsky obdělávané půdy hnojené dusíkatými hnojivy), z potravinářského průmyslu a některé průmyslové odpadní vody (např. z tepelného zpracování uhlí) (Pitter, 1999).

Při bilancích obsahu dusíku ve vodách je nutné brát v úvahu i obsah dusíku obsaženého v atmosférických vodách, do kterých se dostávají hlavně antropogenní činností při spalování fosilních paliv (Pitter, 1999).

Dusík se vyskytuje ve vodách v různých oxidačních stupních, v iontové i neiontové formě. Dle klesajícího oxidačního stupně lze seřadit dusíkaté sloučeniny ve vodách takto: dusičnany, dusitany, amoniakální dusík (N-amon, což je součet nedisociované a disociované formy  $\text{NH}_3$  a  $\text{NH}_4^+$ ) a sloučeniny obsahující organicky vázaný dusík. Distribuce těchto jednotlivých forem výskytu sloučenin dusíku ve vodách je ovlivňována hlavně biologickými procesy probíhajícími v povrchových, podzemních i odpadních vodách a při biologických procesech čištění a úpravy vody, a je proto velmi různorodá (Horáková et al., 2003).

Dusík se dále může vyskytnout ve formách hydroxylaminu ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ), kyanatanu ( $\text{CNO}^-$ ), kyanidu ( $\text{CN}^-$ ) a oxidu dusného ( $\text{N}_2\text{O}$ ) (Pitter, 1999).

### 2.1.1 Amoniakální dusík

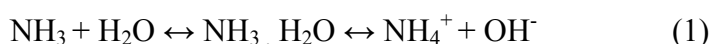
Amoniakální dusík (N-amon) je primárním produktem rozkladu organických dusíkatých látek živočišného a rostlinného původu (Pitter, 1999).

Vyskytuje se téměř ve všech druzích vod. V přírodních vodách (srážkových, podzemních a povrchových) bývá koncentrace amoniakálního dusíku nízká, v desetinách  $\text{mg.l}^{-1}$  (Horáková et al., 2003).

Ve vysokých koncentracích je přítomný ve splaškových odpadních vodách, v odpadních vodách ze zemědělství a v některých průmyslových odpadních vodách. Koncentrace amoniakálního dusíku ve splaškových odpadních vodách se pohybují v desítkách  $\text{mg.l}^{-1}$ . V některých průmyslových odpadních vodách a v některých odpadních vodách ze zemědělství lze zjistit stovky  $\text{mg.l}^{-1}$  až jednotky  $\text{g.l}^{-1}$  amoniakálního dusíku (Horáková et al., 2003).

Dle přílohy č. 3 k nařízení vlády č. 61/2003 jsou v České republice stanoveny imisní standardy ukazatelů přípustného znečištění povrchových vod. Jako přípustná koncentrace volného amoniaku ( $\text{NH}_3$ ) v povrchových vodách je uvedena hodnota  $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$ , u N-amon je to hodnota  $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Ve vodě se vyskytuje jako nedisociovaný amoniak  $\text{NH}_3$ , nebo ve formě kationu  $\text{NH}_4^+$ . Mezi oběma formami výskytu platí rovnováha dle rovnice (Buday, 2002):



Podíl těchto dvou forem výskytu závisí na hodnotě pH vody a na teplotě vody (Horáková et al., 2003; Pitter, 1999).

Při stanovení jeho obsahu ve vodě se určují vždy obě formy výskytu společně. Celkový amoniakální dusík je tedy dán součtem N- $\text{NH}_3$  a N- $\text{NH}_4^+$  (Hlavínek, Mičín, Prax, 2003).

Amoniakální dusík je ve vodách za oxických podmínek nestálý a velmi snadno podléhá biochemické oxidaci (nitrifikaci), na rozdíl od chemické oxidace, která je poměrně obtížná (Pitter, 1999).

### 2.1.2 Dusitany

Dusitany ve vodách vznikají obvykle jako přechodný člen v cyklu dusíku při biologické redukci dusičnanů či biologické oxidaci amoniakálního dusíku (Pitter, 1999; Horáková et al., 2003).

Z antropogenních zdrojů lze uvést např. odpadní vody z výroby barviv nebo ze strojírenského závodu (odpadní vody z povrchové a tepelné úpravy kovů, z lázní používaných pro oxidaci železných předmětů) (Pitter, 1999).

Dusitany jsou ve vodním prostředí poměrně nestálé. Vzhledem ke své chemické a biochemické labilitě se vyskytují obvykle ve velmi malých a často jen ve stopových koncentracích (Pitter, 1999).

Ve většině přírodních vod se vyskytují v koncentracích řádově  $10^{-1}$   $\text{mg.l}^{-1}$ , ve splaškových a průmyslových odpadních vodách v koncentracích řádově  $10^{-1}$  -  $10^2$   $\text{mg.l}^{-1}$  (Buday, 2002).

Dusitany patří mezi významné indikátory fekálního znečištění podzemních a pitných vod. Indikátorovou hodnotu však dusitany ztrácejí, jestliže jsou anorganického původu (Horáková et al., 2003).

Dle přílohy č. 3 k nařízení vlády č. 61/2003 jsou v České republice stanoveny imisní standardy ukazatelů přípustného znečištění povrchových vod. Jako přípustná koncentrace je uvedena hodnota 0,05  $\text{mg.l}^{-1}$ .

### 2.1.3 Dusičnany

Dusičnany se v nízkých koncentracích vyskytují téměř ve všech druzích vod. Do vody se dostávají hlavně při hnojení půdy dusíkatými hnojivy, sekundárně vznikají při nitrifikaci amoniakálního dusíku. Vyskytují se ve formě jednoduchého anionu  $\text{NO}_3^-$  (Buday, 2002).

V běžných povrchových a podzemních vodách se vyskytují obvykle v koncentracích jednotek  $\text{mg.l}^{-1}$ , ve znečištěných vodách jejich obsah roste na desítky až stovky  $\text{mg.l}^{-1}$  (Buday, 2002).

Dusičnany jsou primárně ve vodě pro člověka málo závadné, ale sekundárně mohou škodit tím, že se v gastrointestinálním traktu mohou redukovat bakteriální činností na toxičtější dusitany. Z tohoto důvodu jsou ve vodě sledovány i dusičnany (Pitter, 1999).

Dusičnany jsou v aerobních podmínkách stabilní. V povrchových vodách mohou být příčinou eutrofizace (Buday, 2002).

Při vypouštění odpadních vod do vod povrchových patří obsah dusičnanů k závazně stanoveným a zpoplatněným ukazatelům (Horáková et al., 2003).

Dle přílohy č. 3 k nařízení vlády č. 61/2003 jsou v České republice stanoveny imisní standardy ukazatelů přípustného znečištění povrchových vod. Jako přípustná koncentrace je uvedena hodnota 7 mg.l<sup>-1</sup>.

### **2.1.4 Následky zvýšeného obsahu dusíku ve vodách**

- Celková biochemická spotřeba kyslíku ve vypouštěných odpadních vodách může být významně ovlivněna průběhem biologické nitrifikace vzhledem k vysoké spotřebě kyslíku na oxidaci N-amon (na oxidaci 1mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N se spotřebuje 4,57 mg O<sub>2</sub>)
- Dusík umožňuje růst zelených organismů a tím patří mezi významné faktory eutrofizace vod. Pod pojmem eutrofizace vod se rozumí růst obsahu minerálních živin (nutrientů) ve vodách. Eutrofní voda, bohatá na živiny, je charakteristická velkou produkcí biomasy. To může vést ke zhoršení kvality přírodní vody a k omezení možnosti zpracovávat tuto vodu jako surovinu pro výrobu pitné vody (Švehla, Tlustoš, Balík, 2007).
- Amoniak je značně toxický pro některé nižší i vyšší organismy, hlavně pro ryby. Jeho toxicita se projevuje zejména při vyšších hodnotách pH, protože toxicky působí nedisociovaný amoniak.
- Dusitany, dusičnany, terciární a sekundární aminy jsou prekurzory tvorby karcinogenních nitrosoaminů, které mohou způsobovat vznik nádorových onemocnění.
- Dusičnany se mohou v zažívacím traktu redukovat mikrobiální činností na toxičtější dusitany, které jsou příčinou kojenecké methemoglobinaemie (Buday, 2002).

## **2.2 Odpadní voda**

Zákon o vodách (zákon č. 254/2001) definuje odpadní vody jako vody použité v obytných, průmyslových, zemědělských, zdravotnických a jiných stavbách, zařízeních nebo

dopravních prostředcích, pokud mají po použití změněnou jakost (teplotu, složení), jakož i jiné vody z nich odtékající, pokud mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod (např. odtoky znečištěných srážkových vod).

Odpadní vody jsou většinou vypouštěny do vod povrchových, předtím však musí být vyčištěny (upraveny) na požadovanou míru, stanovenou vodohospodářským rozhodnutím, které obsahuje mimo jiné především povolené množství vypouštěných odpadních vod a kvalitativní, příp. bilanční limity pro jednotlivé složky znečištění. Platná legislativa stanovuje nejen limitní koncentrace znečištění, ale i způsob finanční kompenzace za vypouštěné znečištění. V současné době je u nás v souladu s legislativou EU uplatňován tzv. kombinovaný přístup k minimalizaci znečišťování přírodních vod. Dle legislativy jsou stanoveny:

- Emisní standardy, což jsou nejvyšší přípustné hodnoty jednotlivých ukazatelů znečištění vypouštěných odpadních vod, dané legislativou pro ČOV podle její kapacity.
- Imisní standardy, které určují nejvyšší přípustné hodnoty jednotlivých ukazatelů znečištění povrchových vod.
- Emisní limity, což jsou maximálně přípustné hodnoty ukazatelů znečištění odpadních vod, které stanoví vodoprávní úřad.

Kombinovaný přístup k minimalizaci znečištění představuje způsob stanovení cílových emisních limitů při současném dodržení emisních a imisních standardů. Principem tohoto přístupu je skutečnost, že vodoprávní úřad má právo při vydání povolení k vypouštění odpadních vod z ČOV zpřísnit celoplošně platnou hodnotu emisního standardu na hodnotu cílového emisního limitu, která může být podstatně přísnější. Důvodem je snaha docílit hodnot vyhovujících imisním standardům (Švehla, Tlustoš, Balík, 2007).

## **2.2.1 Typy odpadních vod**

### **2.2.1.1 Průmyslové odpadní vody**

Průmyslové odpadní vody jsou vody použité a znečištěné při výrobním procesu (včetně vod chladících), které jsou ze závodu vypouštěny a pro daný proces již nejsou použitelné. Řadí se k nim i odpadní vody ze zemědělství (Pitter, 1999). Specifickým průmyslovým odpadním vodám se budu podrobněji věnovat v kapitole 2.2.2.

Podle charakteru znečišťujících látek se průmyslové odpadní vody dělí na převážně anorganicky znečištěné a převážně organicky znečištěné. Anorganicky znečištěné odpadní vody se nedají biologicky čistit, anorganické látky nerozpuštěné se z nich většinou odstraňují sedimentací, čířením, filtrací atd. Z rozpuštěných látek se odstraňují pouze látky toxické (sulfidy, kyanidy, těžké kovy aj.), kdežto látky netoxické, například sírany, chloridy, sodík, draslík aj. se většinou z odpadních vod neodstraňují a vypouštějí se do povrchových vod. Biologickým čištěním se odstraňují pouze látky biologicky rozložitelné (Chudoba, 1991).

Míra znečištění průmyslových odpadních vod se často srovnává s mírou znečištění splaškových odpadních vod prostřednictvím parametru ekvivalentní obyvatel (EO). Ekvivalentní počet obyvatel je fiktivní počet obyvatel, který by způsobil stejné znečištění, jako je znečištění dané. Při tomto způsobu hodnocení se míra znečištění posuzuje dle hodnoty BSK<sub>5</sub>. Nejčastěji se vychází ze specifické produkce BSK<sub>5</sub> 60 g na 1 obyvatela za 1 den. Tento parametr pak udává, kolika ekvivalentním obyvatelům odpovídá dané průmyslové znečištění (Chudoba, 1991; Švehla, Tlustoš, Balík, 2007).

Průmyslové odpadní vody se čistí samostatně na ČOV příslušného průmyslového závodu nebo společně se splaškovými vodami na městské ČOV. Při samostatném čištění průmyslových odpadních vod se používají postupy běžné pro čištění splaškové vody, popřípadě je nutno zařadit do technologické linky ČOV speciální procesy (Švehla, Tlustoš, Balík, 2007).

### **2.2.1.2 Splaškové odpadní vody (splašky)**

Jsou odpadní vody z domácností, hygienických zařízení, objektů společného stravování, ubytování atd. Tyto vody jsou znečištěny organickými i anorganickými látkami. Obsahují též řadu mikroorganismů, živých i neživých, přicházejících do odpadní vody s



fekáliemi popř. i jinou cestou (nedostatečně dezinfikovaná voda pocházející z úklidu nemocničních prostor apod.). Splaškové vody jsou proto velice rizikové z hlediska jejich infekčnosti (Švehla, Tlustoš, Balík, 2007).

Specifické množství splaškových vod (množství od jednoho obyvatele za den) závisí na bytové vybavenosti. Průměrně se počítá se specifickou produkcí 150 l na jednoho obyvatele za jeden den (Malý, Malá, 1996). Specifické množství splaškových vod má v současné době spíše klesající tendenci, důvodem je zdražování vody.

### **2.2.1.3 Dešťové (srážkové) odpadní vody**

Dešťové odpadní vody obsahují atmosférické srážky, splachy a drenážní vodu. Dešťová voda se při průchodu atmosférou a při splachování různých ploch (při omývání městských a venkovských staveb, při likvidaci nánosů vytvořených v suchém období na chodnicích, střeších a v kanalizační síti) kontaminuje různými nečistotami. Kvalita dešťových odpadních vod velice kolísá, záleží zejména na intenzitě srážek, předchozím průběhu dešťů (nakolik je znečištění z nepropustného povrchu a z kanalizace smyto) a charakteristických znacích sběrné oblasti stoky (spádu, rozloze, podílu propustného a nepropustného povrchu) (Švehla, Tlustoš, Balík, 2007).

### **2.2.1.4 Balastní odpadní vody**

Do veřejné kanalizace se dostává určité množství podzemních vod netěsnostmi kanalizace, někdy jsou jí odváděny i vody povrchové. Tyto vody do veřejné kanalizace nepatří, neboť v pravém slova smyslu nejsou odpadními vodami, ale přesto se do ní dostávají a tvoří často svým objemovým množstvím významný podíl (dle kvality stokové sítě a výšky hladiny podzemní vody) (Malý, Malá, 1996).

### **2.2.1.5 Městské odpadní vody**

Městské odpadní vody jsou směsí splaškových odpadních vod s průmyslovými, popř. dešťovými odpadními vodami (Pitter, 1999).

## 2.2.2 Odpadní vody s vysokým obsahem N-amon

### Průmyslové odpadní vody

Kvalita a kvantita průmyslových odpadních vod závisí na činnosti příslušného průmyslového odvětví. Složení průmyslových vod tudíž velmi kolísá. Mimořádně vysoké koncentrace N-amon lze zjistit v některých průmyslových vodách a v odpadních vodách ze zemědělství. Například odpadní vody ze silážování obsahují až  $400 \text{ mg.l}^{-1}$  N-amon a močůvka dokonce až  $7\,000 \text{ mg.l}^{-1}$ . Odpadní vody z nízkoteplotní karbonizace uhlí obsahují zhruba jednotky gramů N-amon v 1 litru (Pitter, 1999).

V tabulce 1 jsou pro příklad uvedeny hodnoty CHSK, BSK<sub>5</sub> a celkového dusíku u některých odpadních průmyslových vod. Hodnoty BSK<sub>5</sub> se pohybují od několika stovek až po desetitisíce mg/l. Hodnoty CHSK jsou u průmyslových vod dvakrát až desetkrát vyšší než hodnoty BSK<sub>5</sub> (Koller, 1984; Chudoba, Dohányos, Wanner, 1991).

Druh odpadní vody (OV)	Koncentrace CHSK (mg/l)	Koncentrace BSK <sub>5</sub> (mg/l)	Koncentrace N celk. (mg/l)
OV z rafinerie	120 – 4000	80 – 1000	40 - 100
OV z koželužny	2000 – 4000	1000 – 2000	150 - 300
OV z farmaceutického průmyslu	5000 – 12000	1300 – 3200	400 - 3000
OV z výroby sladu	150 – 2300	100 – 1500	30 - 40
OV z pivovaru	750 – 4000	500 – 3000	25 - 45
OV z výroby droždí	3460	2220	170

Tabulka 1: Složení odpadních vod (Koller, 1984)

## **Kalová voda**

Kalovou vodou se rozumí kapalná fáze, která se odděluje od stabilizovaného kalu. Její množství se pohybuje od 0,1 do 0,4 % objemu čištěných odpadních vod v závislosti na velikosti čistírny (Chudoba, 1991; Dohányos, Zábranská, Jeníček, 1996).

Kalová voda je tedy kapalná fáze kalových suspenzí. K jejímu oddělení od pevné fáze dochází při zahušťování kalu a při jeho mechanickém odvodňování. Složení kalové vody může být velice variabilní a je dáno typem kalu, vlastnostmi kalu a způsobem jeho zpracování před odvodněním. Kalové hospodářství ČOV s anaerobní stabilizací kalu produkuje dva základní typy kalové vody: kalovou vodu vzniklou při zahušťování surového kalu a kalovou vodu vzniklou při zahušťování a mechanickém odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu, která je svými vlastnostmi nejproblematictější (Švehla, 2004; Švehla, Tlustoš, Balík, 2007).

Charakteristickými vlastnostmi kalové vody vzniklé při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu na ČOV jsou vysoká koncentrace N-amon (zpravidla 500 – 1500 mg/l), vysoká koncentrace sloučenin fosforu a nízký koncentrační poměr CHSK/N, tedy ve vztahu ke koncentraci dusíku relativně nízká koncentrace organických látek (Švehla, 2004; Švehla, Tlustoš, Balík, 2007).

### **2.2.3 Vlivy odpadních vod na vodní recipient**

Mezi nejvýznamější negativní vlivy vypouštění odpadních vod do vodních toků a nádrží je možno shrnout do následujících bodů:

1. Zanášení koryta řek suspendovanými usaditelnými látkami.
2. Estetické a organoleptické závady (pachové, vzhledové, popř. chuťové vlastnosti vody)
3. Vyčerpání rozpuštěného kyslíku, především mikrobiálním rozkladem organických látek.
4. Epidemiologické závady vlivem přítomnosti patogenních organismů (virů, bakterií, prvoků, červů apod.).
5. Kontaminace vody toxickými, nebo jinak škodlivými látkami (těžké kovy, chlorované organické látky, fenoly, biologicky aktivní látky – např. látky hormonální povahy).

6. Přívod látek způsobujících eutrofizaci vod. Pod pojmem eutrofizace se rozumí růst obsahu minerálních živin, především sloučenin fosforu a dusíku, ve vodách.
7. Zvyšování obsahu solí ve vodě.
8. Změna teploty, především její zvyšování, což může být významné při vypouštění velkého množství vod chladících. Nárůst teploty sám o sobě nemusí mít významný efekt, jenže s rostoucí teplotou klesá rozpustnost kyslíku ve vodě a následný pokles může mít negativní dopad uvedený v bodě 3 (Malý, Malá, 1996; Švehla, Tlustoš, Balík, 2007).

### **2.3 Odstraňování dusíku z odpadních vod**

Následky zvýšeného obsahu dusíku ve vodách jsou popsány výše (viz kap. 2.2.3). V odpadních vodách se anorganický dusík vyskytuje nejčastěji v amoniakální formě. Nejznámější způsoby jeho odstraňování jsou (Chudoba, 1991; Dohányos, Koller, Strnadová, 1994):

1. Zachycování na měničích iontů.
2. Stripování vzduchem.
3. Oddestilování z alkalického prostředí.
4. Vysrážení ve formě fosforečnanu amonohořečnatého.
5. Oxidace chlorem.
6. Biologické odstraňování nitrifikací a denitrifikací.
7. Netradiční biologické postupy.

Pro čištění odpadních vod s vysokou koncentrací N-amon přicházejí v úvahu hlavně stripování vzduchem, vysrážení ve formě fosforečnanu amonohořečnatého, biologické odstraňování nitrifikací a denitrifikací a netradiční biologické postupy.

### **2.3.1 Fyzikálně - chemické metody odstraňování dusíku z odpadních vod**

Použití fyzikálně – chemických metod je vhodné pro vody s vysokým obsahem amoniakálního dusíku, kdy dochází k jeho účinnému odstranění. Tyto metody jsou však oproti metodám biologickým spojeny s vysokými provozními náklady (nákup srážedla) a vznikem sekundárního znečištění (např. zasolování vody).

#### **2.3.1.1 Stripování amoniaku**

Poměrně jednoduchým fyzikálně - chemickým postupem vedoucím k významnému snížení koncentrace amoniakálního dusíku je stripování amoniaku, při kterém je  $\text{NH}_3$  vháněním vzduchu nebo jiného plynu do čištěné vody převáděn do plynné fáze. Účinnost procesu je závislá na hodnotě pH vody, protože odvětráván může být pouze nedisociovaný  $\text{NH}_3$  vyskytující se v odpadní vodě ve vyšších koncentracích pouze při hodnotách pH převyšujících hodnotu 8,5. Z tohoto důvodu je zapotřebí kalovou vodu nejprve alkalizovat. Proces je účinnější při vyšších teplotách (Teichgräber, Stein, 1994; Švehla, 2004;). Hodnota pH, potřebná k účinnému stripování, klesá se vzrůstající teplotou. V intervalu teplot od 23 do 75 °C existuje určitá „kritická hodnota pH“. Tato hodnota závisí právě na teplotě, při které je proces provozován. Zvyšování hodnoty pH nad kritickou hodnotu již nemá významný vliv na účinnost procesu (Teichgräber, Stein, 1994).

#### **2.3.1.2 Srážení**

Srážení je jednou z dalších fyzikálně-chemických metod odstraňování dusíku. Přidáním vhodného chemického činidla do roztoku, který obsahuje hořečnatý iont  $\text{Mg}^{2+}$ , je možné dosáhnout vysrážení části rozpuštěných iontů z roztoku ve formě sraženiny, která je ve vodě velmi omezeně rozpustná. Rozpustnost sraženin ovlivňuje teplota roztoku a především vliv vlastních iontů (tj. iontů, z nichž je sraženina složena) a iontů cizích (ostatní ionty v roztoku). Zvýšení koncentrace vlastních iontů vede ke snížení rozpustnosti sraženiny. Proto se při srážení používá srážedlo vždy v mírném přebytku (Dohányos, Koller, Strnadová, 1994).

Odstraňování amonných iontů srážením na fosforečnan amonnohořečnatý je velice

výhodné u těch vod, které obsahují i vyšší koncentrace fosforečnanů, jako například prasečí kejda. Nejvhodnější sloučeninou hořčíku, kterou můžeme přidávat, je oxid hořečnatý. Chloridem nebo síranem hořečnatým se se vnášejí do odpadních vod další znečišťující ionty, a sice chloridy nebo sírany (Chudoba, 1991).

### **2.3.1.3 Oxidace chlorem**

Oxidace chlorem se používá pro odstranění amoniakálního dusíku z vody. Jediným činidlem, které je schopno oxidovat amoniakální dusík je chlor. Vznikají chloraminy a elementární dusík  $N_2$ , který je uvolňován do atmosféry (Hlavínek, Mičín, Prax, 2003).

Zásadní nevýhodou oxidační chlorace jsou vysoké náklady a potenciální tvorba chlorovaných derivátů organických látek v předem nepředvídatelném množství a složení, přičemž jejich toxicita většinou značně převyšuje toxicitu původní odpadní vody. Tomu lze předejít použitím oxidu chloričitého jako oxidačního činidla (Dohányos, Koller, Strnadová, 1994).

### **2.3.1.4 Iontová výměna**

Zachycování na měničích iontů je jednou z chemických metod odstraňování sloučenin dusíku z odpadní vody. Dusík je odstraňován reakcí s iontoměničem (ionexem) v koloně. Regenerace aktivní látky je možná běžně dostupnými solemi, problémy jsou ovšem s likvidací vzniklého elutriátu a potenciálním ucpáváním kolony. Odpadní voda musí být dostatečně mechanicky předčištěná. Jako reakční látku je možné použít i přírodní zeolity, které se neregenerují a po použití mohou být míchány s přebytečným kalem z klasické ČOV (Hlavínek, Novotný, 1996).

## **2.3.2 Biologické odstraňování dusíku z odpadních vod**

Určité množství dusíku obsaženého v odpadní vodě čištěné na ČOV je odstraněno v běžném aktivačním systému (v biologickém stupni čištění), neboť dusík je jednou z hlavních živin potřebných pro život mikroorganismů, které ho zabudovávají do svých buněk. Takto do biomasy převedený dusík je pak odváděn z procesu čištění odpadní vody do kalového

hospodářství ČOV. Tento způsob odstraňování dusíku z odpadní vody však bohužel není příliš účinný a navíc se podstatná část takto odstraněného dusíkatého znečištění vrací do čistírenské linky s kalovou vodou vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu. Proto byly vyvinuty metody čištění odpadních vod zaměřující se speciálně na odstraňování dusíku (Švehla, 2006).

Biologické odstraňování dusíku spočívá v biochemické oxidaci amoniakálního dusíku na dusitany a dusičnany (nitrifikaci) a v jejich následující biochemické redukci na plynný dusík (denitrifikaci) (Chudoba, Dohányos, Wanner, 1991).

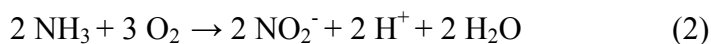
Na proces nitrifikace by měl navazovat proces denitrifikace, neboť jinak by sloučeniny dusíku zůstávaly ve finálním odtoku, pouze by se změnila jejich forma z redukované na oxidovanou, která je ve vodách také nežádoucí (Hlavínek, Novotný, 1996).

### 2.3.2.1 Nitrifikace

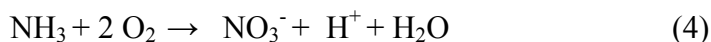
Na této biochemické reakci se podílejí nitrifikační bakterie rodu *Nitrosomonas* a *Nitrobacter*. V pozdějších letech byly pozorovány i další bakterie, které se na nitrifikaci podílejí (*Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrosoglea*, *Nitrosocystis* aj.) (Buday, 2002; Benáková et al., 2005).

Průběh nitrifikace lze rozdělit do dvou stupňů. V prvním (proces je nazýván nitritace) se amoniakální dusík biochemickou cestou oxiduje na dusitany s využitím činnosti rodu *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrosospira* a *Nitrosocystis*. Ve druhém (proces označujeme jako nitrataci) jsou vzniklé dusitany oxidovány na dusičnany mikroorganismy *Nitrobacter* a *Nitrocystis*. Obě skupiny organismů (nitritační i nitratační) jsou chemolitotrofní a jako zdroj uhlíku potřebují oxid uhličitý (CO<sub>2</sub>) (Chudoba, Dohányos, Wanner, 1991).

Nitrifikace probíhá podle rovnic (Chudoba, Dohányos, Wanner, 1991; Pitter, 1999).



Sumárně :



Podle první rovnice se spotřebuje na oxidaci 1 g N-amon 3,45 g kyslíku, dle druhé rovnice 1,14 g kyslíku, dle sumární rovnice se dohromady spotřebuje 4,57 g kyslíku. Vznikající kyseliny (viz ion  $H^+$  v chemické rovnici nitritace) snižují kyselinovou neutralizační kapacitu vody (KNK) a při její nízké hodnotě a vysoké koncentraci N-amon je třeba přidávat neutralizační činidlo, obvykle  $Ca(OH)_2$  (Chudoba 1991; Dohányos, 1998). Neutralizační činidlo (vápno) zabraňuje poklesu hodnoty pH a následně vede i ke zpomalení či zastavení procesu nitrifikace, popř. i jiných biochemických čistírenských procesů. Tento problém je aktuální především u některých typů průmyslových odpadních vod a u dalších specifických typů odpadních vod (Švehla, Tlustoš, Balík, 2007).

Nitrifikační bakterie patří mezi pomalu rostoucí organismy. Růstové rychlosti jsou o řád nižší než růstové rychlosti běžných organotrofních organismů aktivovaného kalu (Chudoba 1991; Malý, Malá, 1996)

Průběh nitrifikace je ovlivňován různými faktory, především koncentrací rozpuštěného kyslíku, hodnotou pH, teplotou v aktivační nádrži, stářím a zatížením aktivovaného kalu a složením odpadních vod (Dohányos, 1998).

## **Faktory ovlivňující proces nitrifikace**

### **Vliv koncentrace rozpuštěného kyslíku**

Protože nitrifikace probíhá ve vložce aktivovaného kalu, do které se kyslík dostává difúzí, bude obecně kritická koncentrace (neovlivňující rychlost nitrifikace) záviset na velikosti vložky. Pohybuje se v rozmezí 0,3 až 1,0  $mg.l^{-1}$ . Nízké koncentrace kyslíku mohou mít za následek hromadění dusitanů v aktivační směsi (Chudoba, 1991; Švehla, Tlustoš, Balík, 2007).

### **Vliv teploty**

Nitrifikační bakterie jsou teplotně citlivější než organotrofní bakterie aktivovaného kalu. Optimální teplota pro čisté kultury je v rozmezí 28 až 32 °C. V aktivačním procesu probíhá nitrifikace v dosti širokém rozmezí (cca 5 až 30 °C), ovšem s poklesem teploty o 10 °C se její rychlost sníží přibližně na polovinu. Nižší teploty mohou mít za následek hromadění dusitanů (Chudoba 1991; Malý, Malá, 1996). Citlivost vůči teplotě klesá s rostoucím stářím kalu. V mnoha literárních zdrojích se autoři zmiňují o akumulaci dusitanů způsobené určitou



teplotou, konkrétní hodnoty teploty, které ji vyvolávají se však v jednotlivých pramenech výrazně liší (Dohányos, 1998).

### **Vliv pH**

Z reakce oxidace amoniaku na dusitany je zřejmé, že probíhající nitrifikace snižuje pH prostředí (Buday, 2002).

Optimální rozmezí hodnot pH pro rod *Nitrosomonas* jako rod zastupující nitritační bakterie se uvádí 7,9 až 8,2, pro rod *Nitrobacter* patřící mezi nitratační organismy hodnota 7,2 až 7,6. Vyšší hodnoty pH mohou mít proto za následek hromadění dusitanů (Chudoba, Dohányos, Wanner, 1991).

### **Vliv stáří a zatížení kalu**

Stáří kalu ( $\Theta_x$ ) a jeho zatížení ( $B_x$ ) jsou dalšími faktory ovlivňujícími do značné míry rychlost a účinnost procesu nitrifikace. Účinnost nitrifikace 90 % a vyšší se dá dosáhnout u městských odpadních vod při zatížení kalu do 0,30 kg/(kg.d) (vztaženo na BSK<sub>5</sub> a celkovou sušinu kalu – NL) a při stáří kalu nad pět dní (Chudoba, 1991).

Přitom je třeba zdůraznit, že příčinným faktorem je stáří kalu a nikoliv jeho zatížení. Když je stáří kalu nižší, než generační doba nitrifikačních organismů, dojde k jejich vyplavení ze systému a nitrifikace nemůže probíhat (Chudoba, 1991).

### **Vliv složení odpadních vod**

Nitrifikační bakterie jsou velmi citlivé na celou řadu organických i anorganických látek. Z anorganických to jsou především těžké kovy, kyanidy a kyanatany a neiontové formy N-amon (nedisociovaný NH<sub>3</sub>) a dusitanového dusíku (HNO<sub>2</sub>). Z organických látek vykazují nejsilnější inhibiční vliv ty, které mají v molekule síru a dusík (merkaptobenzothiazol, thiomocovina, allylthiomocovina aj.) (Švehla, 2006).

### 2.3.2.2 Denitrifikace

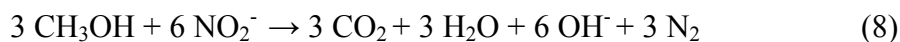
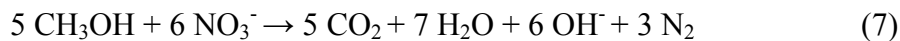
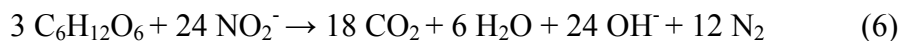
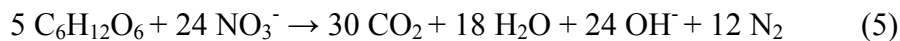
Na proces nitrifikace by měl navazovat proces denitrifikace, neboť jinak by sloučeniny dusíku zůstávaly přítomny ve finálním odtoku, pouze by se změnila jejich forma z redukované na oxidovanou, která je ve vodách také nežádoucí (Hlavínek, Novotný, 1996).

Denitrifikace je označení pro biochemickou redukci dusičnanů na N<sub>2</sub> nebo N<sub>2</sub>O. Mohou ji provádět četné organotrofní bakterie jako např. rody *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Chromobacterium*, *Denitrobacillus* aj. (Chudoba, Dohányos, Wanner, 1991).

Během denitrifikace dochází k oxidaci organických látek, přičemž je redukován dusičnanový, resp. dusitanový dusík. Denitrifikace probíhá v anoxických podmínkách (Chudoba, Dohányos, Wanner, 1991).

Konečným akceptorem elektronů při denitrifikaci je dusičnanový nebo dusitanový dusík. Má tedy stejnou úlohu jako molekulární kyslík při oxické respiraci. U dusičnanů přijímá dusík pět elektronů, u dusitanů tři elektrony při redukci na plynný dusík. Dusičnanový dusík (označovaný jako NO<sub>3</sub><sup>-</sup> -N) je tedy ekvivalentní 2,5 atomům kyslíku a NO<sub>2</sub><sup>-</sup> -N je ekvivalentní 1,5 atomu kyslíku (Chudoba, Dohányos, Wanner, 1991).

Například pro glukosu a methanol jako organický substrát je možno denitrifikaci popsat následujícími chemickými rovnicemi (Chudoba, Dohányos, Wanner, 1991):



Vzhledem k tomu, že mikroorganismy odpovědné za denitrifikaci jsou organotrofní, je pro optimální průběh denitrifikace nutné dodávat do systému zdroj energie a uhlíku – organický substrát, který je při denitrifikaci oxidován (Hlavínek, Mičín, Prax, 2003; Švehla, Tlustoš, Balík, 2007). Organický substrát může být interní nebo externí. Interním substrátem jsou organické látky přirozeně se vyskytující na ČOV (např. organické látky obsažené v přítékajících odpadních vodách, produkty endogenní respirace, primární kal z usazovací nádrže aj.) Externí substrát zahrnuje uměle dodávané, biologicky snadno rozložitelné látky (nejčastěji je využíván methanol, dále kyselina octová, škrob aj.). Přídavek externího

substrátu je poměrně drahou metodou, proto se používá většinou pouze jako doplněk k internímu substrátu (Hlavínek, Mičín, Prax, 2003).

V procesu denitrifikace se uvolňují ionty  $\text{OH}^-$ , což může vést v případě nízkých tlumivých kapacit k rychlému vzrůstu pH s následnou možnou inhibicí procesu (Chudoba, Dohányos, Wanner, 1991). Denitrifikace probíhá v dostatečně širokém rozmezí pH od 6 do 9, její rychlost se zvyšuje s rostoucí teplotou (Dohányos, Koller, Strnadová, 1994).

Kombinací nitrifikace a denitrifikace lze využít velkou část kyslíku vynaloženého na oxidaci amoniaku a to na oxidaci organického znečištění za anoxických podmínek. Denitrifikace žádoucí i pro samotnou technologii procesu. Při pouhé oxidaci amoniaku působí nezredukované dusičnany problémy v dosazovací nádrži, kde se v zahuštěné vrstvě aktivovaného kalu rychle mění podmínky z oxických na anoxické, dochází ke spontánní denitrifikaci a uvolňovaný plynný dusík vynáší vločky kalu k hladině, ty pak přechází do odtoku. Dále při oxidaci většiny organických sloučenin za anoxických podmínek dochází k částečnému zvyšování alkality, tím je možno kompenzovat pokles pH při nitrifikaci (Hlavínek, Novotný, 1996).

### **2.3.2.3 Technologické uspořádání biologického stupně ČOV s nitrifikací a denitrifikací**

Dusík lze odstraňovat v systému jednokalovém nebo dvoukalovém. Při využití jednokalového systému využíváme aktivovaný kal, který je střídavě podrobován oxickým a anoxickým podmínkám v jednotlivých zónách aktivačních nádrží, jedna směsná kultura aktivovaného kalu provádí střídavě nitrifikaci a denitrifikaci. V posledních letech je tento systém používán podstatně častěji a pro čištění běžných městských odpadních vod je naprosto dominantní (Chudoba, Dohányos, Wanner, 1991; Švehla, Tlustoš, Balík, 2007).

#### **A) Jednokalový systém**

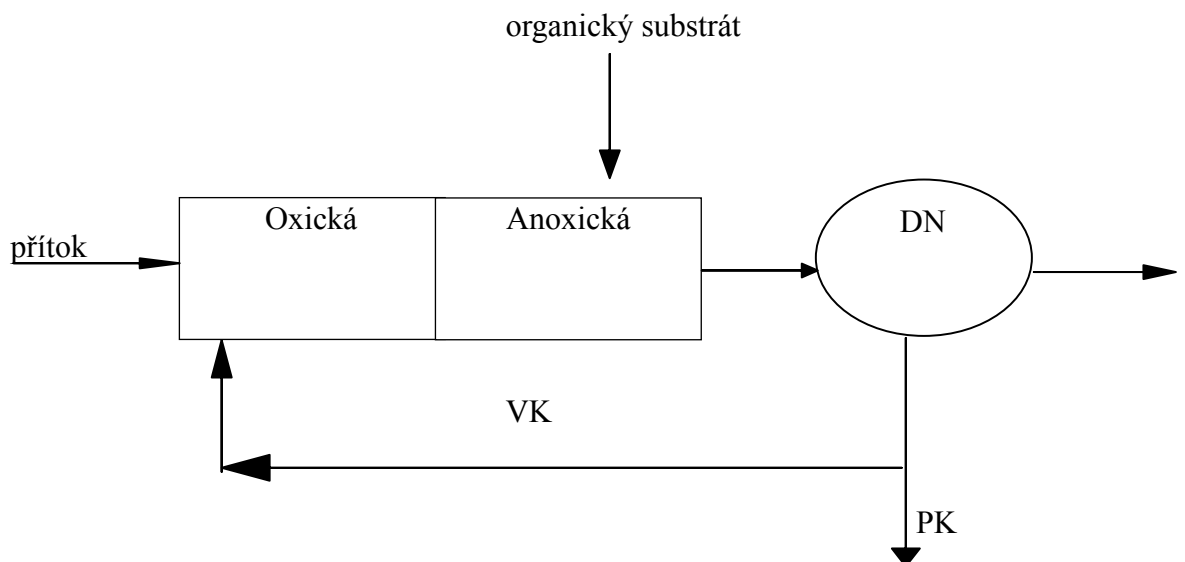
V jednokalovém systému je objem aktivačních nádrží za účelem optimálního průběhu nitrifikace a denitrifikace rozdělen přepážkami na jednotlivé zóny. Nitrifikace probíhá v oxických (provzdušňovaných zónách) a denitrifikace v anoxických zónách, které nejsou řízeně provzdušňovány. Koncentrace kyslíku je v nich prakticky nulová, panují v nich anoxické podmínky a je v nich třeba udržovat dostatečnou koncentraci organických látek, nezbytných pro denitrifikační organismy. Vzhledem k vysoké specifické spotřebě kyslíku na oxidaci

amoniaku je nutno zajistit v oxických zónách aktivačních nádrží potřebnou dodávku kyslíku, aby nedocházelo k limitaci nitrifikačních bakterií nedostatkem rozpuštěného O<sub>2</sub> (minimální koncentrace 1-2 mg/l). V anoxických zónách je třeba zajistit homogenitu aktivační směsi mechanickým mícháním (Švehla, Tlustoš, Balík, 2007).

Ve srovnání se systémy bez odstraňování dusíku je nutno provozovat aktivaci s nitrifikací při vyšších dobách zdržení biomasy (stáří aktivovaného kalu), což je významné zejména při nižších provozních teplotách. Systém musí být navržený a provozovaný tak, aby stáří kalu bylo vyšší než 5 dní (čím vyšší, tím lépe), neboť tento parametr má zásadní význam pro průběh procesu nitrifikace (viz kap. 2.3.2.1) (Švehla, Tlustoš, Balík, 2007).

### Aktivační systém N-D

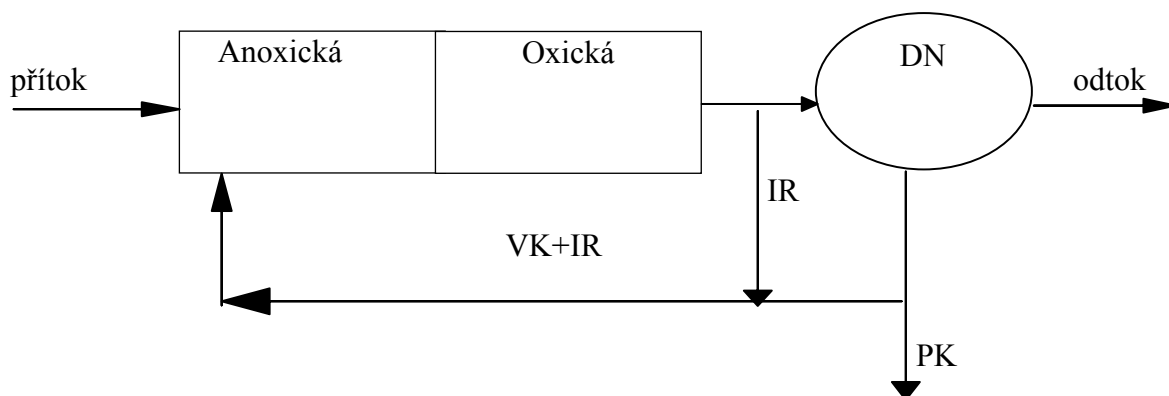
Logickou úvahou bychom dospěli k předpokladu, že anoxická denitrifikační zóna bude dle schématu uvedeného na obrázku 1 následovat za oxickou (nitrifikační) zónou tak, aby dusičnany vzniklé v oxické zóně mohly být následně denitrifikovány v anoxické. Toto uspořádání však v sobě skrývá řadu nevýhod. V oxické zóně jsou aerobními organotrofními organismy odstraněny organické látky, tím do anoxické zóny nepřichází dostatečné množství organických látek potřebných pro denitrifikační organismy. Z tohoto důvodu by se tedy musel do anoxické zóny přidávat externí organický substrát (Švehla, Tlustoš, Balík, 2007).



Obrázek 1: Uspořádání aktivačního systému s oxickou a následující anoxickou zónou  
DN-dosazovací nádrž, PK-přebytečný kal, VK-vratný kal

### Aktivační systémy s předřazenou denitrifikací (Ludzack – Ettingerův proces)

Mnohem výhodnější je řadit anoxickou denitrifikační zónu před oxickou nitrifikační zónu. Vzhledem k tomu, že se však dusíkaté znečištění v odpadní vodě vyskytuje především ve formě N-amon, nebylo by v takovém uspořádání „co denitrifikovat“. Proto je zapotřebí vracet do denitrifikační zóny dusičnany vzniklé v oxické zóně. V nejjednodušším případě jsou dusičnany recirkulovány z oxické zóny do anoxické v proudu vratného kalu vráceného z dosazovací nádrže do aktivační nádrže. Tato varianta však není příliš účinná, neboť průtok vratného kalu není ve srovnání s průtokem čištěné vody velký. Proto bývá zpravidla provozována tzv. vnitřní (interní) recirkulace, která zajišťuje podstatně intenzivnější recirkulaci aktivační směsi z oxické zóny do anoxické. Tento proces byl poprvé navržen Lutzakem – Ettingerem. Tento vylepšený systém je znázorněn na obrázku 2 (Hlavínek, Novotný, 1996; Švehla, Tlustoš, Balík, 2007).



Obrázek 2 : Předřazená denitrifikace s vnitřní recirkulací (Ludzack – Ettingerův proces)

DN – dosazovací nádrž, PK – přebytečný kal, IR – recirkulace odtoku z oxického stupně zpět do anoxického (vnitřní recirkulace), VK – vratný kal

Uspořádání aktivační nádrže D – N (denitrifikace – nitrifikace) vykazuje některé charakteristické nedostatky (Hlavínek, Novotný, 1996; Švehla, Tlustoš, Balík, 2007):

- vysoká hodnota interního recyklu (vnitřní recirkulace IR), s tím je spojena zvýšená spotřeba energie na čerpání
- v případě, že zanedbáme denitrifikaci probíhající v dosazovací nádrži, je koncentrace dusičnanového dusíku v odtoku ze systému stejná jako ve vnitřním recyklu, a tedy mnohdy nepřijatelně a zbytečně vysoká

K odstranění problémů spojených s vysokými hodnotami IR se místo jednoduché sekvence D – N používají systémy s opakovaným zařazením anoxických a oxických zón (Hlavínek, Novotný, 1996; Švehla, Tlustoš, Balík, 2007).

### **Systémy se simultánní nitrifikací a denitrifikací**

V praxi se pod pojmem simultánní nitrifikace a denitrifikace rozumí takové uspořádání aktivační nádrže, které cíleně umožňuje vznik anoxických prostorů v provzdušňované nádrži. Obvykle jde o oběhové nebo koridorové nádrže, které jsou provzdušňovány povrchovými aerátory, jejichž výkon nestačí na provzdušnění celé nádrže. V dnešní době se již používají i aerátory pneumatické. Anoxické prostory se vytvářejí samovolně v těch místech nádrže, kde sice trvá míchací účinek aerátoru, ale rozpuštěný kyslík je v důsledku respirační aktivity mikroorganismů vyčerpán (Hlavínek, Novotný, 1996; Švehla, Tlustoš, Balík, 2007).

### **B) Dvoukalový systém**

Dvoukalový systém je v podstatě složen ze dvou na sobě nezávislých za sebou zařazených aktivačních systémů, přičemž každý z nich se skládá z aktivační a dosazovací nádrže. Jeden z těchto systémů pracuje v oxických podmínkách a probíhá v něm nitrifikace, druhý v podmínkách anoxických a zabezpečuje denitrifikaci, je možné i opačné uspořádání denitrifikace - nitrifikace (Švehla, Tlustoš, Balík, 2007). Vzhledem k vysokým investičním nákladům, energetické náročnosti a nákladné potřebě dodávání organického substrátu pro denitrifikaci se s dvoukalovým systémem setkáváme jen zřídka (Hlavínek, Novotný, 1996).

Výhodou jednokalového systému jsou především nižší náklady při výstavbě reaktoru a také možnost rozdělit pracovní cyklus do jednotlivých fází, přičemž délku oxické fáze je možno regulovat dle průběhu procesu. Nevýhodou této konfigurace je to, že je v jednom

reaktoru zapotřebí udržovat zároveň nitrifikační a denitrifikační mikroorganismy, přičemž podmínky pro růst se u těchto dvou skupin výrazně liší (Jeniček et al., 2001; Švehla et al., 2007).

Výhodou dvoukalového systému je fakt, že v jednotlivých reaktorech je možno stabilně udržovat parametry vhodné pro činnost obou skupin mikroorganismů. Vyřeší se tak problém naprosto odlišných nároků nitrifikačních a denitrifikačních mikroorganismů na podmínky v biologickém reaktoru. Nevýhodou dvoukalového systému jsou především vyšší náklady při výstavbě reaktorů a nutnost řízení dvou nezávislých biologických systémů (Švehla et al., 2007).

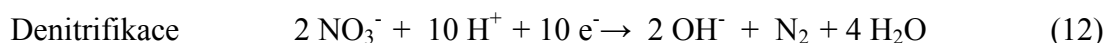
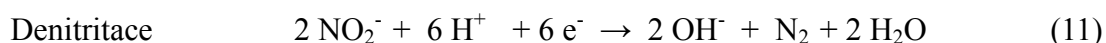
### **2.3.3 Netradiční biologické postupy odstraňování dusíku z odpadních vod s vysokou koncentrací N-amon**

Existuje několik postupů vedoucích k významnému snížení koncentrace N-amon v odpadní vodě a ve vodách s podobným složením. Z ekonomického hlediska se jeví jako nejvýhodnější biochemické procesy. Velice nízký poměr mezi koncentrací rozpuštěných organických látek a koncentrací amoniakálního dusíku ve zpracovávané vodě však podstatně komplikuje možnost použití klasického postupu nitrifikace/denitrifikace, neboť složení těchto vod neumožňuje vzhledem k nízké koncentraci organických látek dostatečně účinnou denitrifikaci. Vysoké koncentrace amoniakálního dusíku, vysoká hodnota pH, velké zatížení biologického reaktoru dusíkem a další faktory navíc často vedou k akumulaci dusitanů během nitrifikace a případně i ke zpomalení či zastavení celého procesu. Z těchto důvodů je v poslední době velký zájem o biologické metody, při kterých je dusík odstraňován “přes dusitany“ při podstatně menších požadavcích na substrát. Jako velice perspektivní metoda pro odstraňování dusíku z kalové vody a jiných odpadních vod podobného složení se proto jeví postup nitritace/denitritace (Švehla et al., 2007).

### 2.3.3.1 Metoda nitritace / denitritace

Stále častěji se při zpracování odpadních vod charakteristických vysokou koncentrací amoniakálního dusíku objevuje snaha cíleně potlačit druhý stupeň nitrifikace – nitrataci a využít zkrácený postup nitritace / denitritace (Abeling, Seyfried, 1992).

Princip procesu nitritace / denitritace spočívá v tom, že první oxidační stupeň je řízen tak, aby jeho produktem byly pouze dusitany, aniž by docházelo k jejich další oxidaci na dusičnany. Druhý stupeň pak zabezpečuje redukci dusitanového dusíku na elementární. Výhody tohoto procesu jsou zřejmé, porovnáme-li stechiometrické rovnice popisující procesy nitritace / denitritace a nitrifikace / denitrifikace (rovnice 9 – 12) (Švehla, 2004).



Z uvedených rovnic vyplývá, že při ideálně provozovaném procesu nitritace / denitritace je možno ušetřit 25 % potřebného množství kyslíku. Mnohem důležitější je úspora 40 % organického substrátu. Tento fakt je významný právě při čištění odpadních vod s nízkým koncentračním poměrem CHSK/N, při jejichž zpracování tradičním postupem nitrifikace/denitrifikace je organický substrát deficitní (Abeling, Seyfried, 1992; Švehla, Tlustoš, Balík, 2007).

### 2.3.3.2 Technologické varianty zpracování odpadní vody využívající procesy nitritace / denitritace

Existuje celá řada technologických variant využívajících postupu nitritace / denitritace, studovaných v laboratorních podmínkách, ale i v praxi na ČOV, přičemž má každá z nich své specifické výhody i nevýhody.



## **Proces nitritace / denitritace probíhající v jednokalovém systému**

Nitritaci odpadní vody lze provádět ve stejné nádrži, ve které probíhá její denitritace, tedy v jednokalovém systému. V tomto případě je vhodné odpadní vodu do biologického reaktoru dávkovat semikontinuálně, přičemž nejprve dochází k tvorbě dusitanů v oxických podmínkách a následně je systém převeden do anoxických podmínek, při kterých dochází k denitritaci. Vzhledem k nízkému poměru CHSK/N v odpadní vodě je zpravidla zapotřebí dodávat pro denitritaci externí substrát (Švehla et al., 2007).

Výhody a nevýhody provozování nitritace a denitritace v jednom reaktoru jsou shrnuty v kapitole 2.3.2.3.

### **SHARON proces**

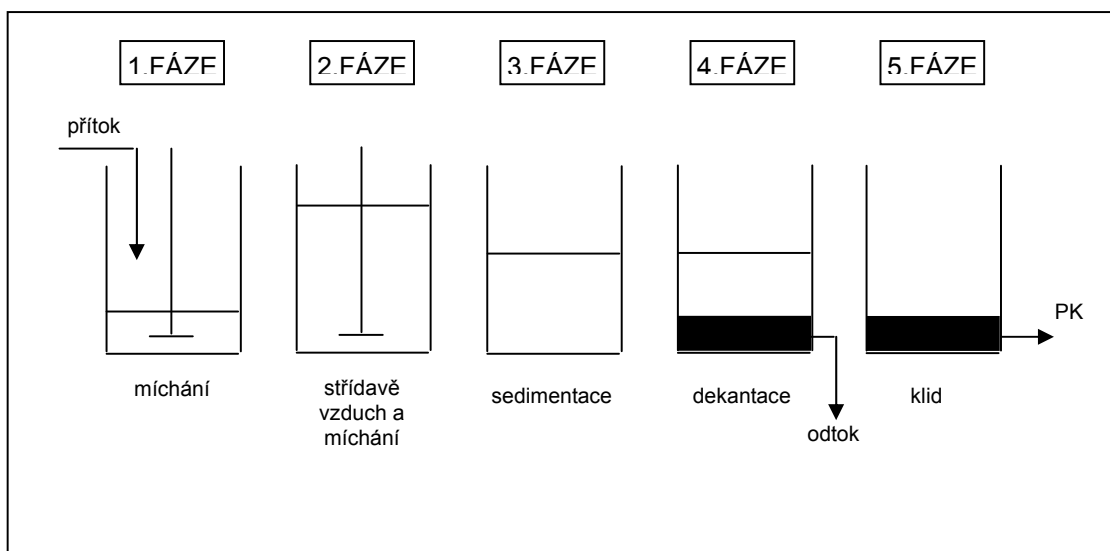
SHARON proces (Single reactor High Actively ammonia Removal Over Nitrite) probíhá obvykle v jednom reaktoru na principu postupu nitritace / denitritace. Proces probíhá při teplotě 30 – 40 °C. Jako externí substrát pro denitritaci slouží methanol (Hellings et al., 1998 ; Vandaele et al., 2000).

K udržení této teploty z velké části přispívá to, že se během procesu uvolňuje teplo. Poměrně vysoká teplota podporuje rychlost procesu (van Loosdrecht, Salem, 2005).

Doba zdržení aktivovaného kalu v tomto systému je totožná s hydraulickou dobou zdržení vstupní vody, reaktor pracuje na principu chemostatu. Jako substrát pro denitritaci je při provozování nitritace a denitritace v jednom reaktoru problematické využití „alternativního zdroje“, například primárního kalu, neboť v systému s jedním reaktorem při dávkování takového zdroje organického substrátu dochází k přísunu inertního materiálu, což snižuje zastoupení nitritačních organismů v biomase aktivovaného kalu. Z tohoto důvodu slouží jako substrát pro denitritaci methanol (Švehla et al., 2007).

## SBR systém

V SBR (Sequencing Batch Reactor) systému jsou od sebe anoxické a oxické podmínky odděleny v čase jako anoxické a oxické fáze pracovního cyklu (Hlavínek, Novotný 1996). Jednotlivé základní fáze procesu jsou znázorněny na obrázku č. 3.



Obrázek 3: Aktivace typu SBR (Hlavínek, Novotný, 1996)

Na počátku aerační periody zůstávají v reaktoru anoxické podmínky, přestože je do systému již dodáván vzduch a po určitou dobu, než dojde k dostatečnému nárůstu koncentrace rozpuštěného kyslíku, ještě probíhá denitrifikace. Denitrifikační aktivita není úplně potlačena a v systému proto probíhá simultánní nitrifikace a denitrifikace. Takovéto uspořádání procesu má výhodu v tom, že využívá lagové fáze procesu nitratace během přechodu systému z anoxických podmínek do oxických podmínek. Díky ní je možno dosáhnout akumulace dusitanů v systému (Švehla, 2004).

Možnost využití SBR systému a SBRR (SBR s využitím biofilmu) systému testovali Vandaele et al. (2000). Jejich zkušební provoz se skládal ze dvou reaktorů o objemu 25 m<sup>3</sup>, jeden reaktor pracoval v režimu SBR, druhý v režimu biofilmového reaktoru. Reaktory byly vybaveny aerátory, pH metry a byly inokulovány nitrifikujícím aktivovaným kalem. Zdrojem substrátu pro denitrifikaci byl acetát (20%). Doba trvání aerace závisela na hodnotě pH v reaktoru, pokud pH kleslo na minimum (hodnota 6,8), byla aerace zastavena, následovalo

dávkování acetátu (zdroj organického uhlíku pro denitrifikační organismy) a tím zahájení denitrifikace. Během denitrifikace stoupla hodnota pH na 7,2, poté byla zahájena nitrifikace. V tomto zkušebním provozu bylo dosaženo až 95 % účinnosti odstranění N-amon.

### **Proces nitritace / denitritace probíhající v dvoukalovém systému**

Proces nitritace může být prostorově oddělen od denitritace. V tomto případě probíhá nitritace v provzdušňovaném reaktoru, za kterým následuje sanostatný anoxický reaktor, ve kterém dochází k denitritaci. Denitritační reaktor lze také předřadit před nitritační reaktor (Švehla et al., 2007).

Výhody a nevýhody provozování nitritace a denitritace v dvoukalovém systému jsou shrnuty v kapitole 2.3.2.3.

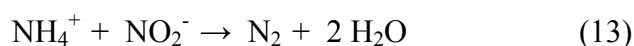
Vandaele et al. (2000) popisují na zkušebním provozu SHARON procesu čištění odpadní vody probíhající ve dvou oddělených reaktorech. Ačkoliv SHARON proces v praxi probíhá obvykle v jednom reaktoru, z důvodu snažšího automatického řízení procesu byl provozován ve dvou oddělených reaktorech. První reaktor sloužil jako predenitrifikační, ve druhém probíhala nitrifikace. Provoz systému byl rozdělen do tří fází : zapracování, nitrifikace na dusitany, nitrifikace / denitrifikace přes dusitany.

### **2.3.3.3 Deamonifikace**

V roce 1990 bylo zaznamenáno mizení amoniaku z denitrifikačního fluidního lože reaktoru (Helmer, 2001).

Cema et al. (2006) podobný proces popisují a nazývají ho termínem anoxická oxidace amoniaku (ANAMMOX). Tento proces je označován v literatuře různými autory různě: aerobní deamonifikace, anaerobní oxidace amoniaku, autotrofní denitrifikace, deamonifikace atd.

Principem procesu deamonifikace je biochemická oxidačně – redukční reakce amonného a dusitanového iontu, při níž vzniká elementární dusík (Švehla, Tlustoš, Balík, 2007). Dle zjednodušeného zápisu:



Helmer et al. (2001) uvádějí, že přes metabolické reakce chemolitotrofních mikroorganismů dochází k přeměně amoniakálního a dusitanového dusíku až na elementární dusík. Dusičnanový dusík je však během tohoto procesu odstraňován pouze v omezené míře.

Anaerobní oxidace amoniaku (ANAMMOX – ANaerobic AMMonia OXidation) je plně autotrofní postup odstraňování dusíku, dusík je odstraňován jen činností chemolitotrofních mikroorganismů. Amoniak je v tomto procesu využíván jako donor elektronů, díky tomu není zapotřebí dodávat do systému deficitní organický substrát (van Loosdrecht, Salem, 2005).

Organismy deamonifikačního procesu jsou velice citlivé na podmínky panující v biologickém reaktoru (hodnota pH, teplota, koncentrace dusitanů atd.), což poněkud komplikuje praktické využití tohoto postupu. Navíc tyto organismy nejsou významným způsobem zastoupeny v běžných směsných kulturách používaných k aerobnímu nebo anaerobnímu čištění odpadních vod (Švehla, Tlustoš, Balík, 2007).

Helmer et al. (2001), Cema et al. (2006) zjistili, že v případě limitované koncentrace rozpuštěného kyslíku v odpadní vodě mohou být za proces deamonifikace zodpovědné aerobní bakterie rodu *Nitrosomonas*. Anaerobní bakterie rodu *Planctomycetales*, které mají mnohonásobně vyšší aktivitu pak provádí ANAMMOX proces (van Dongen et al., 2001).

### 3 Experimentální část

#### 3.1 Analytická stanovení

Zpracovávaná kalová voda z ÚČOV v Praze byla před rozbory odstředěna na odstředivce Hetlich – Rotina 420 po dobu 12 minut při 9 500 otáčkách. Pro jednotlivá stanovení byla odstředěná kalová voda ředěna na odpovídající poměr.

U vstupní kalové vody se stanovovala CHSK, N-amon a průtok. Tyto naměřené hodnoty byly vždy upravovány koeficientem, který zohledňuje odpařování z reaktoru.

Na výstupu z reaktoru se stanovovala CHSK, N-amon, N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dále byla

měřena teplota a pH v reaktoru. Přímo v reaktoru se pak v určených časových intervalech měřily hodnoty pH a koncentrace rozpuštěného kyslíku. Zaznamenávala se i teplota vzduchu v laboratoři.

Zhruba 1x za 14 dní byly prováděny rozborů surové kalové vody, u které se stanovoval N celk., P celk., N-amon, pH, KNK, CHSK a sušina (VL, VL org., VL anorg., RL, RL org., NL, NL org., RAS). Rozborů surové kalové vody prováděla Bc. Dagmar Endrlová.

### **3.1.1 Stanovení veškerých, rozpuštěných a nerozpuštěných látek, stanovení ztráty žiháním**

Složky vody, přítomné ve vzorku, můžeme z fyzikálního hlediska rozdělit na látky rozpuštěné a nerozpuštěné. Součtem těchto základních dvou skupin jsou látky veškeré. Jejich stanovení patří mezi základní ukazatele chemických vlastností vody ve všech druzích vod.

V případě odpadních vod patří stanovení obsahu rozpuštěných a nerozpuštěných látek mezi základní ukazatele chemického složení vod. Ke stanovení veškerých, rozpuštěných a nerozpuštěných látek se používá gravimetrické uzanční skupinové stanovení (Horáková et al., 2003).

#### **3.1.1.1 Věškeré látky (VL)**

Vhodné množství důkladně homogenizovaného nefiltrovaného vzorku se odpaří ve vodní lázni a vysuší se v sušárně při 105 °C do konstantní hmotnosti a následně se zváží (Horáková et al., 2003).

#### **3.1.1.2 Rozpuštěné látky (RL)**

Z vhodného množství homogenizovaného vzorku před analýzou odstraníme nerozpuštěné látky, to provedeme tak, že před stanovením vzorek odstředíme (9500 otáček – 12 minut). Odstředěný vzorek se odpaří na vodní lázni a vysuší se v sušárně při 105 °C do konstantní hmotnosti a následně se zváží (Horáková et al., 2003).

### **3.1.1.3 Nerozpuštěné látky (NL)**

Koncentrace nerozpuštěných látek je dána rozdílem koncentrací látek veškerých a rozpuštěných (Horáková et al., 2003).

### **3.1.1.4 Ztráta žiháním (ZŽ)**

Vysušená zvážená miska byla žihána po dobu jedné hodiny v peci při teplotě 550 °C a poté opět zvážena. Ztráta žiháním byla určena jako rozdíl této hmotnosti po vysušení. Ztráta žiháním homogenizovaného vzorku odpovídá koncentraci veškerých organických látek ( $VL_{org}$ ). Ztráta žiháním odstředěného vzorku pak představuje koncentraci rozpuštěných organických látek ( $RL_{org}$ ). Rozdíl ztrát žihání homogenizovaného a odstředěného vzorku odpovídá koncentraci nerozpuštěných organických látek ( $NL_{org}$ ). Zbytek po žihání odpovídá koncentraci anorganických látek. Zbytek po žihání odstředěného vzorku odpovídá koncentraci rozpuštěných anorganických solí (RAS) (Horáková et al., 2003).

## **3.1.2 Stanovení pH**

Hodnoty pH byly měřeny potenciometricky za využití pH metru pH 340i firmy WTW, sondou SenTix 21. Sonda je uchovávána v nádobce s roztokem KCL, zhruba jednou týdně je dle návodu nutná kalibrace přístroje.

## **3.1.3 Stanovení koncentrace kyslíku**

Hodnoty koncentrace rozpuštěného kyslíku byly měřeny Oximetrem Oxi 340i firmy WTW, s využitím sondy Cellox 325.

### **3.1.4 Stanovení dusičnanového dusíku**

Dusičnanový dusík byl stanovován absorpční spektrofotometrií pomocí reagentu kyvetové sady firmy Hach, spektrofotometr DR/4000 metoda 10020, Chromotropic acid, metoda v rozsahu od 0 do 30,0 mg.l<sup>-1</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N při vlnové délce 410 nm. Do zkumavky předpřipravené na dusičnanový test firmy HACH se odpipetuje 1 ml ředěného vzorku. Tento vzorek je upraven pomocí 0,4 g močoviny (H<sub>2</sub>N-CO-NH<sub>2</sub>), která eliminuje rušivý vliv dusitanů. Zkumavka se uzavře, 10x promíchá, očistí a proměří se ve spektrofotometru jako slepý vzorek. Poté se do zkumavky přidá NitraVer prášek, zkumavka se uzavře, 10x promíchá a nechá se stát 5 minut. Po pěti minutách se změří absorbance vzorku. Přítomnost dusičnanů nám signalizuje žlutá barva.

### **3.1.5 Stanovení dusitanového dusíku**

Dusitanový dusík byl stanovován spektrofotometricky s kyselinou sulfanilovou a N – (1-naftyl) – ethylendiamindihydrochloridem (NED – hydrochloridem) při vlnové délce 540 nm v jednopalcové hranaté kyvetě (Horáková et al., 2003).

Z naředěného vzorku v odměrné baňce o objemu 50 ml se odpipetuje 10 ml vzorku, do baňky se přidá 1 ml vybarvovacího činidla a promíchá se. Obsah odměrné baňky se doplní po rysku destilovanou vodou, promíchá se a nechá se stát minimálně 20 minut. Poté se změří absorbance vzorku proti destilované vodě. Přítomnost dusitanů signalizuje růžové zbarvení.

### **3.1.6 Stanovení amoniakálního dusíku**

Stanovení amoniakálního dusíku bylo prováděno spektrofotometricky při vlnové délce 655 nm dle návodu firmy HACH – metoda 10023 (program 2460). Do kulaté vialky 16 mm předpřipravené na stanovení amoniakálního dusíku firmy HACH se odpipetují 2,0 ml vzorku, do další zkumavky na slepé stanovení se odpipetují 2,0 ml destilované vody. Do zkumavek se přidá Ammonia Salicylate Reagent prášek a Ammonia Cyanurate Reagent prášek. Zkumavky se uzavřou a důkladně promíchají, zelená barva značí přítomnost amoniakálního dusíku. Po 20 minutovém stání zkumavek se ve spektrofotometru změří vialka

s destilovanou vodou, na tu se spektrofotometr vynuluje, pak následuje měření slepého vzorku, který má být v rozmezí 0,200 – 0,300 mg/l N-NH<sub>3</sub>, přístroj se opět vynuluje a poté se měří vzorky.

Od října 2008 byla změna v stanovování N-amon. Do odměrné baňky o objemu 50 ml se odpipetuje 40 ml vzorku, přidají se 4 ml vybarvovacího činidla, směs se promíchá. Potom se přidají 4 ml roztoku dichlorisokyanuratanu a vše se znovu promíchá, poté se obsah odměrné baňky doplní po rysku destilovanou vodou, vše se znovu promíchá a nechá se stát alespoň 60 minut. Poté následuje měření ve spektrofotometru.

### 3.1.7 Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK)

Stanovení CHSK bylo prováděno absorpční spektrofotometrickou modifikovanou dichromanovou semimikrometodou při vlnové délce  $\lambda = 600$  nm v kyvetách firmy Hach. Byly sledovány hodnoty homogenizovaného a odstředěného vzorku, který byl odstředěn 12 minut rychlostí otáček 9 500 za minutu. Do kulaté vialky 16 mm se odpipetuje 2,5 ml vzorku, pístoventilovými dávkovači se přidá nejprve 1,5 ml oxidačního roztoku, následně 3,5 ml katalyzátorového roztoku. Zkumavka se uzavře a směs se důkladně promíchá. Zkumavka se vloží do mineralizačního boxu, kde se zahřívá dvě hodiny při 150 °C. Po vyjmutí zkumavky z boxu a dokonalém vychladnutí se směs opět promíchá a po vynulování pomocí destilované vody se změří absorbance (Horáková et al., 2003).

U naměřené hodnoty CHSK byla výpočtem kompenzována chyba stanovení způsobená oxidací dusitanů. Kvůli eliminaci rušivého vlivu dusitanů byla hodnota CHSK počítána dle vzorce :

$$\text{CHSK} = \text{CHSK}_n - (1,1422 \times \text{N-NO}_2^-)$$

CHSK<sub>n</sub> je hodnota naměřená na spektrofotometru



### 3.2 Výpočty

- Objemová rychlost odstranění N-amon je definována jako hmotnostní množství N-amon odstraněné v 1 m<sup>3</sup> aktivační nádrže za den. Je tedy udávána nejčastěji v jednotkách kg/(m<sup>3</sup>.den). Počítá se dle vzorce:

$$r_v = (\rho_1 - \rho_2) / \Theta$$

- Objemové zatížení (Bv) definujeme jako hmotnostní množství organických látek přivedené do 1 m<sup>3</sup> nádrže za den, v jednotkách kg/(m<sup>3</sup>.den). Počítá se dle vzorce:

$$Bv = Q_1 \cdot \rho_1 / V = \rho_1 / \Theta$$

$\rho_1$  je koncentrace znečišťujících látek v kalové vodě a  $Q_1$  je přítok kalové vody (Chudoba et al., 1991).

- Hydraulická doba zdržení kalové vody ( $\Theta$ ) je uváděna ve dnech (nebo v hodinách). Je definována jako poměr objemu nádrže (reaktoru) V k přítoku kalové vody  $Q_1$ :

$$\Theta = V / Q_1$$

- Účinnost odstranění N-amon (E N-amon) je uváděna v procentech a je definována jako rozdíl N-amon na vstupu a výstupu z reaktoru poměrem k hodnotě N-amon na vstupu do reaktoru.

$$E \text{ N-amon} = [(N\text{-amon vstup} - N\text{-amon výstup}) / N\text{-amon vstup}] \times 100$$

### 3.3 Testovaná kalová voda

Dlouhodobé laboratorní testy byly prováděny s kalovou vodou vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu. Vzorke kalové vody pocházely z ÚČOV v Praze. Charakteristiky testované kalové vody za období leden 2007 až leden 2009 jsou uvedeny v tabulce 2.

**Tabulka 2: Charakteristiky používané kalové vody**

<b>Parametr</b>	<b>Jednotka</b>	<b>Průměr</b>	<b>Max.</b>	<b>Min.</b>
<b>pH</b>	-	8,2	8,5	7,8
<b>KNK<sub>4,5</sub></b>	mmol/l	93,8	123,3	79
<b>KNK<sub>6,5</sub></b>	mmol/l	85,8	112,8	55,2
<b>CHSK<sub>h</sub></b>	mg/l	1656,7	2531,5	797
<b>CHSK<sub>f</sub></b>	mg/l	1265,8	2643	563,6
<b>N-amon</b>	mg/l	1146,1	1476	739
<b>P-celk.</b>	mg/l	76,1	141	39
<b>VL</b>	g/l	2,34	5,08	1,28
<b>VL org.</b>	g/l	1,24	2,27	0,66
<b>VL anorg.</b>	g/l	1,1	2,81	0,47
<b>RL</b>	g/l	1,92	3,88	1,25
<b>RL org.</b>	g/l	0,91	1,72	0,54
<b>NL</b>	g/l	0,42	2,02	0,02
<b>NL org.</b>	g/l	0,33	1,04	0,01
<b>RAS</b>	g/l	1	2,16	0,55

### 3.4 Laboratorní model

V současné době probíhají testy, které byly zahájeny v květnu roku 2007. Popis pracovního modelu z období květen 2007 – duben 2008 je uveden níže.

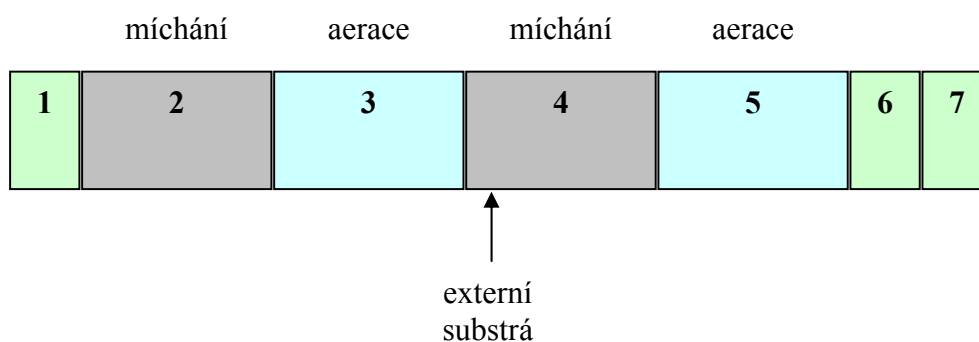
Laboratorní testy, které probíhaly v rámci této diplomové práce byly zahájeny v dubnu roku 2008. Laboratorní model o pracovním objemu 1,5 l pracuje v režimu semikontinuálního průtoku na principu SBR a zpracovává kalovou vodu vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu na ÚČOV v Praze. Přísun kalové vody a externího substrátu do reaktoru je zajišťován peristaltickými čerpadly. Jako zdroj externího substrátu je použit 20 %-ní roztok ethanolu. Vzduchovacím motorkem intenzivní hrubobublinnou aerací je zajištěna dodávka kyslíku v nitrifikační fázi.



Obrázek 4: Fotografie laboratorního modelu

- 1 reaktor
- 2 peristaltická čerpadla
- 3 zásobník vstupní kalové vody
- 4 zásobník na externí substrát
- 5 digitální časové spínače
- 6 aerační motorky

Při zahájení testů v květnu roku 2007 model zpracovával kapalnou fázi po anaerobním rozkladu materiálu ze zemědělské plynové stanice, od ledna 2008 byl model živěn kalovou vodou po anaerobní stabilizaci kalu z ÚČOV v Praze. Model pracoval v průběhu dne ve čtyřech shodných po sobě navazujících cyklech, přičemž každý tento cyklus trval šest hodin. Průběh pracovního cyklu byl složen ze dvou denitritačních fází, ze dvou nitritačních fází, jedné fáze sedimentace a fáze přečerpávání. Jednotlivé fáze tohoto cyklu jsou znázorněny na obrázku 5 (Petr, 2008).

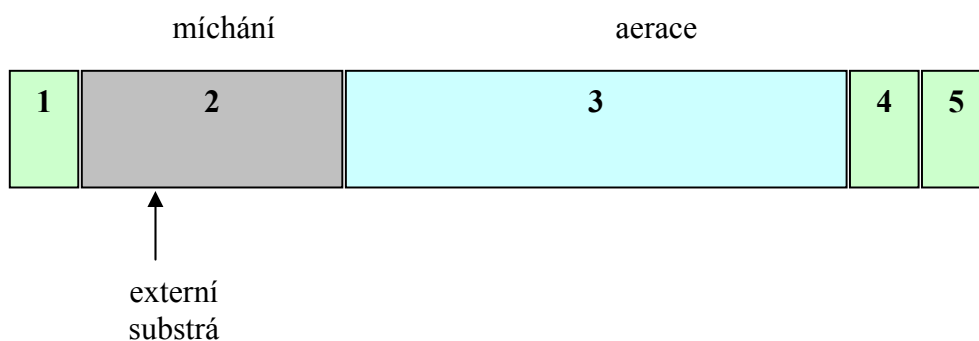


Obrázek 5: Pracovní cyklus modelu (květen 2007 - duben 2008)

- 1 čerpání přítoku (čas trvání 10 minut)
- 2 denitritace s využitím organického substrátu obsaženého v čištěné vodě (čas trvání 80 minut)
- 3 nitritace (čas trvání 90 minut)
- 4 denitritace s využitím externího substrátu (čas trvání 90 minut)
- 5 nitritace (čas trvání 60 minut)
- 6 sedimentace aktivovaného kalu (čas trvání 20 minut)
- 7 čerpání odtoku (čas trvání 10 minut)

V tomto uspořádání pracovního cyklu zůstávala při denitritačních fázích stále poměrně vysoká koncentrace rozpuštěného kyslíku v reaktoru a systém vykazoval určitou nestabilitu. Z důvodu obsahu rozpuštěného kyslíku v denitritační fázi a nízkému obsahu organických látek v kalové vodě z ÚČOV oproti obsahu organických látek v kapalně fázi po anaerobním rozkladu materiálu ze zemědělské bioplynové stanice byl od 9.4.08 pracovní cyklus reaktoru změněn. Ze dvou denitritačních a dvou nitritačních fází byl model změněn na cyklus, který měl jednu denitritační a jednu nitritační fázi.

V průběhu dne pracuje reaktor ve čtyřech shodných po sobě navazujících cyklech. Délka každého jednoho cyklu je šest hodin. Pracovní cyklus má jednu denitritační fázi, jednu nitritační fázi, fázi sedimentace a fázi přečerpávání. Dvacet minut po zahájení denitritačního cyklu je do modelu peristaltickým čerpadlem dávkován 20 %-ní roztok ethanolu. K načerpání přítoku a odčerpání odtoku byla opět použita peristaltická čerpadla. Na obrázku 6 jsou znázorněny jednotlivé fáze šestihodinového cyklu a popis doby trvání těchto fází.



Obrázek 6: Pracovní cyklus modelu (duben 2008 – březen 2009)

- 1 čerpání přítoku (čas trvání 10 minut)
- 2 denitritace s využitím externího substrátu (čas trvání 110 minut)
- 3 nitritace (čas trvání 210 minut)
- 4 sedimentace aktivovaného kalu (čas trvání 20 minut)
- 5 čerpání odtoku (čas trvání 10 minut)

### 3.5 Výsledky a jejich diskuze

Cílem laboratorních testů na modelu pracujícím při zařazení jedné denitrifikační a jedné nitrifikační fáze bylo posoudit možnost biologického čištění odpadních vod s vysokým obsahem amoniakálního dusíku s dosažením co nejvyšší účinnosti odstranění dusíku a udržení stabilního průběhu procesu po co nejdelší dobu.

#### 3.5.1 Provoz reaktoru v celém období měření

Během testů, které probíhaly v období téměř jednoho roku (od 9.4.2008 do 13.3.2009) byl provoz reaktoru poměrně stabilní a nedocházelo k významným výkyvům v naměřených hodnotách.

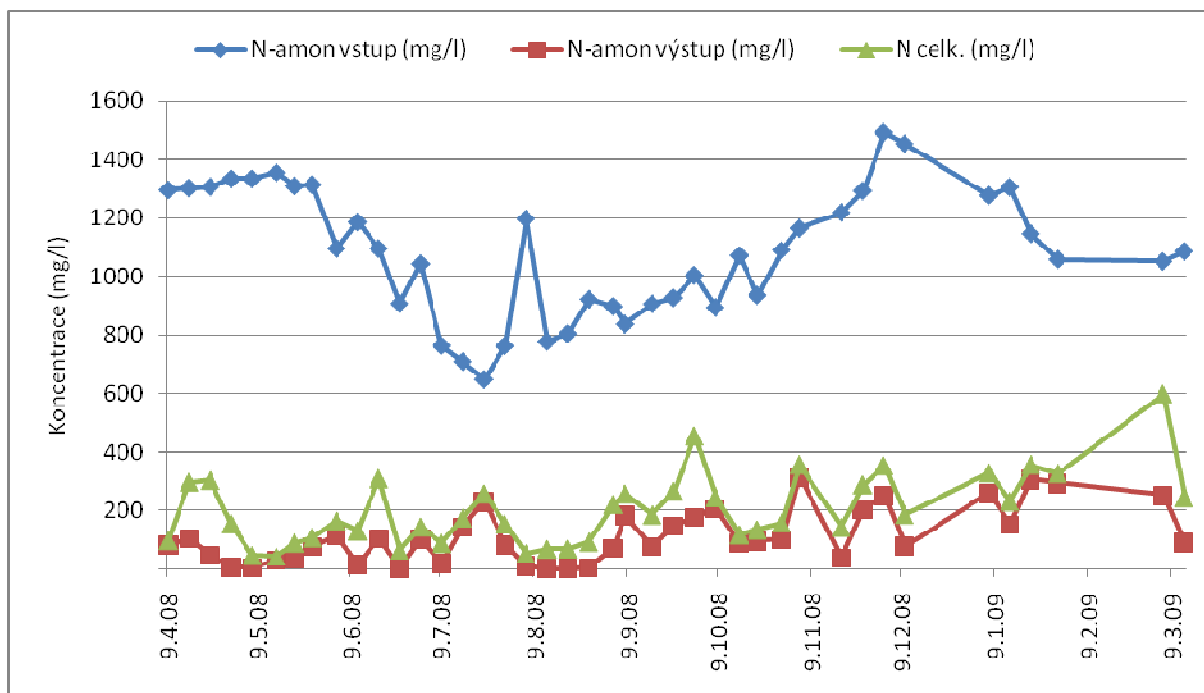
Od 15.9.2008 byl zabudován stabilní odtah přebytečného kalu, který byl nastaven na cca 75 ml/den (odtažena 1/20 kalu). Tímto bylo stáří kalu v reaktoru udržováno stabilně na 20 dnech. Do 15.9. bylo stáří kalu přibližně 20 dnů občasným odtahem aktivovaného kalu. Teplota kalové vody v reaktoru se pohybovala v rozmezí 20 – 24 °C, v závislosti na teplotě v laboratoři. Hodnota pH kalové vody v reaktoru se pohybovala v rozmezí 7,0 – 8,9. Hodnoty pH a hodnoty koncentrace rozpuštěného kyslíku v reaktoru se pohybovaly v závislosti na aktuální fázi pracovního cyklu, jak je znázorněno v tabulce 3, kde jsou uvedeny hodnoty na začátku denitrifikační (D1 zač.), konci denitrifikační (D1 kon.) a konci nitrifikační (N1 kon.).

datum	pH			O <sub>2</sub> (mg/l)		
	D1 zač.	D1 kon.	N1 kon.	D1 zač.	D1 kon.	N1 kon.
15.5.08	8,3	8,9	8,1	0,07	0,05	7,52
21.5.08	8,2	8,7	8,2	0,04	0,04	7,76
4.6.08	8,2	8,7	8,1	0,09	0,05	7,38
25.6.08	7,9	8,5	7,2	0,11	0,05	7,38

Tabulka 3: Hodnoty pH a hodnoty koncentrace rozpuštěného kyslíku v reaktoru v různých fázích pracovního cyklu

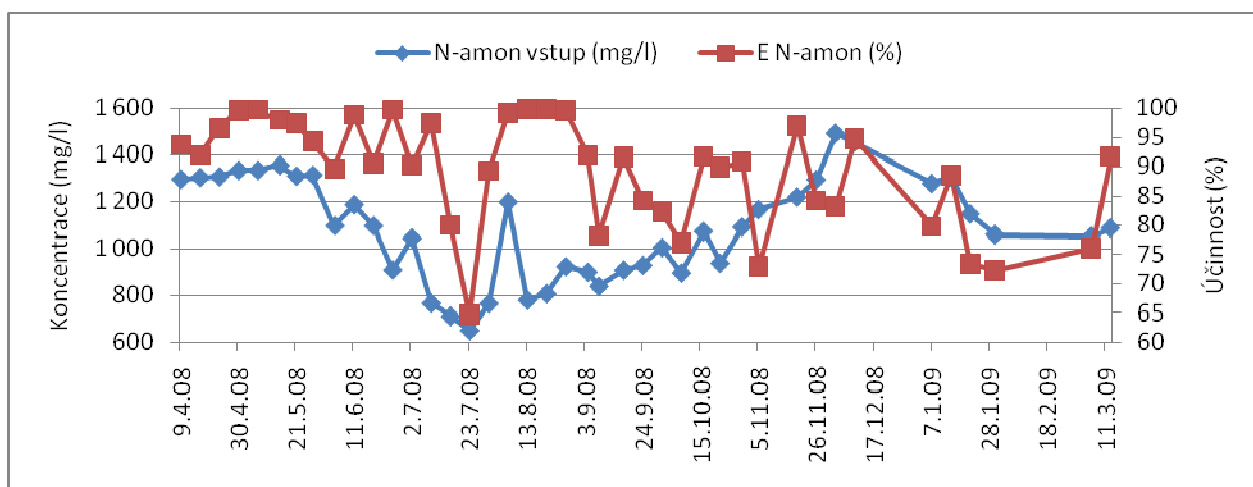
### 3.5.2 Účinnost odstranění dusíku a výkonnost reaktoru

Koncentrace N-amon na vstupu do reaktoru se pohybovala v rozmezí hodnot 649 až 1491 mg/l, na výstupu z reaktoru v rozmezí hodnot 1,4 až 315,9 mg/l. Koncentrace N-amon ve vstupní kalové vodě, v odtoku z reaktoru a celkového dusíku (N celk.) jsou znázorněny v grafu 1.



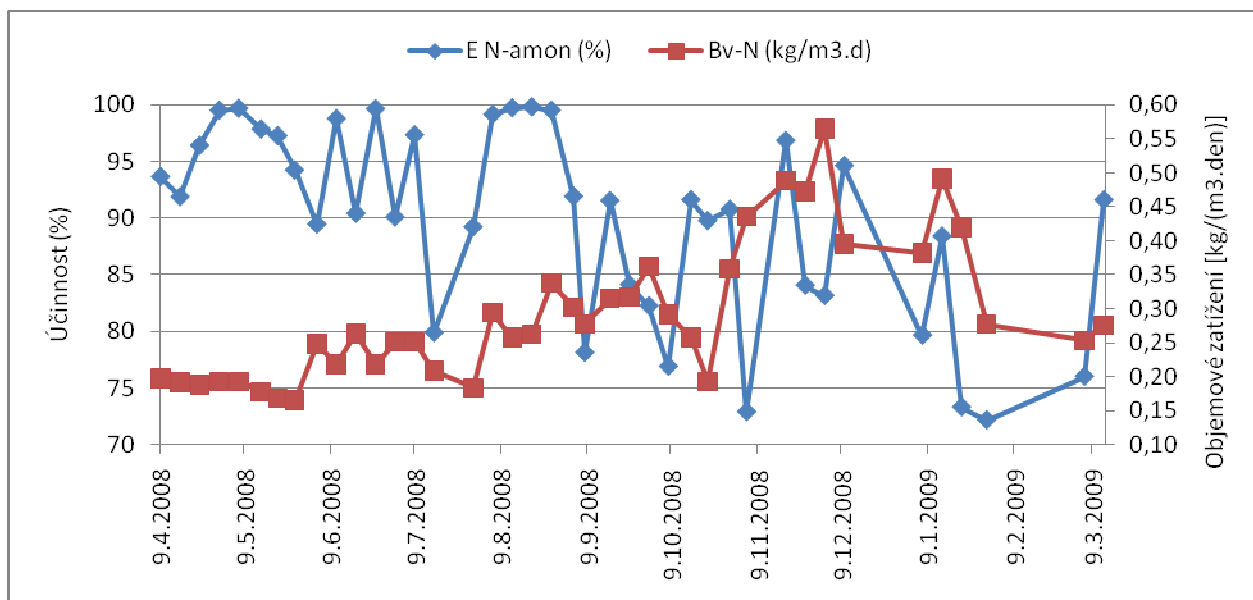
Graf 1: Porovnání koncentrace N-amon ve vstupní kalové vodě, v odtoku z reaktoru a N celk.

Během provozu modelu se účinnost odstranění N-amon pohybovala od 80 % výše, pouze ojediněle účinnost poklesla na nižší hodnoty, minimálně činila 65 % (viz graf 2).



Graf 2: Koncentrace N-amon na vstupu a účinnost odstranění N-amon

Jak je patrné z grafu 3 bylo ve dnech 30.4., 7.5., 25.6. 2008 a v období od 13.8.2009 do 27.8.2009 dosaženo téměř 100 % účinnosti odstranění N-amon při objemovém zatížení dusíkem v rozmezí 0,19 až 0,34 kg/m<sup>3</sup>.d. Přesné hodnoty s koncentracemi N-amon ve vstupní kalové vodě a v odtoku z reaktoru uvádím v tabulce 4.



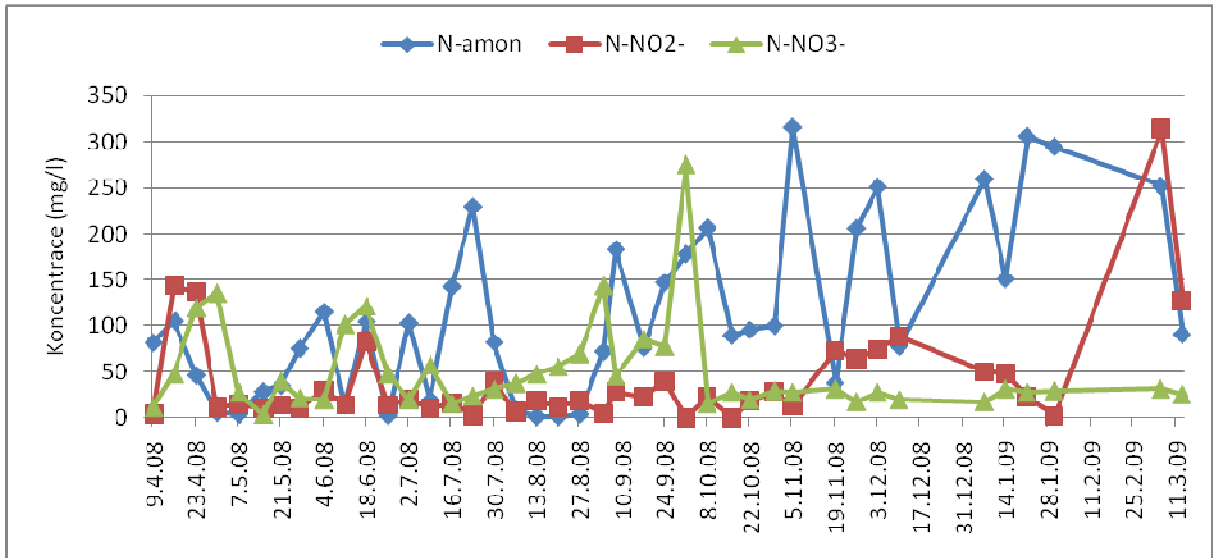
Graf 3: Vývoj hodnot účinnosti odstranění N-amon a objemového zatížení reaktoru v celém období

Datum	N-amon vstup (mg/l)	N-amon odtok (mg/l)	E N-amon (%)	B <sub>v</sub> -N (kg/m <sup>3</sup> .d)
30.4.2008	1 333,3	6,3	99,5	0,192
7.5.2008	1 333,3	4,0	99,7	0,192
25.6.2008	907,8	3,1	99,7	0,218
13.8.2009	778,1	2,0	99,7	0,257
20.8.2009	805,4	1,4	99,8	0,262
27.8.2009	922,3	4,4	99,5	0,337

Tabulka 4: Koncentrace N-amon na vstupu, N-amon na odtoku a objemové zatížení dusíkem v období téměř 100 % účinnosti odstranění N-amon

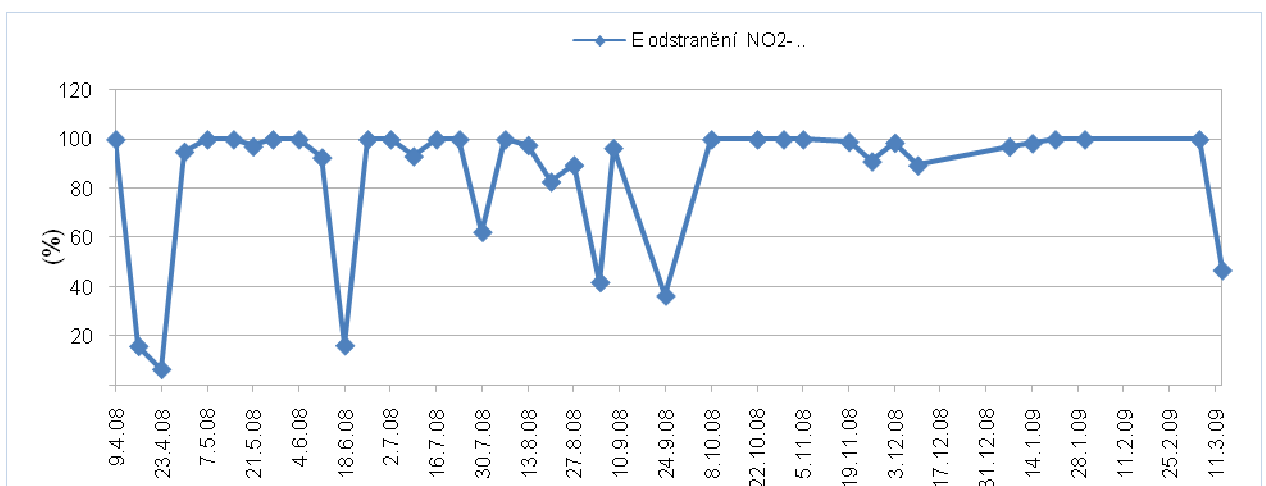


Koncentrace dusitanů na výstupu z reaktoru se pohybovala v rozmezí od 0 – 144 mg/l, koncentrace dusičnanů v rozmezí od 4 – 276 mg/l. Průběh hodnot koncentrací jednotlivých forem dusíku na výstupu z reaktoru v průběhu celého období je znázorněn na grafu 4.



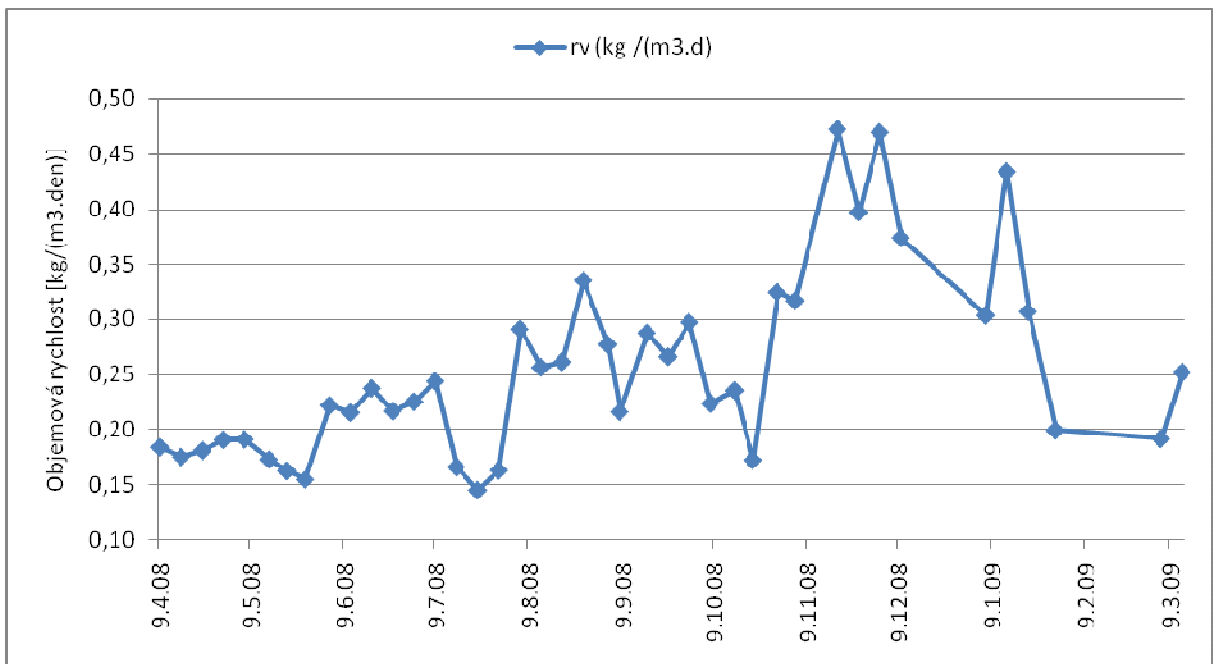
Graf 4: Koncentrace jednotlivých forem dusíku ve výstupu z reaktoru

Při dostatečném množství dodávaného ethanolu probíhal proces denitrace bez významných obtíží, dusitany vznikající během nitrifikační fáze byly odstraněny s účinností 6 - 100%. Účinnost odstranění dusitanů během denitrace je znázorněna v grafu 5.



Graf 5: Účinnost odstranění N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> během denitrace

Provedené testy vedly ke zjištění, že maximální objemová rychlost odstranění N-amon ( $r_v$  N-amon) dosahovala v daných podmínkách při laboratorní teplotě  $0,47 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ . Objemové rychlosti odstranění amoniaku za celé období jsou znázorněny v grafu 6.



Graf 6: Objemové rychlosti odstranění N-amon

Maximální objemová rychlost odstranění N-amon ( $r_v$  N-amon), vypočtená pro oxickou fázi procesu, dosahovala při laboratorní teplotě v reaktoru  $0,81 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , maximální účinnost odstranění N-amon ( $E$  N-amon) byla 99,8 %. Prakticky úplného odstranění N-amon bylo dosaženo při objemovém zatížení dusíkem do cca  $0,56 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ . Maximální dosažené hodnoty důležitých parametrů charakterizujících nitritační kapacitu reaktoru jsou uvedeny v tabulce 5.

$r_v$ N-amon kg/(m <sup>3</sup> .d)	E N-amon (%)	Objemové zatížení dusíkem kg/(m <sup>3</sup> .d)
0,81	99,8	0,56

Tabulka 5: Maximální hodnoty důležitých parametrů charakterizujících nitrificační kapacitu pro reaktor s jednou denitrificační a jednou nitrificační fází

Pro porovnání jsou v tabulce 6 uvedeny hodnoty důležitých parametrů charakterizujících nitrificační kapacitu reaktoru dosažené v pracovním cyklu se dvěma denitrificačními a dvěma nitrificačními fázemi. V tomto reaktoru byla zpracovávána kapalná fáze po anaerobním rozkladu materiálu z bioplynové stanice. Maximální objemová rychlost odstranění N-amon ( $r_v$  N-amon), vypočtená pro oxickou fázi procesu, dosahovala při laboratorní teplotě 1,82 kg/(m<sup>3</sup>.d). Maximální účinnost odstranění N-amon (E N-amon) byla 99,9 %. Prakticky úplného odstranění N-amon bylo dosaženo při objemovém zatížení dusíkem do cca 0,89 kg/(m<sup>3</sup>.d).

$r_v$ N-amon kg/(m <sup>3</sup> .d)	E N-amon (%)	Objemové zatížení dusíkem kg/(m <sup>3</sup> .d)
1,82	99,9	0,89

Tabulka 6: Maximální hodnoty důležitých parametrů charakterizujících nitrificační kapacitu reaktoru se dvěma denitrificačními a dvěma nitrificačními fázemi

Při provozování dvoukalového systému uvádí Švehla et al. (2009) tyto hodnoty důležitých parametrů charakterizujících nitrificační kapacitu pro samostatný oxický reaktor. Maximální objemová rychlost odstranění N-amon ( $r_v$  N-amon) dosahuje až 2,12 kg/(m<sup>3</sup>.d), maximální účinnost odstranění N-amon (E N-amon) v tomto uspořádání je 99,4 %. Odstranění většiny N-amon bylo dosaženo při objemovém zatížení dusíkem do cca 1,65 kg/(m<sup>3</sup>.d). Tyto hodnoty jsou pro přehled uvedeny v tabulce 7.

$r_v$ N-amon kg/(m <sup>3</sup> .d)	E N-amon (%)	Objemové zatížení dusíkem kg/(m <sup>3</sup> .d)
2,12	99,4	1,65

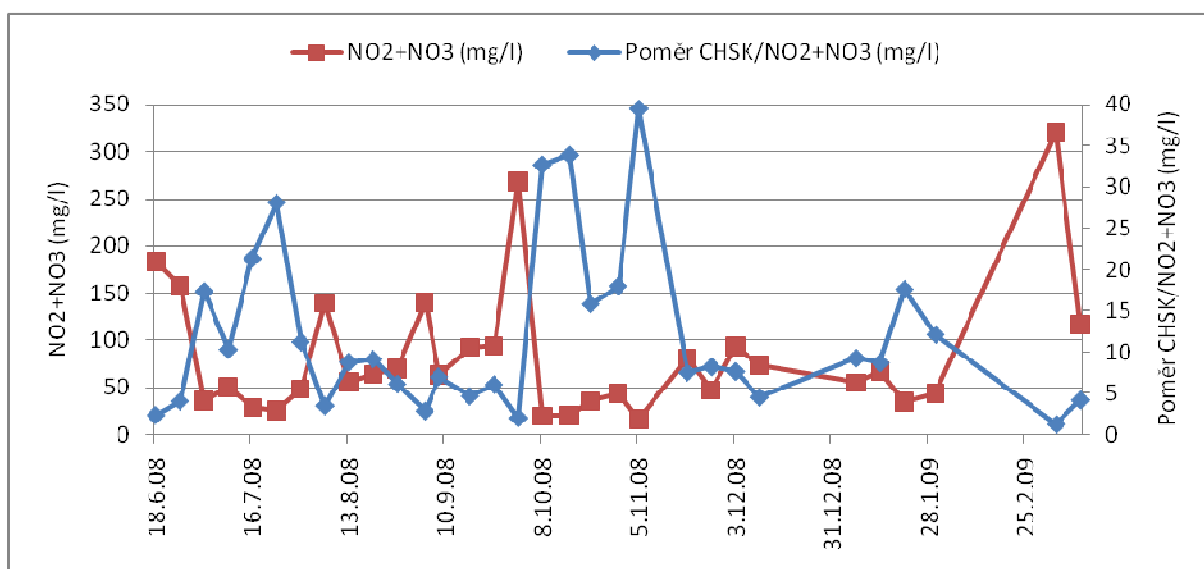
Tabulka 7: Maximální hodnoty důležitých parametrů charakterizujících nitrificační kapacitu pro reaktor pracující v oxických a anoxických fázích (Švehla et al., 2009)

V případě modelu jednokalového systému v semikontinuálním režimu na principu SBR s reaktorem, ve kterém dochází ke střídání anoxických a oxických fází, byla zaznamenána nižší objemová rychlost odstranění N-amon. Významně nižší byly také hodnoty bezpečného objemového zatížení dusíkem.

Vyšší aktivita nitrifikačních organismů u samostatného nitrifikačního reaktoru ve srovnání s denitrifikačně - nitrifikačním reaktorem může být způsobena vyšším zastoupením těchto organismů v biomase aktivovaného kalu, které je dáno nízkou koncentrací organického substrátu v kalové vodě. Určitý inhibiční vliv může mít také ethanol použitý v denitrifikačně-nitrifikačním reaktoru jako zdroj organického uhlíku (Švehla et al.,2009).

### 3.5.3 Vliv koncentračního poměru CHSK/N na průběh denitriface

Účinnost procesu denitriface je závislá na množství a kvalitě dodávaného substrátu. Pro průběh denitriface má zásadní význam poměr CHSK/N. V období chodu reaktoru se hodnoty koncentračního poměru CHSK přidávaného ethanolu ku koncentraci oxidovaných forem dusíku na začátku denitriface pohybovaly v rozmezí 2 až 39 g/g. K účinnému odstranění oxidovaných forem dusíku je zapotřebí dosáhnout hodnoty CHSK/(N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> + N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) v rozmezí 10-12 g/g, což je patrné z grafu 7.



Graf 7: Vliv poměru CHSK/(N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> + N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ve vstupu do reaktoru na odtokovou koncentraci oxidovaných forem

## 4 Závěr

Tato diplomová práce byla zaměřena na čištění odpadních vod s vysokým obsahem amoniakálního dusíku. Specifický charakter kalové vody je vhodný pro použití netradičních biologických metod jako je postup nitritace / denitritace, který se jeví jako velice perspektivní možnost odstraňování amoniakálního dusíku z kalové vody. Odstranění amoniakálního dusíku z kalové vody před jejím vypouštěním do aktivace může vést k významnému snížení zatížení aktivačního systému dusíkem.

V laboratorních podmínkách byl tento postup úspěšně aplikován při čištění kalové vody vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu na ČOV.

Za vhodných podmínek bylo v reaktoru jednokalového systému se semikontinuálním průtokem pracujícím na principu SBR dosaženo účinnosti odstranění amoniakálního dusíku z testované vody převyšující 90 % při objemovém zatížení dusíkem do cca 0,56 kg/(m<sup>3</sup>.d).

Hlavním faktorem ovlivňujícím účinnost procesu denitritace je množství a kvalita dodávaného substrátu. Pro průběh denitritace má zásadní význam poměr CHSK/N. K účinnému odstranění oxidovaných forem dusíku je zapotřebí dosáhnout hodnoty CHSK/(N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> + N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) v rozmezí 10-12 g/g.

V laboratorních podmínkách byl postup nitritace / denitritace úspěšně aplikován pro čištění kalové vody vzniklé při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu na ČOV.

## 5 Použitá literatura

1. **Abeling, U., Seyfried, C. F.** (1992): Anaerobic - aerobic treatment of high strength ammonium wastewater – nitrogen removal via nitrite. *Water Science and Technology* 26 (5-6). s. 1007-1015.
2. **Ambrožová, J.** (2004): *Mikrobiologie v technologii vod*. 1. vyd. Praha: VŠCHT. 244 s. ISBN 80-7080-534-X.
3. **Benáková, A., Hausner, M., Müller, E., Bartáček, J., Wanner, J., Wilderer, P.** (2005): Identifikace nitrifikačních bakterií ve vzorcích aktivovaného kalu metodou FISCH. Sborník mezinárodní konference *Odpadní vody – Wastewater 2005*. Teplice. s. 73-80.
4. **Buday, J.** (2002): Intenzifikácia procesov odstraňovania dusíka z odpadových vod – substrátová produktová inhibícia nitrifikácie. 1.vyd. Bratislava.Výzkumný ústav vodného hospodárstva. 92 s. ISBN 80-89062-06-7.
5. **Cema, G., Szatkowska, B., Plaza, E., Trela, J., Surmacz-Gorska, J.** (2006): Nitrogen removal rates at a technical-scale pilot plant with the one-stage partial nitrification / Anammox process. *Water Science and Technology* 54 (8). s. 209-217. ISSN 0273-1223.
6. **Dohányos, M., Koller, J., Strnadová, N.** (1994): *Čištění odpadních vod*. 1. vyd. Praha: VŠCHT. 177 s. ISBN 80-7080-207-3.
7. **Dohányos, M., Zábranská, J., Jeníček P.** (1996): *Anaerobní technologie v ochraně životního prostředí*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava; Praha: Ministerstvo životního prostředí České republiky: Centrum pro otázky životního prostředí Univerzity Karlovy. 172 s. ISBN 80-85368-90-0.

8. **Dohányos, M. et al.** (1998): Anaerobní čistírenské technologie. 1.vyd. Brno: NOEL 2000 s.r.o. 343 s. ISBN 80-86020-19-3.
9. **Hellinga, C., Schellen, A.A.J.C., Mulder, J.W., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J.** (1998): The SHARON process: an inovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Science and Technology* 37 (9). s. 135-142.
10. **Helmer, C., Tromm, C., Hipen, A., Rosenwinkel K.H., Seyfried, C. F., Kunst, S.** (2001): Single stage biological nitrogen removal by nitrification and anaerobic ammonium oxidation on biofilm systems. *Water Science and Technology* 43. s.311-320.
11. **Hlavínek, P., Mičín, J., Prax, P.** (2003): Stokování a čištění odpadních vod. 1. vyd. Brno: Cerm. 283 s. ISBN 80-86020-01-0.
12. **Hlavínek, P., Novotný, D.** (1996): Intenzifikace čistíren odpadních vod. 1. vyd. Brno: NOEL 2000. 250 s. ISBN 80-86020\_01-0.
13. **Horáková, M. a kolektiv** (2003): Analytika vody. 2.vyd. Praha: VŠCHT. 335 s. ISBN 80-7080-520-X.
14. **Chudoba, J.** (1991): Odpadní vody a jejich čištění. 1.vyd. Praha: KONEKO. 121 s. ISBN 80-85122-09-X.
15. **Chudoba, J., Dohányos, M., Wanner, J.** (1991): Biologické čištění odpadních vod. 1. vyd. Praha: SNTL. 465 s. ISBN 80-03-0061-2.
16. **Jeníček, P., Švehla, P., Vodička, O., Novák, M.** (2001): Nové postupy zpracování kalové vody. Sborník přednášek 4. mezinárodní konference AČE ČR „Odpadní vody-wastewater 2001“. Mladá Boleslav: Asociace čistírenských expertů ČR. s. 203-208. ISBN 80-238-6917-5.
17. **Koller, J.** (1984): Ochrana prostředí v průmyslu I. 1.vyd. Praha: Nakladatelství technické

literatury. 132 s.

18. **Malý, J., Malá, J.** (1996): *Chemie a technologie vody*. 1.vyd. Brno: NOEL 2000 s.r.o. 200 s. ISBN 80-86020-13-4
19. **Petr, T.** (2009): *Zpracování kapalně fáze anaerobně stabilizovaných organických materiálů*. ČZU v Praze. Diplomová práce.
20. **Pitter, P.** (1999): *Hydrochemie*. 3. přeprac. vyd. Praha: VŠCHT. 568 s. ISBN 80-7080-340-1
21. **Švehla, P.** (2004): *Oddělené biologické čištění kalové vody*. Doktorská disertační práce. Praha: VŠCHT. 131 s.
22. **Švehla, P. et al.** (2006): *Biologické čištění kapalně fáze anaerobně stabilizovaných bioodpadů. Odpadové fórum 2006*. 1.vyd. Praha: PetroCHemEng. s.3172-3173. ISBN 80-02-01792-7.
23. **Švehla, P., Jeníček, P., Hanč, A., Habart, J., Endrlová, D.** (2009 – v tisku): *Nitrifikace kalové vody v různých podmínkách*. Plzeň 5.-7.5. 2009. Sborník konference *Odpadní vody – Wastewater 2009*.
24. **Švehla, P., Jeníček, P., Záborská, J., Dohányos, M., Habart, J.** (2007): *Technologické varianty odděleného čištění kalové vody postupem nitritace/denitritace*. *Odpadní vody*. Brno. s. 193-200. ISBN 978-80-239-9618-0.
25. **Švehla, P., Tlustoš, P., Balík, J.** (2007): *Odpadní vody*. 2. přeprac. vyd. Praha: ČZU. 142 s. ISBN 978-80-213-1716-1
26. **Teichgräber, B., Stein, A.** (1994): *Nitrogen elimination from sludge treatment reject water : comparison of the steam : stripping and denitrification processes*. *Wat. Sci Tech.* 30, s.



41-51.

27. **Vandaele, S., Bollen, F., Thoeye, C., Verachtert, H., Impe van, J.F.** (2000): Ammonia removal from centrate of anaerobically digested sludge: State of the art of biological methods. 1<sup>st</sup> World Water Congress of IWA, Conference Pre – print – Book 4. s. 280-287.

28. **van Dongen, U., Jetten, M.S.M., van Loosdrecht, M.C.M.** (2001): The Sharon – Anammox process for treatment of ammonium rich wastewater. *Water Science and Technology* 44(1). s. 153-160. ISSN 0273-1223.

29. **van Loosdrecht, M.C.M., Salem, S.** (2005): Biological treatment of sludge digester liquids. *Proceedings of IWA Specialized Conference „Nutrient management in wastewater treatment and recycle Streams“*, Krakow, Poland, 19-21 September 2005, 13-22.

30. **Zákon č. 254/2001 Sb.** - o vodách ze dne 28.června 2001 o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon).

31. **Nařízení vlády č. 61/2003 Sb.** ze dne 23.1. 2003 o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizačních a o citlivých oblastech.

## **Seznam příloh**

**Příloha č. 1: Hodnoty pH a koncentrace rozpuštěného kyslíku v reaktoru**

datum	pH výstup	Kyslík (mg/l)									
		pH reaktor	pH reaktor	pH reaktor	pH reaktor	pH reaktor	O <sub>2</sub> reaktor	O <sub>2</sub> reaktor	O <sub>2</sub> reaktor	O <sub>2</sub> reaktor	O <sub>2</sub> reaktor
		D1 začátek	D1 konec	N1 konec	substrát před	substrát po	D1 začátek	D1 konec	N1 konec	substrát před	substrát po
9.4.08	8,9	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	0,45	0,02	7,01	0,06	0,03
16.4.08	8,3	8,3	8,5	8,2	8,3	8,4	0,03	0,04	7,32	0,04	0,02
23.4.08	6,4	6,9	7,2	6,3	7,0	7,0	0,29	0,13	7,87	0,11	0,13
30.4.08	7,5	7,7	8,4	7,5	7,8	8,1	0,06	0,04	8,18	0,07	0,04
7.5.08	7,9	8,0	8,4	8,2	8,0	8,1	0,07	0,05	7,52	0,06	0,05
15.5.08	7,7	8,3	8,9	8,1	8,7	8,7	0,04	0,04	3,66	0,05	0,05
21.5.08	8,2	8,2	8,7	8,2	8,2	8,3	0,04	0,04	7,76	0,04	0,04
27.5.08	7,8	8,3	7,8	8,4	8,3	8,5	0,04	0,04	7,76	0,04	0,04
4.6.08	8,0	8,2	8,7	8,1	8,3	8,4	0,09	0,05	7,38	0,09	0,07
11.6.08	8,1	7,7	8,5	7,2	7,8	8,3	0,08	0,05	5,63	0,06	0,06
18.6.08	7,8	7,4	8,0	6,2	7,5	7,8	-	-	-	-	-
25.6.08	7,7	7,9	8,5	8,0	8,0	8,2	0,11	0,05	6,62	0,08	0,06
2.7.08	8,4	8,4	8,5	8,4	8,4	8,4	0,07	0,07	6,35	0,08	0,07
9.7.08	8,0	7,8	8,5	8,6	7,8	8,0	1,47	0,05	6,48	0,24	0,09
16.7.08	8,6	8,4	8,5	8,6	8,5	8,5	0,11	0,06	7,18	0,06	0,05
23.7.08	8,6	8,5	8,6	8,7	8,6	8,6	0,04	0,06	7,28	0,04	0,04
30.7.08	8,0	8,1	8,4	8,6	8,1	8,2	0,16	0,03	7,09	0,07	0,04
6.8.08	8,1	8,0	8,8	-	8,3	8,5	1,73	0,03	-	0,11	0,03
13.8.08	7,6	8,1	8,8	8,1	8,3	8,6	0,04	0,02	7,42	0,03	0,03
20.8.08	7,8	7,9	8,6	8,1	8,0	8,3	0,04	0,03	7,28	0,04	0,03

datum	pH výstup	Kyslík (mg/l)									
		pH reaktor	pH reaktor	pH reaktor	pH reaktor	pH reaktor	O <sub>2</sub> reaktor	O <sub>2</sub> reaktor	O <sub>2</sub> reaktor	O <sub>2</sub> reaktor	O <sub>2</sub> reaktor
		D1 začátek	D1 konec	N1 konec	substrát před	substrát po	D1 začátek	D1 konec	N1 konec	substrát před	substrát po
27.8.08	7,2	8,0	8,6	8,2	8,0	8,2	0,03	0,01	7,56	0,03	0,02
4.9.08	7,4	7,8	8,2	7,8	7,8	7,8	0,02	0,02	6,76	0,02	0,03
8.9.08	8,2	8,3	8,7	8,2	8,3	8,5	0,03	0,02	6,38	0,03	0,04
17.9.08	7,4	8,0	8,2	7,1	8,0	8,1	0,04	0,03	0,05	0,03	0,02
24.9.08	8,0	8,3	8,4	8,1	8,3	8,3	0,04	0,03	6,27	0,04	0,04
1.10.08	5,9	7,7	7,1	5,3	7,7	7,6	6,23	6,23	7,73	6,24	2,50
8.10.08	8,6	8,4	8,4	8,3	8,5	8,4	0,06	0,02	6,62	0,03	0,03
16.10.08	8,0	8,2	8,1	7,7	8,2	8,2	0,04	0,02	6,79	0,04	0,03
22.10.08	8,3	8,3	8,5	8,3	8,3	8,5	0,03	0,02	7,19	0,03	0,03
30.10.08	7,9	8,0	8,4	7,7	8,0	8,4	0,03	0,02	5,52	0,03	0,02
5.11.08	8,4	8,3	8,3	7,8	8,3	8,3	0,04	0,03	6,29	0,04	0,03
19.11.08	7,4	8,0	8,7	7,6	8,4	8,8	0,05	0,03	6,06	0,05	0,04
26.11.08	8,2	8,5	8,6	7,8	8,4	8,6	0,05	0,04	6,54	0,10	0,05
3.12.08	8,3	8,2	8,6	7,6	8,3	8,6	0,07	0,05	6,48	0,06	0,06
10.12.08	7,0	8,1	8,7	7,5	8,3	8,6	0,09	0,05	6,29	0,06	0,06
7.1.09	7,0	8,3	8,5	7,7	8,3	8,4	0,06	0,04	6,14	0,07	0,04
14.1.09	8,1	8,1	8,5	7,5	8,1	8,6	0,08	0,03	6,13	0,07	0,03
21.1.09	8,2	8,4	8,3	7,4	8,3	8,4	0,06	0,03	6,26	0,04	0,03
30.1.09	8,3	8,4	8,4	8,1	8,4	8,4	0,06	0,03	5,94	0,04	0,03
6.3.09	7,0	7,5	8,4	0,7	7,7	7,9	0,03	0,02	7,09	0,02	0,02
13.3.09	5,9	8,2	8,6	5,9	7,8	8,2	0,22	0,08	6,39	0,22	0,14

**Příloha č. 2: Naměřené hodnoty N-amon, dusitany a dusičnany**

datum	N - amon (mg/l) výstup	N - amon (mg/l)		N - dusitany (mg/l) výstup	N - dusitany (mg/l)		N - dusičnany (mg/l) výstup	N - dusičnany (mg/l)		VSTUP	
		D1 zač	D1 kon		D1 zač	D1 kon		D1 zač	D1 kon	N - amon (mg/l)	
										VSTUP	skutečný
9.4.08	82,0	115,5	115,5	4,5	2,6	0,0	12,0	24,0	16,0	1102	1295,3
16.4.08	105,6	112,5	120,8	143,6	137,2	115,6	48,0	62,0	28,0	1102	1302,4
23.4.08	46,6	78,9	82,3	136,9	142,0	133,0	120,0	118,0	110,0	1102	1306,1
30.4.08	6,3	38,6	35,7	12,4	13,9	0,7	136,0	120,0	120,0	1125	1333,3
7.5.08	4,0	40,7	28,8	14,9	15,2	0,0	28,0	27,6	20,0	1125	1333,3
15.5.08	28,9	59,5	48,8	11,3	2,1	0,0	4,0	74,0	28,0	1125	1354,6
21.5.08	35,6	41,8	47,2	14,1	10,4	0,3	40,0	36,0	44,0	1083	1308,6
27.5.08	75,6	91,2	108,9	11,1	13,3	0,0	22,0	18,0	16,0	1083	1313,4
4.6.08	115,4	156,6	143,1	29,4	28,8	0,0	20,0	24,0	12,0	1083	1095,7
11.6.08	14,4	50,7	42,3	14,3	14,3	1,1	102,0	82,0	54,0	1036	1186,1
18.6.08	105,0	147,0	142,5	82,6	77,8	65,3	122,0	106,0	102,0	986	1095,6
25.6.08	3,1	67,5	57,2	14,1	113,7	0,0	48,0	44,0	16,0	817	907,8
2.7.08	103,4	136,8	109,4	20,5	16,0	0,0	20,0	20,0	8,0	939	1043,3
9.7.08	20,2	69,3	73,0	10,7	8,1	0,6	58,0	42,0	20,0	707	764,5
16.7.08	142,9	183,7	194,0	15,9	14,9	0,0	16,0	14,0	14,0	651	710,2
23.7.08	230,0	263,8	298,8	3,1	9,7	0,0	24,0	16,0	22,0	603	649,4
30.7.08	82,3	151,3	118,6	39,3	30,3	11,4	32,0	18,0	10,0	687	763,3
6.8.08	10,0	170,0	-	6,5	109,7	-	38,0	30,0	-	1080	1197,4
13.8.08	2,0	73,0	35,7	19,1	23,4	0,5	48,0	32,0	1,6	720	778,1
20.8.08	1,4	50,2	46,5	12,5	16,0	2,8	56,0	48,0	16,0	744	805,4

datum	N - amon (mg/l) výstup	N - amon (mg/l)		N - dusitany (mg/l) výstup	N - dusitany (mg/l)		N - dusičnany (mg/l) výstup	N - dusičnany (mg/l)		VSTUP	
		D1 zač	D1 kon		D1 zač	D1 kon		D1 zač	D1 kon	N - amon (mg/l)	
										VSTUP	skutečný
27.8.08	4,4	57,4	56,8	19,0	25,6	2,7	70,0	44,0	18,0	860	922,3
4.9.08	72,6	158,1	129,3	5,0	12,7	7,4	144,0	128,0	114,0	832	898,2
8.9.08	183,3	171,7	262,1	28,2	29,6	1,1	46,0	34,0	18,0	775	837,7
17.9.08	76,8	92,8	95,3	22,7	22,5	27,3	86,0	70,0	28,0	842	907,0
24.9.08	147,5	221,5	187,6	39,8	44,1	28,1	78,0	50,0	18,0	860	927,6
1.10.08	178,3	216,1	190,9	0,0	4,8	26,7	276,0	264,0	276,0	935	1004,3
8.10.08	206,7	308,5	341,1	23,3	11,6	0,0	16,0	8,0	6,0	827	894,6
16.10.08	89,8	62,4	58,8	0,0	0,0	0,0	28,0	20,0	14,0	965	1072,0
22.10.08	95,9	140,9	160,2	19,0	17,4	0,0	20,0	18,0	14,0	829	936,7
30.10.08	100,7	118,6	131,3	27,9	17,7	0,0	30,0	26,0	10,0	1008	1090,2
5.11.08	315,9	315,9	327,7	12,8	8,1	0,0	28,0	8,0	14,0	1087	1164,9
19.11.08	38,3	124,5	59,2	73,1	51,2	0,5	32,0	30,0	12,0	1143	1218,8
26.11.08	206,1	355,1	232,6	64,7	35,2	3,2	18,0	12,0	14,0	1205	1293,0
3.12.08	251,2	336,6	307,0	74,4	59,2	0,8	28,0	34,0	10,0	1393	1490,7
10.12.08	77,8	143,4	144,2	88,1	65,5	6,9	20,0	8,0	16,0	1323	1452,9
7.1.09	259,8	363,6	289,9	50,2	43,0	1,3	18,0	12,0	12,0	1172	1276,9
14.1.09	151,4	240,4	0,5	48,2	47,5	0,8	32,0	20,0	16,0	1219	1305,2
21.1.09	306,1	358,1	434,5	22,6	18,9	0,0	28,0	16,0	10,0	1069	1146,6
30.1.09	294,8	320,4	343,5	2,1	18,0	0,0	30,0	26,0	6,0	961	1058,6
6.3.09	252,3	322,0	353,6	314,0	297,0	-	32,0	24,0	14,0	947	1051,7
13.3.09	91,1	253,5	119,5	127,3	94,9	50,6	26,0	22,0	20,0	983	1086,5

**Příloha č. 3: Naměřené hodnoty průtoku, CHSK eth., CHSK eth./( $\text{NO}_2 + \text{NO}_3$ )**

datum	průtok (mg/l)		průtok ethanol (mg/l)	CHSK ethanol (g/l) naměřený	CHSKeth/ (NO2+NO3)
	naměřený	skutečný			
	9.4.08	268			
16.4.08	260	220	1,40	-	-
23.4.08	256	216	1,50	-	-
30.4.08	256	216	2,10	-	-
7.5.08	256	216	2,20	-	-
15.5.08	236	196	2,90	-	-
21.5.08	232	192	2,70	-	-
27.5.08	228	188	2,60	-	-
4.6.08	344	340	2,80	-	-
11.6.08	316	276	2,40	-	-
18.6.08	400	360	2,30	275,9	0,42
25.6.08	400	360	3,60	263,3	0,63
2.7.08	400	360	3,40	274,8	0,62
9.7.08	532	492	3,40	226,6	0,51
16.7.08	480	440	3,20	288,6	0,62
23.7.08	560	520	3,60	300,8	0,72
30.7.08	400	360	3,00	269,8	0,54
6.8.08	408	368	3,00	241,8	0,48
13.8.08	536	496	2,90	250,3	0,48
20.8.08	528	488	2,90	300,4	0,58

datum	průtok (mg/l)		průtok ethanol (mg/l)	CHSK ethanol (g/l) naměřený	CHSKeth/ (NO2+NO3)
	naměřený	skutečný			
	27.8.08	588			
4.9.08	544	504	2,80	213,9	0,40
8.9.08	536	496	2,80	236,7	0,44
17.9.08	560	520	2,70	237,6	0,43
24.9.08	552	512	3,80	223,7	0,57
1.10.08	580	540	3,10	258,2	0,53
8.10.08	528	488	3,80	252,3	0,64
16.10.08	400	360	3,90	260,4	0,68
22.10.08	348	308	3,40	246,2	0,56
30.10.08	532	492	3,80	309,9	0,79
5.11.08	600	560	3,90	243,5	0,63
19.11.08	640	600	3,70	246,2	0,61
26.11.08	588	548	2,10	275,1	0,39
3.12.08	608	568	3,60	295,4	0,71
10.12.08	448	408	2,00	247,5	0,33
7.1.09	488	448	3,10	244,9	0,51
14.1.09	604	564	3,90	224,3	0,58
21.1.09	588	548	3,80	242,2	0,61
30.1.09	432	392	4,10	194,3	0,53
6.3.09	400	360	3,80	151,8	0,38
13.3.09	420	380	3,90	185,8	0,48

#### Příloha č. 4: Charakteristiky modelu

datum	Charakteristiky modelu			objemová rychlost rv
	Účinnost odstranění N-amon	Bv-N Objemové zatížení dusíkem	Hydraul. doba zdržení	
9.4.2008	93,7	0,197	6,58	0,18
16.4.2008	91,9	0,191	6,82	0,18
23.4.2008	96,4	0,188	6,94	0,18
30.4.2008	99,5	0,192	6,94	0,19
7.5.2008	99,7	0,192	6,94	0,19
15.5.2008	97,9	0,177	7,65	0,17
21.5.2008	97,3	0,168	7,81	0,16
27.5.2008	94,2	0,165	7,98	0,16
4.6.2008	89,5	0,248	4,41	0,22
11.6.2008	98,8	0,218	5,43	0,22
18.6.2008	90,4	0,263	4,17	0,24
25.6.2008	99,7	0,218	4,17	0,22
2.7.2008	90,1	0,250	4,17	0,23
9.7.2008	97,4	0,251	3,05	0,24
16.7.2008	79,9	0,208	3,41	0,17
23.7.2008	64,6	0,225	2,88	0,15
30.7.2008	89,2	0,183	4,17	0,16
6.8.2008	99,2	0,294	4,08	0,29
13.8.2008	99,7	0,257	3,02	0,26
20.8.2008	99,8	0,262	3,07	0,26

datum	Charakteristiky modelu			objemová rychlost rv
	Účinnost odstranění N-amon	Bv-N Objemové zatížení dusíkem	Hydraul. doba zdržení	
27.8.2008	99,5	0,337	2,74	0,34
4.9.2008	91,9	0,302	2,98	0,28
8.9.2008	78,1	0,277	3,02	0,22
17.9.2008	91,5	0,314	2,88	0,29
24.9.2008	84,1	0,317	2,93	0,27
1.10.2008	82,3	0,362	2,78	0,30
8.10.2008	76,9	0,291	3,07	0,22
16.10.2008	91,6	0,257	4,17	0,24
22.10.2008	89,8	0,192	4,87	0,17
30.10.2008	90,8	0,358	3,05	0,32
5.11.2008	72,9	0,435	2,68	0,32
19.11.2008	96,9	0,488	2,50	0,47
26.11.2008	84,1	0,472	2,74	0,40
3.12.2008	83,2	0,564	2,64	0,47
10.12.2008	94,6	0,395	3,68	0,37
7.1.2009	79,7	0,381	3,35	0,30
14.1.2009	88,4	0,491	2,66	0,43
21.1.2009	73,3	0,419	2,74	0,31
30.1.2009	72,2	0,277	3,83	0,20
6.3.2009	76,0	0,252	4,17	0,19
13.3.2009	91,6	0,275	3,95	0,25







