

Česká zemědělská univerzita v Praze
Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů
Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



Zkrácená nitrifikace splaškové vody
Diplomová práce

Autor práce: Anna Veselská
Vedoucí práce: Ing. Pavel Švehla, Ph.D.

2014

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Zkrácená nitrifikace splaškové vody vypracovala samostatně a použila jen pramenů, které cituji a uvádím v přiložené bibliografii.

V Praze dne:

Poděkování

Zde bych ráda poděkovala svému vedoucímu práce, panu Ing. Pavlu Švehlovi, Ph.D., za jeho odborné vedení a za čas, který mi věnoval. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Josefu Radechovskému za pomoc při psaní této práce a cenné rady, které mi poskytl. Můj dík patří i Ing. Heleně Hrnčířové za pomoc při získávání dat pro praktickou část této práce.

Souhrn

V rámci této diplomové práce byla posuzována možnost využití zkrácené nitrifikace při biologickém čištění splaškové vody s hlavním důrazem na nenáročnost procesu. Metoda zkrácené nitrifikace je inovativní metoda, při níž jsou fyzikálně-chemické podmínky oxické fáze nastaveny tak, že výsledným produktem jdoucím následně do anoxické fáze nejsou dusičnany, jak tomu je u tradiční nitrifikace, ale dusitanů. Zkrácená nitrifikace probíhala při limitované koncentraci kyslíku v reaktorech se semikontinuálním a kontinuálním průtokem. Cílem experimentu bylo posouzení vlivu koncentrace kyslíku na rychlost a účinnost odstraňování N-amon a posouzení vlivu parametrů systému na potlačení činnosti nitratačních organismů.

Výzkum probíhal v laboratoři ČZU na katedře agroenvironmentální chemie a výživy rostlin od května 2012 do prosince 2013. Využita byla splašková voda z ÚČOV Praha, která byla dodávána do reaktoru se suspendovanou biomasou při laboratorní teplotě 22 °C. Hodnota pH nebyla regulována a pohybovala se okolo 7,5. Koncentrace kyslíku v reaktoru byla po celou dobu měření v nízkých koncentracích kolem 4 mg.l⁻¹. Objemové zatížení reaktoru amoniakálním dusíkem bylo velmi nízké. Pro reaktor SBR se pohybovalo v rozmezí okolo 0,002 – 0,208 kg/(m³.d) a pro reaktor s kontinuálním průtokem 0,029 – 0,222 kg/(m³.d). Hydraulická doba zdržení čištěné vody se pohybovala mezi 6 – 9 hodinami.

Pro daný výzkum bylo nutné zastavit nitrifikaci na dusitanovém stupni, aby metoda zkrácené nitrifikace fungovala. Toho bylo dosaženo jen částečně a to především kvůli nízkým koncentracím dusitanů v reaktoru, díky kterým nebylo možno vyvolat inhibici nitratačních bakterií. Zastoupení dusitanů mezi oxidovanými formami dusíku na konci cyklu po celou dobu měření značně kolísalo. U reaktoru SBR se procentní zastoupení N-NO₂⁻ pohybovalo v rozmezí od 3 – 86 % a u reaktoru kontinuálního od 2 – 99 %. Vstupní koncentrace N-amon byla v rozmezí 0,2 – 48 mg.l⁻¹ při účinnosti odstranění N-amon okolo 76 %.

Klíčová slova: zkrácená nitrifikace, splašková voda, koncentrace kyslíku, objemové zatížení dusíkem, režim průtoku

Summary

This thesis assesses the option of utilizing abbreviated nitrification within biological cleaning of wastewater with accent on the simplicity of the process. The method of abbreviated nitrification is an innovative method where within the process the physical-chemical conditions of the aerobic phase are set to not have the final product, which is entering its anoxic phase, nitrates (as with the use of traditional nitrification) but nitrites. Abbreviated nitrification takes place with a limited amount of oxygen in reactors by semi continual and continual flow. The goal of the experiment was to evaluate the effect of the concentration of oxygen in reaction with the velocity and effectiveness of removal N-amon and consequent evaluation of the system's parameters on the suppressing activity of nitrification organisms.

The research took place in ČZU labs in the agro-environmental chemistry department since May 2012 to December 2013. Wastewater from ÚČOV Prague was used and supplied to the reactor with suspended biomass at a laboratory temperature of 22 °C. The pH was not regulated and ranged around 7,5. The reactor's concentration of oxygen was low (4 mg.l⁻¹) during the whole measuring. The volume load of the reactor with nitrogen was very low. For the SBR reactor the values were around 0,002 – 0,208 kg/(m³.d) and for the reactor with continual flow it was 0,029 – 0,222 kg/(m³.d). The hydraulic retention of the purified water was around 6-9 hours.

In order to secure the abbreviated nitrification it was necessary to stop the nitrification on a nitrite level. This request was met only partially mainly because of the low concentration of nitrites in the reactor on the account of which it was impossible to induce inhibition of nitrating bacteria. The amount of nitrites among oxidized forms of nitrogen at the end of the cycle considerably oscillated. The percent of N-NO₂ ranged from 3 – 86 % with the reactor SBR and with the continual reactor the values were 2 – 99 %. The entering amount of N-amon was in the range of 0,2 – 48 mg.l⁻¹ and with the removal of N-amon around 76%.

Keywords: abbreviated nitrification, sewage water, oxygen concentration, the nitrogen loading rate , régime flow

1	Úvod	7
2	Vědecká hypotéza a cíle práce	8
3	Literární rešerše	9
3.1	Sloučeniny dusíku ve vodě	9
3.1.1	Amoniakální dusík	11
3.1.2	Dusičnanový dusík	12
3.1.3	Dusitanový dusík	13
3.2	Koloběh dusíku	13
3.3	Znečištění vod	15
3.3.1	Plošné liniové znečištění	15
3.3.2	Bodové místní znečištění	17
3.4	Odpadní vody	17
3.4.1	Dělení odpadních vod	18
3.4.2	Průmyslové odpadní vody	18
3.4.3	Splašková odpadní voda	19
3.4.3.1	Znečišťující látky ve splaškových odpadních vodách	20
3.4.3.2	Složení a vlastnosti splaškových odpadních vod	21
3.4.3.3	Organické a anorganické látky ve splaškových odpadních vodách	22
3.5	Odstraňování dusíku	24
3.5.1	Biologická nitrifikace	25
3.5.2	Biologická denitrifikace	26
3.5.3	Faktory ovlivňující nitrifikaci	30
3.5.3.1	Vliv teploty	30
3.5.3.2	Vliv pH	30
3.5.3.3	Vliv rozpuštěného kyslíku	31
3.5.3.4	Vliv objemového zatížení a stáří kalu	32
4	Metodika	33
4.1	Modelový systém s regulovaným průtokem (SBR-Sequencing Batch Reactor)-fáze 1	33
4.2	Modelový systém s kontinuálním průtokem-fáze 2	35
4.3	Analytická stanovení	36
4.3.1	Měření teploty, hodnoty pH a koncentrace rozpuštěného kyslíku	37
4.3.2	Stanovení CHSK	37
4.3.3	Stanovení koncentrací sloučenin dusíku	38
4.3.3.1	Stanovení N-NO ₃ ⁻	38
4.3.3.2	Stanovení N-NO ₂ ⁻	38
4.3.3.3	Stanovení N-amon	39
4.3.4	Stanovení sušiny (VL, RL, NL a ztráty žiháním)	39
4.4	Použité výpočty technologických parametrů	40
5	Výsledky a diskuze	42
5.1	Hydraulická doba zdržení splaškové vody Výstupní koncentrace kyslíku před začátkem aerace a po ukončení cyklu ve fázi 1 v	42
5.2	reaktoru SBR	43
5.3	Formy dusíku ve výstupu z reaktoru	43
5.4	Závislost oxidovaných forem dusíku na koncentraci kyslíku	45

5.5	Procenta dusitanů - % N-NO ₂ -	45
5.6	Účinnost odstranění N-amon	46
5.7	Objemové zatížení N-amon	46
5.8	Koncentrace FA a FNA	47
5.9	Účinnost odstranění CHSK	49
5.10	Objemové zatížení CHSK	49
5.11	Sušina - množství NL a Nlog	50
6	Diskuze	52
6.1	Zpracování systému	52
6.1.1	Reaktor SBR	52
6.1.2	Reaktor s kontinuálním průtokem	52
6.2	Teplota	53
6.3	Hodnota pH	53
6.4	Koncentrace kyslíku	53
6.5	Formy dusíku ve výstupu z reaktoru	54
6.6	N-amon	54
6.7	Koncentrace FA a FNA	54
6.8	CHSK	55
6.9	Koncentrace kalu	56
7	Závěr	57

1 Úvod

Rychlá urbanizace a průmyslová i zemědělská velkovýroba vede k větší produkci odpadů, vyšší spotřebě vody a tudíž i k vyšší produkci splaškových a odpadních vod, kterou ale ne vždy doprovází postačující výstavba čistíren odpadních vod. Velkým problémem je vypouštění nedostatečně vyčištěné odpadní vody do recipientu. K vyřešení tohoto problému jsou většinou zapotřebí značné finanční a energetické vstupy v průběhu úpravy odpadní vody, které ale ne vždy jsou k dispozici.

Vyšší koncentrace sloučenin dusíku ve vodě jsou toxické pro řadu vodních organismů a jsou typické pro eutrofizované vody. Eutrofizace je jedním z hlavních globálních problémů, poněvadž způsobuje vyčerpání kyslíku z vodních těles, což vede k úhynu organismů, tvorbě vodního květu, voda zapáchá a hnije.

Proto je potřeba zabývat se tímto problémem. Na čistírnách odpadních vod se dusíkaté sloučeniny odstraňují pomocí tradiční nitrifikace/denitrifikace, ale existují i alternativní postupy k odstranění dusíkatého znečištění, které výrazně omezují provozní a energetické náklady. Jedná se například o metodu separovaného čištění kalové vody či o metodu zkrácené nitrifikace.

V metodě zkrácené nitrifikace jsou fyzikálně-chemické podmínky oxické fáze nastaveny tak, že výsledným produktem jdoucím dále do anoxické fáze nejsou dusičnany ale dusitany. Aby byla zkrácená nitrifikace účinná, je nutné vytvořit takové podmínky, při kterých dochází k limitaci aktivity bakterií druhého stupně nitrifikace. Tento proces přináší řadu výhod. Je energeticky úsporný a umožňuje efektivnější odstraňování dusíkatého znečištění. Zkrácenou nitrifikaci ovlivňuje řada faktorů. Mezi nejvýznamnější patří koncentrace rozpuštěného O_2 , teplota, hodnota pH, zastoupení a koncentrace jednotlivých forem dusíku a doba zdržení aktivovaného kalu.

2 Vědecká hypotéza a cíle práce

Hypotéza práce je formulována takto:

Základní hypotézou diplomové práce je předpoklad, že regulací podmínek v aktivační směsi zpracovávající splaškovou vodu v podmínkách odpovídajících běžným městským čistírnám odpadních vod bude možno inhibovat činnost nitratačních organismů při zachování plné aktivity nitrifikačních organismů. Dosud bylo tohoto stavu na pracovišti úspěšně dosaženo při čištění odpadních vod s extrémním obsahem amoniakálního dusíku. Řešení diplomové práce umožní rozšířit oblast inovativních postupů odstraňování sloučenin dusíku z odpadních vod.

Vytyčené cíle práce jsou tyto:

- posouzení možnosti využití zkrácené nitrifikace při biologickém čištění splaškové vody s hlavním důrazem na nenáročnost procesu
- posouzení průběhu zkrácené nitrifikace při působení limitované koncentrace kyslíku
- posouzení vlivu koncentrace kyslíku na rychlost a účinnost odstraňování amoniakálního dusíku
- posouzení regulace parametrů systému na potlačení činnosti nitratačních organismů

3 Literární řešerše

V posledních letech se začíná čím dál více mluvit o ochraně životního prostředí a to především díky jeho zhoršené kvalitě, globálním problémům a rozšiřování průmyslu. Důsledkem rozvoje a intenzifikace průmyslu dochází k znečišťování vodních toků nedostatečně vyčištěnými odpadními vodami. Mezi látky, které významně znečišťují vodní toky, patří především sloučeniny dusíku a fosforu. Způsobují eutrofizaci, která je příčinou snížení jakosti vody, dochází k omezení obsahu kyslíku ve vodě a projevuje se toxický účinek některých sloučenin dusíku.

3.1 Sloučeniny dusíku ve vodě

Dusík je základní živinou pro všechny organismy a jeho biochemické procesy definují život. Na Zemi dusík existuje ve více oxidačních stupních a chemických formách a je rychle přeměňován mikroorganismy nejen v půdě, ale i ve vodě. Největším rezervoárem dusíku na Zemi je zemská atmosféra, tvoří asi 78,1 %. Dusík je v atmosféře tvořen dvouatomovými molekulami, které jsou spojené velmi pevnou trojnou vazbou. Tato trojná vazba má za následek jeho nízkou reaktivitu. V plynné formě je dusík neutrální, bezbarvý, inertní a nedýchatelný. V omezeném rozsahu se nachází v zemské kůře, najdeme ho v nerostech a v organické formě se vyskytuje v živých nebo odumřelých organismech, které vytvářejí humus (Francis et al., 2007).

Molekulární N_2 (didusík) má teplotu tání $-210\text{ }^\circ\text{C}$ a teplotu varu $-195,8\text{ }^\circ\text{C}$. Jedná se o bezbarvý, diamagnetický plyn bez chuti a zápachu. Krátká meziatomová vzdálenost (109,76 pm) a velmi vysoká disociační energie ($945,41\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) odpovídají násobné vazbě. Dusík je silně elektronegativním prvkem (přibližně 3,0), vyšší elektronegativitu má pouze fosfor a kyslík. Používá se především k výrobě zemědělských hnojiv, výbušnin a jiných chemických produktů (Greenwood a Earnshaw, 1993).

Dusík je nezbytný pro všechny formy života a pro jejich vývoj, s fosforem patří mezi nejdůležitější makrobiogenní prvky. V biomase mikroorganismů činí jeho běžný obsah asi 10 %. Uplatňuje se ve všech biologických procesech probíhajících jak v přírodních vodách, tak při biologických procesech čištění a úpravě vody (Beňáčková a Noskovič, 2004).

Sloučeniny dusíku jsou buď anorganického, nebo organického původu. V biosféře jsou sloučeniny dusíku převážně biogenního původu a vznikají rozkladem organických dusíkatých látek. Jedním z nejvýznamnějších zdrojů anorganických a organických sloučenin

dusíku jsou splaškové odpadní vody. Důležitá je specifická produkce dusíku připadajícího na 1 obyvatele za 1 den. Produkce dusíku se liší podle vybavenosti bytů, počtu obyvatel připojených na veřejnou kanalizaci a podílu průmyslových vod. Nejčastěji je specifická produkce celkového dusíku 12 g na 1 obyvatele za 1 den. Nicméně významným zdrojem dusíku jsou i odpady ze zemědělské činnosti (živočišná výroba nebo splachy ze zemědělsky obdělávané půdy při hnojení dusíkatými hnojivy), z potravinářského průmyslu a některé průmyslové odpadní vody.

Jako další zdroj dusíku ve vodních tocích je nutné brát v úvahu i obsah dusíku v atmosférických vodách. Sloučeniny dusíku vyskytující se v atmosféře vznikají přírodním či antropogenním způsobem (např. NO a NO₂ vznikají jako vedlejší produkty spalování paliv). Reakcemi NO a NO₂ v ovzduší vznikají v atmosférických vodách dusitany a dusičnany (Sutton et al., 2011).

Ve vodách se dusík vyskytuje v různých oxidačních stupních, v iontové i neiontové formě. Nejčastěji se vyskytují oxidační stupně -III a +V:

- III amoniakální dusík (NH₄⁺, NH₃), kyanatany (CNO⁻), kyanidy (CN⁻)
- 0 elementární dusík (N₂)
- +I hydroxylamin (NH₂OH), oxid dusný (N₂O)
- +III dusitanový dusík (NO₂⁻)
- +V dusičnanový dusík (NO₃⁻)

Ve vodách se stanovuje celkový dusík (N_{celk}), který se dále dělí na anorganicky a organicky vázaný dusík (N_{anorg}, N_{org}). Mezi hlavní formy anorganicky vázaného dusíku patří dusík amoniakální, dusitanový a dusičnanový (N-amon, N-NO₂⁻, N-NO₃⁻). Dusitanový a dusičnanový dusík patří k tzv. oxidovaným formám dusíku a jejich součet se označuje jako celkový oxidovaný dusík (Novotny, 2003).

Organicky vázaný dusík se ve vodě vyskytuje ve formě bílkovin a jejich rozkladných produktů (peptidů, aminokyselin), močoviny, alifatických a aromatických aminů, heterocyklických sloučenin a dusíkatých látek vznikajících rozkladem biomasy mikroorganismů. Sloučeniny dusíku jsou ve vodách málo stabilní a podléhají v závislosti na oxidačně-redukčním potenciálu a hodnotě pH zejména biochemickým ale i chemickým přeměnám (Ambrožová, 2003).

Dusíkaté látky organického původu jsou rozkládány mikrobiální činností a dusík se většinou uvolňuje deaminací jako amoniakální dusík. Naproti tomu amoniakální dusík je pro

organismy zdrojem syntézy nové biomasy. V anaerobních podmínkách se amoniakální dusík dále nemění, ale v podmínkách aerobních podléhá nitrifikaci až na dusičnany, které jsou konečným produktem oxidace organicky vázaného dusíku. Někdy může být určitými bakteriemi a sinicemi přeměňován na organicky vázaný dusík nebo dusík molekulární. Jedná se o tzv. fixaci dusíku, která ve vodním prostředí probíhá jen velmi zřídka (Ambrožová, 2003).

Atmosférický dusík je zdrojem elementárního dusíku rozpuštěného ve vodě. Volný dusík je zpracováván některými druhy bakterií, jako např. bakteriemi žijícími v symbióze s kořeny bobovitých rostlin. Samostatný dusík jsou schopny vázat i volně žijící bakterie a sinice žijící v půdě a ve vodě, ale pro technologii vody nemá tato forma dusíku mimořádný význam (Francis et al., 2007).

3.1.1 Amoniakální dusík

Amoniakální dusík (NH_4^+ , NH_3) je primárním produktem rozkladu organických dusíkatých látek živočišného i rostlinného původu.

V podzemních vodách se amoniakální dusík vyskytuje zpravidla ve velice nízkých koncentracích. Výjimku tvoří podzemní vody znečištěné fekáliemi nebo dusíkatými hnojivy a podzemní vody ropného původu. V povrchových vodách koncentrace amoniakálního dusíku zpravidla nepřesahují 1 mg.l^{-1} . Amonné sloučeniny se ve značné míře vyskytují i v atmosférických vodách. Koncentrace se obvykle pohybují v jednotkách mg.l^{-1} , nicméně v průmyslových oblastech mohou překročit i 10 mg.l^{-1} . Proto mohou být srážkové vody významným zdrojem sloučenin dusíku v povrchových vodách (Pitter, 1999).

Vlivem lidské činnosti se do vody a do půdy dostávají sloučeniny dusíku anorganického i organického původu. Zdrojem amoniakálního dusíku anorganického původu jsou především dusíkatá hnojiva, která se prosakováním a splachem ze zemědělsky obdělávaných ploch dostávají do vod podzemních i povrchových. Amoniakální dusík se ve vodách vyskytuje jako kation NH_4^+ (kation amonný nebo také amonium) a v neiontové (nedisociované) formě jako NH_3 (čpavek nebo také amoniak). Chemickými analytickými metodami se stanoví vždy obě formy současně, tj. celkový amonný dusík, který je dán součtem koncentrací N-NH_4^+ (amonného dusíku) a N-NH_3 (amoniakálního dusíku) (Sutton et al., 2011).

Hlavním zdrojem amoniakálního dusíku organického původu jsou splaškové odpadní vody, průmyslové odpadní vody a odpadní vody ze zemědělských výroby. Splaškové odpadní vody jsou velmi bohaté na amoniakální dusík. Koncentrace se pohybují v desítkách mg.l^{-1} .

Zdrojem jsou v první řadě fekálie a rozklad organických dusíkatých látek. Obsah je značně proměnlivý, jelikož už v kanalizaci dochází k různým biologickým transformacím sloučenin dusíku.

Amoniakální dusík je ve vodách za oxických podmínek nestálý a velmi snadno podléhá biochemické oxidaci (nitrifikaci). Volný molekulární NH_3 je těkavý a toxický pro ryby. Z vody ho lze odstranit provzdušňováním. Toho se někdy využívá pro odstranění amoniakálního dusíku z odpadních vod obsahující vyšší koncentrace N_{amon} . Musí být zajištěno silně alkalické prostředí. Provzdušňováním vody s hodnotou pH 10 až 11 lze odstranit 98 % amoniakálního dusíku, při menší hodnotě pH je však účinnost malá (Pitter, 1999).

Z hygienického hlediska je amoniakální dusík velice důležitý, protože je jedním z primárních produktů rozkladu organických dusíkatých látek. Je proto důležitým chemickým indikátorem znečištění podzemních vod živočišnými odpady (indikátorem fekálního znečištění) (Pitter, 1999).

V koncentracích, v jakých se amoniakální dusík vyskytuje v pitných vodách, nemůže mít přímý vliv na zdraví obyvatelstva. Jeho koncentrace by měla být udržována na co nejmenší úrovni. Dle normy ČSN 75 7111 je u pitné vody mezní hodnota pro kation NH_4^+ 0,5 mg.l^{-1} a pro volný NH_3 nejvyšší mezní hodnota 0,01 mg.l^{-1} .

Nařízení vlády č. 82/1999 Sb. limituje také koncentraci amoniakálního dusíku pro vodárenské toky na hodnotu 0,3 mg.l^{-1} a hodnotu 2,5 mg.l^{-1} pro ostatní povrchové toky. Pro volný amoniak jsou stanoveny koncentrace 0,05 mg.l^{-1} pro vodárenské a 0,5 mg.l^{-1} pro ostatní toky. Výskyt amoniaku výrazně závisí na teplotě a pH vody.

3.1.2 Dusičnanový dusík

Dusičnanový dusík se v malých koncentracích vyskytuje téměř ve všech typech vod. Do vod se dostává hlavně při hnojení dusíkatými hnojivy, sekundárně vzniká při nitrifikaci amoniakálního dusíku (Kumar and Lin, 2010). V běžných povrchových a podzemních vodách se obvykle vyskytuje v koncentracích jednotek mg/l , ve vodách znečištěných se koncentrace pohybuje v desítkách až stovkách mg/l . V aerobních podmínkách jsou dusičnany stabilní a na odtoku z čistíren odpadních vod mají charakter sekundárního znečištění, které může být v povrchových vodách příčinou eutrofizace. V anaerobních podmínkách však podléhají biologické denitrifikaci, při níž vznikají dusitany, případně elementární dusík či oxid dusný (Pitter, 1999).

3.1.3 Dusitanový dusík

Dusitanový dusík je ve vodním prostředí poměrně nestálý, proto se v něm vyskytuje v relativně malých koncentracích doprovázen dusičnanem a amoniakálním dusíkem. Ve většině přírodních vod se vyskytuje v koncentracích asi 10^{-1} mg/l, jen v průmyslových a splaškových odpadních vodách se koncentrace pohybují přibližně $10^{-1} - 10^2$ mg/l (Pitter, 2009).

Z organických sloučenin se ve vodě nejčastěji vyskytují bílkoviny a jejich rozkladné produkty. Konečným produktem biologického rozkladu organických sloučenin dusíku je amoniakální dusík (Buday, 2002).

3.2 Koloběh dusíku

Globální dusíkatý cyklus je jeden z nejvíce komplikovaných minerálních cyklů. Byl vždy studován s velkým zájmem a to zejména proto, že mikroorganismy a rostliny tuto minerální živinu potřebují ke svému životu. Koloběh dusíku je ustavičná výměna dusíku mezi atmosférou a biosférou. Oxidy dusíku vznikají biologickou cestou, antropogenní činností nebo atmosférickými výboji z atmosférického dusíku (Kumar and Lin, 2010).

Z antropogenních vlivů má na koloběh dusíku největší dopad výroba dusíkatých hnojiv Haberovým procesem. Zvýšená koncentrace dusičnanů v pitných vodách může být lidskému zdraví nebezpečná a při vyplavování přebytku dusíkatých látek do vody může docházet k eutrofizaci. Z globálního hlediska je tvorba oxidů dusíku při spalování uhlí a ve spalovacích motorech nepatrná, i když jejich koncentrace může být v některých městech vysoká a způsobovat vážné problémy (Greenwood and Earnshaw, 1993).

Z vázaného dusíku jsou suchozemskými i mořskými rostlinami syntetizovány bílkoviny, které jsou po odumření, rozpadu a oxidaci denitrifikovány bakteriemi či jiným způsobem a dusík se jako N_2 vrací zpět do moří a atmosféry. Jiný způsob koloběhu dusíku je založen na stravení rostlin zvířaty, syntéze živočišných bílkovin, exkreci dusíkatého materiálu a nakonec odumření, rozpadu a denitrifikaci (Novotny, 2003).

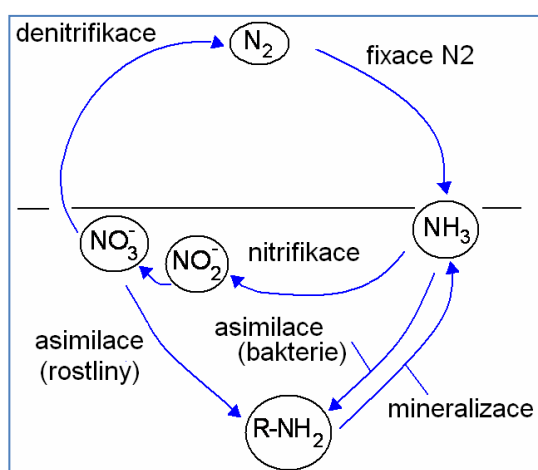
Dusíkový cyklus je řada elementárních mikrobiálních transformací anorganického dusíku. V procesu cyklu jsou zahrnuty tři primární procesy a to dusíková fixace, nitrifikace a denitrifikace (Henze et al, 2008). V dusíkové fixaci slouží jako zdroj energie pro bakterie N_2 . V nitrifikaci jsou zdrojem energie pro chemolitotrofní bakterie amoniak nebo dusitan. V denitrifikaci oxidované formy dusíku (NO_x) slouží jako koncový elektronový příjemce k podpoře mikrobiální respirace, obvykle v anaerobním prostředí. Protože se produkty

v jednom procesu stávají substráty pro další proces, jsou tyto tři procesy spojeny do jednoho biochemického cyklu (Arp, 2000).

Tyto tři procesy dominují cyklu a každý proces typicky začíná a končí formami anorganického dusíku (N_2 , N-amon, NO_3^-), které jsou snadno přístupné organismům, jenž se cyklu účastní. N_2 fixace zahrnuje redukci z N_2 na amoniak, tato redukce nebo fixace dusíku je následně asimilována v biomasu (Arp, 2000).

Jako zdroj dusíku je N_2 nedostupný pro všechny eukaryoty kromě těch, co jsou ve specializovaných symbiózách s bakteriemi nebo kyanobakteriemi. V procesu nitrifikace je amoniak oxidován na dusičnan (NO_3^-). Amoniakální dusík (NH_3 , NH_4^+) požadovaný pro nitrifikaci může být uvolněn z organické hmoty, vyroben z různých redukcí dusičnanu na amoniak nebo přímo přidáván na místo jako umělé hnojivo. Amoniak slouží jako zdroj energie a redukční činidlo pro bakterie, které mohou provádět chemolitotrofní oxidace amoniaku a produkt, dusitan (NO_2^-), pak slouží jako zdroj energie a reduktant pro dusitanové oxidující bakterie (Kumar and Lin, 2010).

V denitrifikaci dusitan a další oksyložené formy dusíku jsou redukovány, nejčastěji na N_2 . Dusitany slouží jako konečný akceptor elektronů a umožňují bakteriím provádět anaerobní respirační metabolismus. V každém z procesů, které tvoří koloběh dusíku, plní přeměny anorganického dusíku různé potřeby zúčastněných organismů. Čistý výsledek je transformace dusíku z jedné anorganické formy do druhé jako diktovaná rozmanitost faktorů každého konkrétního místa včetně obsahu dusíku a složení, dostupnosti O_2 , pH, organického uhlíku a biologické rozmanitosti (Arp, 2000).



Obr. č. 1 – Koloběh dusíku

3.3 Znečištění vod

Znečištění vod můžeme dělit podle místa vzniku na plošné (liniové) a místní (bodové) znečištění. Plošné znečištění působí na celá povodí nebo i na celé krajinné celky s několika povodími, kdežto místní znečištění působí jen v určitém místě, kde ke znečištění došlo a dále se nerozšiřuje.

3.3.1 Plošné liniové znečištění vod

Znečištění plošného či dokonce globálního charakteru představuje acidifikace kontinentálních vodních ekosystémů, zvyšování úživnosti vod čili eutrofizace a globální změny klimatu jako oteplování, vyšší dávky UV záření či znečištění organickými polutanty.

Zdrojem acidifikace jsou imise v suché depozici (prach s velkým množstvím kyselých solí) a plynné depozice, které tvoří reaktivní plyny oxidy síry (SO_2) a oxidy dusíku (NO_x - N_2O , NO , NO_2). Na procesu acidifikace se podílí i uhlovodíky, které vznikají především ze spalovacích procesů. Reakcí oxidů síry a dusíků ve vodě vznikají silné kyseliny – kyselina siřičitá, sírová a dusičná. Těmito reakcemi se výrazně snižuje pH vody, u povrchových a srážkových vod až na pH 2 a tím se zvyšuje koncentrace biodostupných sloučenin kovů a přestávají probíhat hydrochemické a biologické procesy (Adámek et al, 2010).

Eutrofizace je jedním z hlavních globálních problémů ovlivňující jak vyspělé, tak rozvojové země. Definována je jako zvýšená rychlost dodávek organické hmoty do ekosystému především sloučenin dusíku a fosforu. Vysoký obsah živin vede k porušení rovnováhy přirozeného prostředí vod, způsobuje poruchu rovnováhy potravního řetězce a nárůst vysoké koncentrace biomasy, která tvoří fytoplankton. Tento stav může vést ke vzniku vodního květu, jehož přímým dopadem je nadměrná spotřeba kyslíku u dna vodního tělesa. (Nixon, 2009).

Celosvětově bylo přijato rozdělení vod podle obsahu chemických látek a charakteru jejich fyzikálně chemických parametrů, jedná se o rozdělení dle úživnosti nebo-li trofie. Původně byly zohledňovány jak makro, tak mikronutrienty, ale s postupem času se terminologie ustálila na popisu jevů souvisejících s koncentrací a biodostupností forem dusíku a fosforu (Adámek et al, 2010).

Podle množství nutrientů můžeme vody dělit na eutrofizované, oligotrofní, mezotrofní a hypertrofní. Eutrofizované vody mají živin dostatek a tak podporují růst rychle rostoucích rostlin a řas. Vody oligotrofní a mezotrofní podporují růst pomalu rostoucích rostlin, které déle vegetují a nemohou tak konkurovat rychle rostoucím rostlinám, ale poskytují útočiště

různým živočichům a jsou tak důležité pro biodiverzitu prostředí. Hypertrofní vody jsou naproti vodám oligotrofním a mezotrofním téměř bez života, protože obsahují přemíru živných látek (Erhunmwunse et al., 2013).

Celosvětově dochází k narušení přirozeného přísunu živin do vody a to zejména lidskou činností (zvýšené využívání hnojiv, jejich splachy, eroze, vypouštění komunálních a průmyslových vod do vodotečí či atmosférická depozice dusíku v důsledku chovu dobytka a zplodin ze spalování). Za hlavní zdroj dusíku v životním prostředí jsou podle Evropské agentury splachy ze zemědělsky využívané půdy, na znečištění fosforem mají největší podíl průmysl a domácnosti (Volterra, 2002).

Mezi faktory, které podporují eutrofizaci, patří doba zdržení vody. Ta může být způsobena různou hustotou vodních vrstev a typem vody, zda jde o jezero se stojatou vodou či o řeku, kde voda neustále proudí. Dále eutrofizaci ovlivňuje termální stratifikace stojatých vod, teplota a světlo. Eutrofizace probíhá hlavně v létě, kdy dochází ke zvyšování teploty vody a ke zlepšení světelných podmínek. Samotný proces eutrofizace ovlivňuje propustnost vody pro světlo, protože rostoucí řasy stíní a negativně ovlivňují fotosyntézu v hlubších vrstvách vody, a tím i růst vodních makrofyt na dně (Gao and Zhang, 2010).

Při procesu fotosyntézy řas a makrofyt v eutrofních vodních útvech se začne projevovat kolísání koncentrace kyslíku v eufotické vrstvě. Kyslík je produkován během dne fotosyntézou a v noci a v zamračených denních hodinách je spotřebováván. Při zvýšené tvorbě biomasy přestává být eufotická vrstva proniknutelná pro světlo, a tudíž nemůže probíhat proces fotosyntézy. Není produkován kyslík, který je nezbytný pro život ve vodě a veškerý kyslík, jenž je dostupný, je spotřebováván na oxidaci organické hmoty, která se vytvořila v sedimentu na dně vodního tělesa. Voda je tak postupně úplně zbavena kyslíku a mizí z ní veškerý aerobní život. V takové situaci začne voda hnít a zapáchat (Novotny, 2003).

Pro eutrofizované vody jsou typické související fyzikální a chemické změny jako například kolísání pH, výkyvy množství kyslíku nebo nedostatek kyslíku ve spodní vrstvě vodních útvarů, tím může být ovlivněno další využití vody k rekreaci a vody jsou dále nevhodné pro život ryb a dalších organismů (Erhunmwunse et al., 2013).

Eutrofizovaná voda může negativně působit na zdraví lidí i živočichů. Největší zdravotní riziko představuje eutrofizovaná voda, která je upravována na vodu pitnou, protože některé sinice mají schopnost tvořit toxiny, které se nacházejí buď uvnitř buněk sinic, nebo se z buněk uvolňují do vody. Při úpravě vody na pitnou je velmi obtížné toxin odstranit, je jednodušší zabránit růstu sinic, protože je snazší odstranit buňky sinic než volné toxiny.

Toxiny mohou vyvolat řady příznaků počínaje malátností, bolestmi hlavy, průjmem, zvracením, horečkami a podrážděním kůže. Vážná rizika může způsobit i plavení zvířat v eutrofizovaných vodách. Proto je užitečné monitorování eutrofizace. Hlavními důvody monitorování jsou prevence eutrofizace, včasné varování, potřeba znát stupeň rozvoje eutrofizace a výzkum (Volterra, 2002).

3.3.2 Bodové (místní) znečištění vod

Do této kategorie patří především odpadní vody různého složení a účinku, které se zpravidla do vodního prostředí dostávají jedním nebo více výpustnými objekty kanalizací, čistíren odpadních vod a dříve i přímo z technologií výrobních provozů (Erhunmwunse et al., 2013).

Odpadní vody jsou odváděny sítí stokových a kanalizačních přípojek do zařízení na čištění odpadních vod a posléze do recipientu. Odvod je spolehlivý, hospodárný a zdravotně neškodný. Tímto stokové sítě a kanalizační přípojky zajišťují ochranu vodního recipientu před znečištěním odpadními vodami z urbanizovaných povodí (ČSN 75 6101).

3.4 Odpadní vody

V přírodě vyskytující se voda není nikdy chemicky čistá, vždy jsou v ní obsaženy rozpuštěné plyny a rozpuštěné a nerozpuštěné anorganické a organické látky. Některé látky jsou přijímány už v atmosféře, ale k hlavnímu obohacování rozpuštěnými látkami dochází při infiltraci půdou a horninami. Antropogenním zdrojem anorganických a organických látek v přírodních vodách jsou průmyslové a splaškové odpadní vody a nečistoty z ovzduší (Debik and Manav, 2009).

Podle zákona č. 138/73 Sb. se za odpadní vody považují vody použité v sídlištích, obcích, domech, závodech, ve zdravotnických zařízeních a jiných objektech či zařízeních, pokud po použití mají změněnou jakost (složení či teplotu), jakož i jiné vody z nich odtékající, pokud mohou jakost povrchových a podzemních vod ohrozit.

Podle původu můžeme dělit látky obsažené v odpadní vodě na látky organické, které jsou ve vodě obsaženy z jedné třetiny rozpuštěnými látkami, koloidními a suspendovanými látkami a na látky anorganické, které se vyskytují převážně v rozpuštěné formě (Sojka, 2004).

Koncentrace organicky znečišťujících látek se v odpadních vodách vyjadřuje jako jejich celkové množství v jednotkovém objemu vody (mg/l , kg/m^3) nebo množství za čas (kg/den , g/s). Ke zjišťování množství organických látek v odpadní vodě jsou používány

moderní analytické technologie. Množství organických látek je vyjadřováno jako chemická spotřeba kyslíku (CHSK), biochemická spotřeba kyslíku (BSK), ztráta žháním nebo celkový organický uhlík (TOC) (Sojka, 2004).

Látky anorganické se obvykle v odpadní vodě stanovují jako obsah iontů a solí v jejím zdroji. Stanovení těchto látek je důležité, pokud je překročena koncentrace znečišťujících látek 10 g/l. Čištění odpadních vod je zaměřeno především na zaměřené snížení obsahu dusíku a fosforu, protože tyto látky podporují růst řas, tvorbu dalších organismů a tím zvyšování spotřeby kyslíku ve vodních tocích (Sojka, 2004).

3.4.1 Druhy odpadních vod

- Podle původu a způsobu znečištění se odpadní vody člení na (ČSN 75 6101):
- splaškové (domovní) odpadní vody – odpadní vody obsahující splašky z kuchyní, koupelen, prádelen, WC a technické vybavenosti, které neobsahují odpadní vody průmyslové
- infekční odpadní vody – odpadní vody z infekčních oddělen nemocnic, z tuberkulózních sanatorií, z mikrobiologických laboratoří, z výroben očkovacích látek, z přidružených provozů, (tyto odpadní vody obsahují velké množství a různé druhy choroboplodných zárodků a vyžadují proto zvláštní opatření, než jsou vypuštěny do stokové sítě)
- průmyslové odpadní vody – odpadní vody např. z technických provozů, chladicí vody, znečištění těchto vod je nejrůznějšího druhu, záleží na druhu technologie výroby
- odpadní vody ze zemědělství a zemědělské výroby
- srážkové vody – jedná se o dešťové vody včetně vod z tání sněhu a ledu
- ostatní odpadní vody – odpadní vody, které nelze zařadit do některé z předchozích skupin nebo které se dostaly do stokové sítě za nepředvídatelných okolností

3.4.2 Průmyslové odpadní vody

Průmyslové odpadní vody jsou vody, které vznikají při zpracování nebo těžbě organických a anorganických surovin a při výrobním procesu. Mají velmi rozmanitý charakter a složení, záleží na druhu technologie výroby. Většinou dochází k přimíchání i jiných druhů odpadních vod jako například technologické odpadní vody, chladicí vody, splaškové vody, srážkové vody ze znečištěných ploch, srážkové vody z neznečištěných ploch a podzemní vody z hydrogeologických systémů ochrany (Lemaire, 2008).

Podle charakteru znečišťujících látek můžeme průmyslové odpadní vody dělit na převážně anorganicky znečištěné a na převážně organicky znečištěné. Odpadní vody převážně anorganicky znečištěné obsahují anorganické látky nerozpuštěné (odpadní vody ze sklářského a keramického průmyslu) a rozpuštěné (odpadní vody z povrchové úpravy kovů nebo radioaktivní odpadní vody) a proto se nedají biologicky čistit (Chudoba et al., 1991).

Převážně organicky znečištěné odpadní vody se dělí podle jejich biologické rozložitelnosti a toxicity na látky rozložitelné a netoxické (aminokyseliny, mastné kyseliny), látky rozložitelné a ve vyšších koncentracích toxické (formaldehyd, fenol), látky obtížně rozložitelné a netoxické (huminové kyseliny) a látky obtížně rozložitelné a toxické (pesticidy, chlorované uhlovodíky). Biologickým čištěním lze odstranit jen látky biologicky rozložitelné (Chudoba et al., 1991).

3.4.3 Splašková odpadní voda

Splaškové odpadní vody bývají silně zakalené a vyznačují šedou až šedohnědou barvou. Čerstvé splašky nemají příliš intenzivní zápach. Avšak po několika hodinách dochází k vyčerpání rozpuštěného kyslíku a začnou tedy probíhat anaerobní pochody, odpadní voda se stane intenzivně páchnoucí a ztmavne. Vše probíhá díky reakci vznikající sulfidické síry se sloučeninami železa za vyloučení černého FeS (Pitter, 1999).

Základním měřítkem pro vyjadřování znečištění odpadních vod je tzv. ekvivalentní obyvatel (EO). Jedná se o znečištění vyprodukované jedním obyvatelem za jeden den a používá se především ke stanovení potřebného výkonu čistírny odpadních vod, zejména pro biologickou část čištění odpadní vody. Nejvýznamnějšími ukazateli pro zjištění kvality splaškových odpadních vod jsou parametry CHSK, BSK₅, N_{celk}, P_{celk}, pH a teplota (Sojka, 2004).

Předpokládá se, že denní hodnota spotřeby vody na obyvatele je shodná s množstvím odpadních vod připadajícího na jednoho obyvatele. U splaškových vod v ČR se podle normy (ČSN 75 6081) počítá s následující průměrnou specifickou denní potřebou vody (v litrech na 1 obyvatele za 1 den):

- 100 až 150 – byt s výtokem vody, WC, koupelnou a ústřední přípravou teplé vody
- 80 až 110 – byt s výtokem vody, WC, koupelnou a lokální přípravou teplé vody
- 60 až 100 – byt s výtokem vody, WC, koupelnou se sprchovým koutem nebo veřejné ubytovací a stravovací zařízení

- 40 až 80 – byt s výtokem vody, bez koupelny
- 20 až 60 – byt nepřipojený na vodovod, tedy s odběrem vody z uličních stojanů, nebo byt v nájemním domě se společným WC a 1 výtokem vody v poschodí

U městských odpadních vod činí specifická denní potřeba vody 300 litrů na 1 obyvatele za 1 den a to proto, že se městské odpadní vody míchají s průmyslovými odpadními vodami. Množství odpadních vod kolísá během dne, týdne i roku.

3.4.3.1 Znečišťující látky ve splaškových odpadních vodách

Látky, které jsou obsažené ve splaškových odpadních vodách, bývají různého původu a složení. Ve vodě se mohou vyskytovat látky, které jsou již součástí pitné vody, dále látky z produktů lidské činnosti v domácnostech, metabolismu živých organismů a průmyslové a zemědělské výroby nebo látky ze srážkových odpadních vod a z vod balastních (Sojka, 2004).

Orientační složení splaškových (domovních) odpadních vod (ČSN 75 6101):

hodnota pH	6,5 - 8,5
sediment po 1 hodině	3 - 4,5 mg/l
nerozpuštěné látky (NL)	200 - 700 mg/l
z toho usaditelné látky	73%
neusaditelné látky	27%
rozpuštěné látky (RL)	600 - 800 mg/l
BSK ₅ (s potlačením nitrifikace)	100 - 400 mg/l
CHSK - Cr	250 - 800 mg/l
N _{celk}	30 - 70 mg/l
N-NH ₄ ⁺	20 - 45 mg/l
P _{celk}	5 - 15 mg/l

Hlavní podíl znečišťujících látek splaškových odpadních vod tvoří fekálie a moč, které tvoří asi 80 % organických látek ve splaších.

Člověk produkuje asi 120 g až 330 g fekálií za den. Na sušinu připadá asi 30 g až 75 g. Průměrně lze tedy počítat, že za 1 den člověk vyprodukuje 250 g fekálií o sušině 50 g. Počítá-

li se s denní spotřebou vody 150 litrů na 1 obyvatele za 1 den, připadá na sušinu fekálií ve splaškové vodě průměrně okolo 330 mg.l^{-1} , z toho připadá na organické látky přibližně 300 mg.l^{-1} .

Sušinu fekálií tvoří střevní bakterie, lipidy, bílkoviny a polysacharidy což je asi 90 % organických látek. Na anorganické látky tedy zbývá asi jen 10 % a tvoří je převážně anorganický dusík a fosfor vázaný na vápník a hořčík. Dále se v malých množstvích ve fekáliích vyskytují steroidní sloučeniny a žlučové kyseliny (Pitter, 1999).

Člověk denně vylučuje asi 0,6 až 2,0 litru moči, průměrně to je asi 1,5 litru o sušině 60 g. Organické látky se v sušině vyskytují v množství asi 35 g a látky anorganické o množství 25 g. Je-li tedy počítáno s průměrnou denní specifickou potřebou 150 litrů na 1 obyvatele, připadá ve splaškové vodě na sušinu moče asi 400 mg.l^{-1} , z toho asi 230 mg.l^{-1} na organické látky a 160 mg.l^{-1} na anorganické látky (Trojan, 2011).

V moči se nachází velké množství prvků jako např. sodík, draslík, chloridy nebo také hippurinová a močová kyselina, fenoly nebo močové barvivo urochrom. Z organických látek připadá největší podíl na dusíkaté látky, které jsou nejvíce zastoupeny močovinou, v menším množství se vyskytují aminokyseliny a amoniakální dusík. Z anorganických látek dominuje sodík a chloridy, dále se vyskytují sírany a fosforečnany (Trojan, 2011).

Kromě fekálií a moči se ve splaškových vodách nachází i různé rostlinné a živočišné zbytky potravy z kuchyní a části namáčecích, pracích a čisticích prostředků (Pitter, 1999).

3.4.3.2 Složení a vlastnosti splaškových odpadních vod

Složení splaškových vod je závislé na způsobu života obyvatel, životní úrovni a technické vybavenosti domácností i obcí, protože výsledné koncentrační údaje ve splaškových vodách závisí na každodenní potřebě pitné vody a tak se nedá předpovědět jejich přesné složení. Při projektování čistíren odpadních vod v ČR se vychází z produkce specifického znečištění v gramech za 1 den na 1 obyvatele (populační ekvivalent) (Zanetti et al., 2012).

Maximum průtoku vody je téměř shodné s maximem znečištění a závisí na režimu dne obyvatelstva. Tím dochází k výkyvům ve složení splaškových odpadních vod. Nutné je ale počítat i se změnami ve složení během toku v kanalizaci. Z fyzikálního hlediska může docházet k dispergaci nebo naopak koagulaci některých složek. Chemické změny spočívají v hydrolyze, oxidaci, redukci, srážení či kompletaci (kovů a fosforečnanů). Avšak největší změny ve složení jsou způsobeny biologickými procesy. Vzhledem k bohatému biologickému osídlení splaškových vod a přítomnosti většinou snadno biologicky rozložitelných látek

dochází již v kanalizaci k biochemickým transformacím organických látek. Podle kyslíkových poměrů mohou probíhat jak aerobní, tak i anaerobní pochody, které jsou ve splaškových vodách nežádoucí, protože vedou k tvorbě sulfidické síry, k sulfonové korozi zdiva stok a k pachovým závadám (Pitter, 1999).

Teplota splaškových vod v kanalizaci závisí na ročním období. V zimě se obvykle pohybuje v rozmezí od 8 °C do 12 °C, v létě se přibližuje 20 °C. Se zvyšující se teplotou urychlují biochemické pochody, takže se snáze vyčerpá rozpuštěný kyslík. Během dne teplota kolísá jen málo, k větším výkyvům může docházet při vypouštění některých teplých průmyslových odpadních vod. Reakce splaškových odpadních vod bývá slabě alkalická. Hodnota pH se obvykle pohybuje v rozmezí asi od 6,5 do 8,5 (Pitter, 1999).

Z fyzikálního hlediska se ve splaškových vodách nacházejí látky rozpuštěné i nerozpuštěné, které se dále dělí na látky usaditelné a neusaditelné. Látky nerozpuštěné bývají buď sunuty po dně jako například písek a hlína nebo jsou unášeny vodou jako papír, či jemný kal z rozmělněných organických zbytků (Adámek, 2010).

3.4.3.3 Anorganické a organické látky ve splaškových odpadních vodách

Základní anorganické složení splaškových vod je dáno složením vody pitné a užitkové pro domácnosti a hygienická zařízení. Největší koncentrace anorganických látek pochází z moči, fekálií, kuchyňských odpadků, pracích a čisticích prostředků a ze znečištění ulic a veřejných prostranství. Jde zejména o chloridy, sodík, draslík, fosforečnany a anorganické formy dusíku, vznikající při biologickém rozkladu organických dusíkatých látek, především močoviny. Přírůstek anorganických rozpuštěných látek se pohybuje řádově ve stovkách mg.l^{-1} (Pitter, 1999).

Sloučeniny dusíku se obvykle vyskytují ve splaškových vodách v množství asi 12 g na 1 obyvatele za 1 den. Hlavním zdrojem dusíkatých látek je moč, ve které je nejvíce zastoupena močovina. Močovina však velmi snadno podléhá biologické hydrolyze a rozkládá se na amoniakální dusík. Proto se nejvíce močoviny vyskytuje jen ve zcela čerstvých splaškových vodách. Časem její koncentrace klesá a zvětšuje se naopak koncentrace amoniakálního dusíku. Biologickým změnám snadno podléhají i ostatní formy organicky vázaného dusíku. Proto se kvalitativní i kvantitativní zastoupení jednotlivých forem organicky vázaného dusíku značně mění v závislosti na čase (Pitter, 1999).

Hlavními dusíkatými látkami obsaženými v čerstvých splaškových vodách jsou amoniakální dusík, močovina a volné a vázané aminokyseliny. Koncentrace se mohou značně

lišit v závislosti na potřebě vody a u městských vod závisí na podílu průmyslových odpadních vod. Proto je obtížné uvádět obecně platné průměrné koncentrace (Pitter, 1999).

Z ostatních organických látek jsou ve splaškových vodách obsaženy mikrokomponenty moči a fekálií. Jde o steroly, žlučové kyseliny, žlučová a močová barviva, močovou kyselinu a produkty jejich biotransformací. Splaškové vody obsahují také anorganické a organické komplexotvorné látky, jako např. kyselinu nitrilotrioctovou, huminové látky a některé aminokyseliny a polysacharidy. Základními parametry pro posuzování množství organického znečištění splaškových odpadních vod jsou BSK₅ a CHSK.

Množství organických látek je poměrně stálé. Obvykle se předpokládá základní produkce znečištění přibližně mezi 50 - 70 g BSK₅ na 1 obyvatele za 1 den. Vychází-li se z potřeby 150 litrů na 1 obyvatele za 1 den, lze splaškové vody charakterizovat dle tabulky č. 1.

Charakteristika splaškových odpadních vod (při potřebě 150 litrů na 1 obyvatele za 1 den)	
BSK ₅	150 - 400 mg.l ⁻¹
CHSK _{Cf}	800 mg.l ⁻¹
N _{celk}	do 70 mg.l ⁻¹
P _{celk}	do 50 mg.l ⁻¹
veškeré látky (VL)	1200 mg.l ⁻¹
rozpuštěné látky (RL)	830 mg.l ⁻¹
nerozpuštěné látky (NL)	370 mg.l ⁻¹

Tabulka č. 1 – Charakteristika splaškových odpadních vod

Poměr CHSK k BSK₅ mívá obvykle hodnotu 2. Veškeré látky jsou tvořeny asi z 50 % organickými a z 50 % anorganickými látkami. U rozpuštěných látek dominují anorganické podíly nad organickými a u nerozpuštěných látek je tomu naopak. Pokud se týká hodnot BSK₅ a CHSK, pak 50 % připadá na rozpuštěné a 50 % na nerozpuštěné organické látky. Převážná část sloučenin fosforu a dusíku je přítomna v rozpuštěné formě (Pitter, 1999).

Pro biologické čištění je velmi důležitý poměr C : N : P v odpadní vodě, který se zpravidla udává jako poměr CHSK : N : P nebo jako poměr BSK₅ : N : P. Účinnost biologického čištění může být negativně ovlivněna deficitem nutrietiů (N, P), které jsou nepostradatelné pro tvorbu aktivovaného kalu či biofirmy (Pitter, 1999).

Požadavky na jakost městských a splaškových odpadních vod jsou dány kanalizačním řádem a nařízením vlády ČR č. 82/1999 Sb. Kromě toho jsou požadavky na jakost zahrnuty i v zákonu č. 58/1998 o poplatcích za vypouštění odpadních vod do vod povrchových. Požadavky shrnuté v nařízení vlády ČR se týkají ukazatelů a jejich přípustných hodnot ve splaškových a městských odpadních vodách vypouštěných do vod povrchových. Jedná se o ukazatele $CHSK_{Cr}$, BSK_5 , nerozpuštěné látky (NL), amoniakální dusík ($N-NH_4^+$), celkový fosfor (P_{celk}) a celkový anorganický dusík (N_{anorg}). Přípustné hodnoty ukazatelů se liší podle velikosti zdroje znečištění (podle počtu ekvivalentních obyvatel EO). Požadavky na přípustnou koncentraci nutrietů (N, P) byly zařazeny z důvodu potlačení eutrofizace povrchových vod.

3.5 Odstraňování dusíku

Je několik důvodů, proč zkoumat koncentraci sloučenin dusíku v přírodních vodách a proč se zabývat jejich odstraňováním z vod odpadních. Mezi nejzávažnější důvody patří, že amoniakální dusík má vysokou spotřebu kyslíku na biochemickou oxidaci a je toxický pro vodní živočichy. Dalším závažným důvodem je, že sloučeniny dusíku umožňují velký nárůst biomasy a tím se podílejí na eutrofizaci povrchových vod. A vyšší koncentrace dusičnanů v pitné vodě jsou nebezpečné pro děti kojeneckého věku, u kterých způsobují methemoglobinaemii (Chudoba et al., 1991).

Anorganický dusík se v odpadních vodách nejčastěji vyskytuje ve formě amoniakální. Mezi známé způsoby jeho odstraňování patří zachycování na měničích iontů, stripování vzduchem, oddestilování z alkalického prostředí, vysrážení ve formě fosforečnanu amonnohořečnatého a biologické odstranění nitrifikací a denitrifikací (Chudoba et al., 1991).

Způsoby odstraňování dusíku můžeme rozdělit na fyzikálně-chemické a biologické. Fyzikálně-chemické způsoby využívají různé chemické a fyzikální procesy na odstranění dusíku z vod. Používá se obrácená osmóza, elektrodialýza, iontová výměna, stripování amoniaku nebo srážení amoniaku. Nevýhodou těchto způsobů je ekonomická náročnost (Buday, 2002).

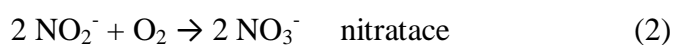
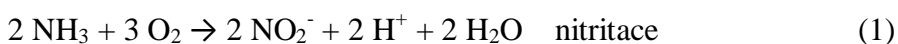
Hlavní význam v technologii vody má však biologická nitrifikace a biologická denitrifikace. Biologické způsoby odstraňování dusíku z vod využívají biologické pochody probíhající v přírodě. Spočívají v odstraňování anorganického dusíku v biochemické oxidaci amoniakálního dusíku na dusitany a dusičnany – nitrifikace a v jejich následující biochemické redukci na plynný dusík - denitrifikace (Kumar and Lin, 2010).

3.5.1 Biologická nitrifikace

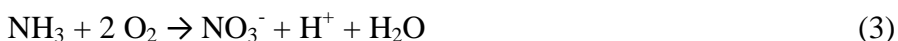
Biologická nitrifikace způsobuje biochemickou oxidaci amoniakálního dusíku, která probíhá dle zjednodušeného schématu ve dvou stupních na dusitany a dusičnany. V prvním stupni oxiduje amoniakální dusík na dusitany pomocí nitrifikačních bakterií rodu *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira* a *Nitrosocystis*, které jsou souhrnně označovány jako AOB (Ammonium Oxidizing Bacteria). Ve druhém stupni jsou vzniklé dusitany oxidovány na dusičnany pomocí mikroorganismů *Nitrobacter* a *Nitrocystis*, které jsou zahrnuty do skupiny NOB (Nitrite Oxidizing Bacteria). Proto se dusitany nemohou ve vodě hromadit a jejich koncentrace bývá velmi nízká. Nitrifikační bakterie podílející se na rozkladu, patří do skupiny *Nitrobacteraceae* (Cabezas et al., 2009).

Nitrobacteraceae jsou Gram-negativní, chemolitotrofní a striktně aerobní bakterie, jejichž přirozeným habitatem je voda a půda. V přírodě jsou hojně rozšířeny. Mají tendenci ulpívat na různých površích, a proto se hromadí ve dnových sedimentech, v půdě a v nerozpuštěných látkách ve vodě. Proto pokud je vytvořeno vhodné prostředí, probíhá ve vodách v oxických podmínkách nitrifikace celkem snadno. Jako zdroj energie slouží nitrifikačním bakteriím oxidace amoniakálního dusíku a zdrojem uhlíku je CO₂. Množství získané energie je malé a pro nitrifikační bakterie je proto charakteristická malá specifická tvorba nové biomasy. Z 1 g dusíku se vytvoří jen asi 0,16 g až 0,19 g biomasy. Dalším charakteristickým rysem je dlouhá generační doba, asi desetkrát delší než u organotrofních bakterií (Chudoba et al., 1991).

Nitrifikace probíhá podle rovnic:



Sumární vzorec:



K úplné oxidaci 1 g amoniakálního dusíku se teoreticky spotřebuje celkem 4,57 g kyslíku. Avšak energie uvolněná při nitrifikaci je využita k syntéze nové biomasy nitrifikujících mikroorganismů, při čemž se část kyslíku spotřebuje. Proto je spotřeba kyslíku menší. Udává se, že k úplné nitrifikaci 1 g amoniakálního dusíku je skutečně třeba asi 4,33 g

kyslíku. Z hlediska kyslíku je nejvýznamnější spotřeba spojena s oxidací na dusitany. Kromě toho se při této reakci uvolňují vodíkové ionty, které okyselují prostředí (Šálek a Tlapák, 2006).

Mezi faktory, které nejvíce ovlivňují průběh nitrifikace, patří teplota, hodnota pH, koncentrace rozpuštěného kyslíku, zastoupení a koncentrace různých forem dusíku, doba zdržení aktivovaného kalu a složení odpadní vody (viz. kap. 2.5.3.3). Nitrifikující mikroorganismy jsou velmi citlivé i na složení odpadní vody a druhy anorganických a organických látek, které mohou proces nitrifikace potlačovat. Nejčastěji je inhibován první stupeň nitrifikace. To má značný význam při stanovování BSK a při biologickém čištění průmyslových odpadních vod (Ahn, 2006).

3.5.1.1 Metoda zkrácené nitrifikace odpadní vody

Objevují se nové alternativní postupy umožňující značné energetické a surovinové úspory ve srovnání s tradiční nitrifikací a denitrifikací. Na rozdíl od uvedeného konvenčního postupu jsou tyto postupy často postaveny na aplikaci nedávno popsanych biochemických procesů a bývají vhodné jen pro některé typy odpadních vod (Zanetti et al, 2012; Fux et al., 2002).

Metoda zkrácené nitrifikace je inovativní technologie na odstraňování dusíku z odpadních vod, která přináší energetické a materiálové úspory a mnohdy umožňuje i efektivnější odstraňování znečištění. Dosažení zkrácené nitrifikace je podmíněno vytvořením specifických podmínek, které limitují aktivitu bakterií NOB (Zanetti et al, 2012).

Možností, jak výrazně omezit provozní náklady na odstranění dusíku z odpadní vody, je metoda zkrácené nitrifikace. V tomto případě jsou fyzikálně-chemické podmínky oxické fáze nastaveny tak, aby výsledným produktem jdoucím následně do anoxické fáze nebyly dusičnany, ale dusitany. Z hlediska procesu znamená toto zkrácení řadu výhod. Teoreticky by vzhledem ke stechiometrickým poměrům biochemických reakcí spotřeba kyslíku pro oxidaci N-amon na dusitany byla o 25 % nižší než v případě nezkrácené nitrifikace nebo denitrifikace. Rychlost denitrifikační reakce při využití dusitanů jako finálního akceptoru elektronů je udávána 1,5x až 2x vyšší než v případě dusičnanů. Další uváděnou výhodou je až o 30 % snížení objemu narostlé biomasy a o cca 20 % nižší emise CO₂ (Turk and Mavinic, 1989).

Hromadění dusitanů je nezbytné k realizaci alternativních postupů biologického odstraňování amoniakálního dusíku z odpadních vod. Může být cíleně vyvoláno různými zásahy do nitrifikačního systému, které vedou k potlačení funkce organismů oxidujících dusitany na dusičnany (NOB bakterie) a při zachování funkce organismů zodpovědných za

oxidaci N-amon na dusitanový dusík (AOB bakterie) (Juretschko et al., 1998). Ve všech případech využíváme skutečnosti, že bakterie NOB jsou obecně citlivější na podmínky panující v biologickém reaktoru. Jednou z možností, jak docílit dlouhodobé akumulace dusitanů při nitrifikaci je provoz reaktoru při krátké době zdržení biomasy aktivovaného kalu. Další možností je podpořit zvyšování koncentrace dusitanů provozováním systému při teplotách vyšších než 25 °C, nebo popřípadě při limitaci koncentrace rozpuštěného kyslíku mezi 0,5 – 1,5 mg.l⁻¹ (Radechovský et al., 2012). Vzhledem k tomu, že rychlost růstu NOB je za vhodných podmínek významně nižší než rychlost růstu AOB, může při takto nastolených podmínkách docházet k vyplavování NOB ze systému (Geets et al., 2006).

Při čištění odpadní vody s vysokou koncentrací amoniakálního dusíku je další možností využití inhibičního vlivu vysokých koncentrací specifických sloučenin dusíku účastnících se nitrifikačního procesu. Zásadní význam má především značná citlivost NOB na vysoké koncentrace volného amoniaku (FA – Free Ammonia), volné kyseliny dusité (FNA – Free Nitrous Acid), popřípadě disociovaného dusitanového aniontu. Tyto látky jsou schopny svou přítomností zastavit průběh nitrifikace na dusitanovém stupni. Nejčastěji se uvádí, že selektivní inhibici NOB při zachování aktivity AOB způsobuje koncentrace FA 0,1 – 1 mg.l⁻¹ nebo koncentrace FNA 0,2 – 2,8 mg.l⁻¹ (Bae et al., 2003, Anthonisen et al., 1976).

Koncentrace FA a FNA se ale během jednoho aktivačního cyklu v pozorovaném biologickém systému může výrazně měnit. FA ovlivňuje biomasu především na začátku nitrifikační fáze a postupně klesá její koncentrace. Současně ale narůstá koncentrace FNA, jejíž vliv může být významný zvláště ke konci cyklu. Změny v koncentraci disociovaného dusitanového dusíku nemusí být během jednoho cyklu tak zásadní jako v případě FA a FNA (Zeng et al., 2013).

Proces úplné i zkrácené nitrifikace je ovlivňován řadou faktorů. Zejména se jedná o teplotu čištěné vody, koncentraci rozpuštěného kyslíku, hodnotou pH, dobu zdržení aktivovaného kalu a koncentraci volného amoniaku a volné kyseliny dusité. Tyto faktory mohou ovlivnit nejen účinnost přeměny N-amon na oxidované formy, ale také jejich vzájemný poměr. AOB a NOB mají odlišné nároky na optimální podmínky prostředí, různé limitní a optimální hodnoty pH, afinitu k rozpuštěnému kyslíku, různou citlivost k toxickým formám dusíku (NH₃, HNO₂) a rozdílnou rychlost nárůstu biomasy v závislosti na teplotě (Lin and Zhang, 2010). Na základě těchto odlišností je možné zachovat aktivitu AOB a potlačit růst a činnost NOB, což v důsledku znamená hromadění dusitanového dusíku, který již není dále oxidován a může být následně za anoxických podmínek denitrifikován (Zanetti et al., 2006; Geets et al., 2006).

Jedním ze zásadních faktorů mající vliv na průběh biochemické oxidace N-amon je koncentrace rozpuštěného kyslíku v reaktoru. Pro optimální průběh oxických procesů v aktivační nádrži se jako doporučená koncentrace obvykle udává 2 mg.l^{-1} . Tato hodnota je dostačující pro obě skupiny nitrifikačních organismů. Pokud je však hladina níže než cca 1 mg.l^{-1} , začíná být kyslík pro průběh nitrifikace limitujícím faktorem (Hao et al., 2005). V literatuře uváděné hodnoty kyslíkové saturační konstanty obou skupin nitrifikačních bakterií se liší. Obvykle se udává pro AOB $0,3 - 0,75 \text{ mg.l}^{-1}$, zatímco pro NOB je to $1,1 - 1,75 \text{ mg.l}^{-1}$ (Aslan et al., 2009; Wiesmann, 1994).

Hodnoty saturační konstanty závisí na mnoha faktorech, zejména na typu použité kultury a velikosti vloček aktivovaného kalu, kterými musí kyslík difundovat. Obecně platí, že konstanta pro AOB je nižší než v případě NOB. Vzhledem k rozdílné kyslíkové afinitě obou skupin nitrifikačních bakterií je tedy možné nízkých koncentrací kyslíku využít k dosažení zkrácené nitrifikace, jak potvrzuje řada výzkumných prací (Shuang et al., 2013; Geets et al., 2006).

Regulace koncentrace kyslíku na rozdíl např. od úpravy pH či teploty nevede ke zvýšení provozních nákladů. Naopak limitace hladiny kyslíku v reaktoru snižuje nároky na množství kyslíku do reaktoru vstupujícího a tedy i energetické výdaje na zajištění aerace.

Rozpuštěný kyslík je přednostně spotřebováván na oxidaci N-amon, což při jeho nedostatku znevýhodňuje NOB. Udržováním koncentrace rozpuštěného kyslíku v určitém rozmezí (obvykle $0,5 - 1 \text{ mg.l}^{-1}$) lze napomoci kumulaci dusitanů (Zanetti et al., 2006). Na druhou stranu, v souvislosti s limitací kyslíku při nitrifikaci odpadní vody je jako negativní důsledek často zmiňována nižší účinnost nitrifikace a špatná sedimentace kalu (Pacek et al., 2011).

3.5.2 Biologická denitrifikace

Denitrifikace je proces navazující na nitrifikaci. Představuje biochemickou redukci sloučenin dusíku ve vyšším oxidačním stupni na plynné sloučeniny, především na N_2O a N_2 . Mikroorganismy využívají energii vzniklou během nitrifikace a používají jí pro stavbu své buněčné hmoty. K tomu aby denitrifikace probíhala na rozdíl od nitrifikace, musí být přítomen energetický zdroj, kterým většinou bývá organická sloučenina (Cabezas et al., 2009).

Většina denitrifikantů patří mezi fakultativně anaerobní a organotrofní (heterotrofní) bakterie, které spadají do různých biochemických a taxonomických skupin. Společně mají to, že dokážou využívat dusitanové a dusičnanové ionty jako akceptor elektronů při oxidaci

organických látek v nepřítomnosti molekulového dusíku. Poněvadž elektrony jsou snadněji přijímány molekulárním kyslíkem, probíhá denitrifikace dominantně za anoxických podmínek (Ahn, 2006).

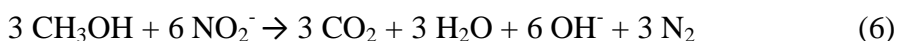
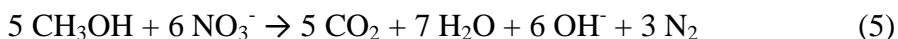
Bakterie využívají oxidovaných forem dusíku asimilačně nebo disimilačně. Nitrátová asimilace je proces redukce dusičnanů na amoniak za účelem získání dusíku pro syntézu buněčné hmoty. Při nitrátové disimilaci využívají organismy dusičnanový dusík jako konečný akceptor elektronů místo molekulárního kyslíku. Konečným produktem nitrátové disimilace může být dusitan, amoniak, oxid dusný nebo plynný dusík, záleží na druhu mikroorganismu a podmínkách prostředí. Největší počet druhů schopných denitrifikace zahrnují rody *Micrococcus*, *Alcaligenes*, *Denitrobacillus* a *Pseudomonas* (Chudoba, 1991).

Stejně jako nitrifikace probíhá i denitrifikace ve vodách poměrně snadno, pokud jsou dodrženy anoxické podmínky. Denitrifikace může být příčinou ztrát dusíku při dusíkových bilancích ve vodách a při biologickém čištění odpadních vod. Denitrifikace se v technologii vod cíleně používá pro odstraňování sloučenin dusíku při biologickém čištění odpadních vod (Ahn, 2006).

Schematicky probíhá denitrifikace podle rovnice:



Příklad rovnice denitrifikace pro metanol:



Z reakcí je vidět, že se v procesu denitrifikace uvolňují hydroxidové ionty OH^- , což může v případě nízkých tlumivých kapacit vést k rychlému vzrůstu pH a následně k inhibici procesu. Z 1 g dusičnanového dusíku vznikne asi 70 mmol OH^- . Při denitrifikaci dochází k alkalizaci prostředí a při nízké tlumivé kapacitě vody může dojít k výraznému zvýšení její hodnoty pH (Ahn, 2006).

Denitrifikaci ovlivňuje mnoho faktorů. Mezi nejvýznamnější patří hodnota pH, která má široké rozmezí od 3,9 do 9. Optimální hodnota se pohybuje mezi 7 a 8. Denitrifikace je méně citlivá na změny hodnot pH vody než nitrifikace. Dalším faktorem, který denitrifikaci ovlivňuje je přítomnost kyslíku, protože denitrifikace probíhá v anoxickém prostředí nebo jen

při velmi malých koncentracích rozpuštěného kyslíku, menších než $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$. Optimální teplota je kolem $20 \text{ }^\circ\text{C}$. S vyšší teplotou je denitrifikace rychlejší. Dalším faktorem, který určuje průběh denitrifikace, je množství lehce biologicky rozložitelného substrátu. Teoretická spotřeba redukující látky závisí na výchozí dusíkaté sloučenině a konečné formě redukovaného produktu, jímž může být N_2 nebo N_2O (závisí na podmínkách procesu) a jako meziprodukt redukce dusičnanů i NO_2^- (Kim and Hao, 2001).

K faktorům, spojeným s produkcí dusitanů, patří zejména přítomnost nedisociovaného amoniaku, změny teploty, zvýšené pH, nízká koncentrace kyslíku, zvýšení odkalování systému, náhlé zvýšení zatížení a redukce dusičnanů (Zanetti et al., 2012).

3.5.3 Faktory ovlivňující nitrifikaci

Proces nitrifikace je ovlivněn mnoha faktory. Mezi nejdůležitější patří teplota, hodnota pH, koncentrace rozpuštěného kyslíku, objemové zatížení a stáří kalu.

3.5.3.1 Vliv teploty

Teplota je jedním z hlavních faktorů ovlivňující rychlost nitrifikace. Dohromady s ostatními faktory vytváří vhodné prostředí pro růst nitrifikačních bakterií a zajišťuje správný průběh nitrifikace. Směsná kultura kultivovaná v nesterilních podmínkách má značnou odolnost ke změnám teploty v rozmezí 10 až $30 \text{ }^\circ\text{C}$, protože dochází k adaptaci a případně i k selekci různých druhů mikroorganismů (Chudoba et al., 1991). Jako optimální teplotní rozmezí pro bakterie AOB se uvádí teplota 35 až $40 \text{ }^\circ\text{C}$. V těchto podmínkách rostou tyto bakterie rychleji než bakterie NOB. Účinnost čištění je při poklesu teploty na $10 \text{ }^\circ\text{C}$ snížena přibližně na polovinu, protože nitrifikační bakterie jsou mnohem citlivější na teplotu než bakterie organotrofní (Cabezas et al., 2009). Z rychlosti růstu potom vyplývá hodnota potřebného věku kalu v systému, ve kterém nitrifikace probíhá (Henze et al., 2008).

V aktivačním procesu probíhá nitrifikace ve velmi širokém teplotním rozmezí mezi 5 – $30 \text{ }^\circ\text{C}$, ale s poklesem teploty se snižuje její rychlost a dochází k hromadění dusitanů. Optimální teplota pro čisté kultury nitrifikačních bakterií je v rozmezí 28 – $32 \text{ }^\circ\text{C}$ (Lyles et al., 2008).

3.5.3.2 Vliv pH

Z reakce oxidace amoniaku na dusitan je zřejmé, že probíhající nitrifikace snižuje pH prostředí. Mikroorganismy mají vůči výkyvům pH jen určitou toleranci, je potřeba přihlížet i k pH prostředí, ve kterém se nitrifikace odehrává. Optimální pH pro nitrifikaci se obvykle

uvádí rozsah 7,9 – 8,2 pro 1. stupeň a 7,2 - 7,6 pro 2. stupeň. Při nízkém pH probíhá nitrifikace velmi pomalu, především v důsledku inhibice enzymatické aktivity nitrifikačních bakterií a dále dochází ke snížení tlumivé kapacity prostředí a hromadění dusitanů (Gilbert et al., 2012).

Význam pH spočívá v jeho přímém vlivu na aktivitu bakterií a je jedním z nejdůležitějších faktorů určujících koncentraci neionizovaných forem dusíkatého znečištění (NH_3 a HNO_2) (Fatone et al., 2006).

Aktivovaný kal lze adaptovat na pH v poměrně širokém rozmezí od 6,0 do 9,0. Při čištění městských odpadních vod je optimální pH v rozmezí 7,0 až 7,5. Při hodnotách pod 6,0 dochází k inhibici nitrifikace (Ruiz et al., 2003).

Přípustné pH čistěných odpadních vod bude závislé na tom, zda kyselost či zásaditost je způsobena organickými či anorganickými sloučeninami. Jsou-li příčinou kyselosti nebo zásaditosti organické látky, které se v nádrži rozkládají a tím se odstraňují z roztoku, může být pH čistěné vody ve velice širokém rozmezí od 5,0 do 11,0. Jsou-li příčinou nízkých nebo vysokých hodnot pH anorganické kyseliny nebo zásady, je neutralizace nutná, aby pH čistěné vody bylo v rozmezí 6,0 až 8,0 (Ruiz et al., 2003).

Vyšší pH v reaktoru silně zatíženým N-amon má za následek vyšší koncentraci volného NH_3 . To vede k inhibici činnosti nitrifikačních bakterií, zejména NOB, které jsou schopny tolerovat koncentraci NH_3 o jeden až dva řády nižší než AOB. Vyšší pH mezi 7,5 až 8,5 proto působí hromadění AOB a tím i dusitanů. Pro udržení alkalického pH, které by zvýhodňovalo činnost AOB, musí být hodnota pH regulována, protože během první fáze nitrifikace dochází k jeho snižování. Při pH pod neutrální hodnotou v případě vyšší koncentrace dusitanů v reaktoru se objevuje nedisociovaná toxická forma HNO_2 . NOB jsou obecně citlivější vůči nedisociovaným formám dusíku a jejich činnost je inhibována v případě působení NH_3 i HNO_2 dříve než u AOB (Bagchi et al., 2010).

3.5.3.3 Vliv rozpuštěného kyslíku

Koncentrace kyslíku je jedním z důležitých ukazatelů kyslíkového režimu vod a indikátorem čistoty toků. Pro průběh nitrifikace je koncentrace rozpuštěného kyslíku nejdůležitějším faktorem. Ovlivňuje účinnost nitrifikace, aktivitu bakterií AOB a NOB a určuje výsledné oxidované formy dusíku. Nitrifikační bakterie jsou schopné existovat i v podmínkách anoxických i anaerobních, ale oxidace amoniaku nebo dusitanů může probíhat jen v přítomnosti rozpuštěného kyslíku (Ruiz et al., 2003; Fang et al., 2009).

Minimální koncentrace kyslíku, která je potřebná pro nitrifikaci ve směsné kultuře mikroorganismů se liší u různých autorů, a to od 0,3 do 1,5 mg.l⁻¹. Při poklesu koncentrace rozpuštěného kyslíku pod 0,5 mg.l⁻¹ dochází k poklesu účinnosti odstraňování N-amon. Pro uspokojivý průběh nitrifikace je nezbytná dostatečná tlumivá kapacita, která by v průběhu nitrifikace neměla klesnout pod hodnotu 1,0 mmol.l⁻¹. Nízké koncentrace kyslíku mohou způsobovat hromadění dusitanů (Buday, 2002).

3.5.3.4 Vliv objemového zatížení a stáří kalu

Stáří kalu má vliv jak na účinnost čištění, tak i na složení a vlastnosti aktivovaného kalu, které nakonec vždy účinnost ovlivňuje. Pro nitrifikační organismy se udává optimální stáří kalu 10 až 12 dní. U městských odpadních vod lze dosáhnout účinnosti nitrifikace vyšší než 90 % díky zatížení kalu pod 0,30 kg.kg⁻¹.d⁻¹, při dostatečně vysoké teplotě a při stáří kalu nad 5 dní. Pokud je nižší doba zdržení, než je generační doba organismů, dochází k jejich vyplavování a klesá tak účinnost čištění. Při odstraňování dusíku je možné využít rozdílnou rychlost růstu bakterií. NOB rostou pomaleji, proto při nižším stáří kalu může vést k jejich vyplavení a následnému hromadění dusitanů. Při stáří kalu menším než 2 dny dochází ke snižování účinnosti a pravděpodobně i k vyplavování rychleji rostoucích bakterií AOB (Henze et al., 2008).

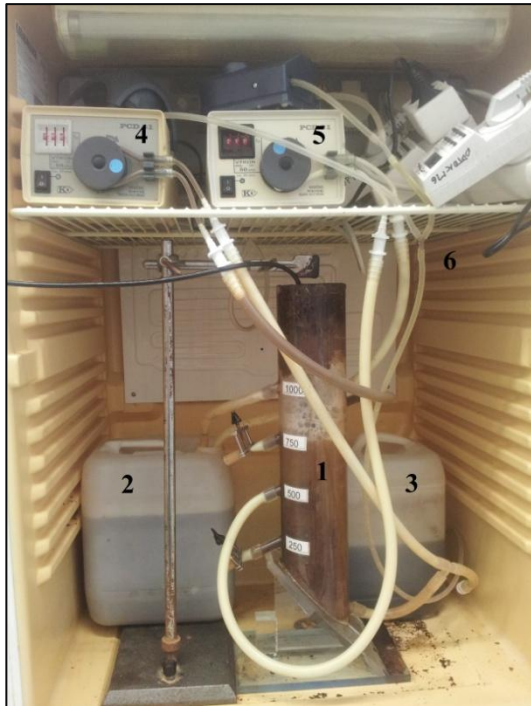
4 Metodika

V této části práce bude popisována metodika výzkumu, který probíhal na ČZU FAPPZ na katedře agroenvironmentální chemie a výživy rostlin od května 2012 do prosince 2013, kdy byl model ukončen. Ze začátku byl zkoumán modelový systém s přerušovaným průtokem, který byl v průběhu monitorování převeden na systém s kontinuálním průtokem. Měření bylo rozděleno do dvou fází. První fáze zahrnuje systém SBR (Sequencing Batch Reactor) s přerušovaným průtokem a trvala 284 dní. Ve druhé fázi, která trvala 286 dní, došlo k převedení systému SBR na systém s kontinuálním průtokem. Ve třetí fázi byl do systému s kontinuálním průtokem dodáván ethanol. Toto období trvalo jen 120 dní a systém byl pak převeden zpět na systém s kontinuálním průtokem.

4.1 Modelový systém SBR (Sequencing Batch Reactor) – fáze 1

V první fázi výzkumu, byl zaveden modelový systém SBR se suspenzí biomasou (SBR - Sequencing Batch Reactor), pracovně nazývaný jako M2. Systém je tvořen reaktorem (nádobou z plexiskla) o objemu 1,5 litru, do kterého byla soustavou silikonových hadiček přiváděna splašková voda přivážená z ÚČOV Praha (viz. obr. č. 2). Voda byla odebírána po mechanickém předčištění před vstupem na linku biologické čištění. Transport vody byl zajišťován čerpadly s nastavitelným režimem průtoku. V reaktoru byl sledován vliv různých faktorů, především vliv rozpuštěného kyslíku (viz. kap. 2.5.3.) na proces nitrifikace, na výsledný poměr oxidovaných forem dusíku a rychlost odstraňování N-amon.

Ve sledovaném systému bylo pravidelně (každý týden) prováděno spektrofotometrické měření koncentrací jednotlivých forem dusíku a koncentrace rozpuštěného organického znečištění metodou $CHSK_{Cr}$ na vstupu splaškové vody do reaktoru a na odtoku vyčištěné vody. Dále bylo jedno za dva až tři týdny měřeno množství VL, RL a NL.



Obr. č. 2 – vizuální podoba modelového systému SBR

1) nitrifikační reaktor, 2) nádoba vstupní splaškové vody, 3) nádoba na výstupní vodu, 4) peristaltické čerpadlo vstupní kalové vody, 5) peristaltické čerpadlo recirkulace kalu, 6) aerace

Na začátku pokusu byl reaktor zaočkován směsí vratného kalu a splaškové vody v poměru 1:1 o objemu 1,5 l. Průtok byl nastaven na 2,6 l za den v režimu SBR. Za den se vystřídalo 8 cyklů, přičemž délka jednoho cyklu trvala 3 hodiny (2 – 2,5 hodin pracovní fáze – provzdušňování, nitrifikace; 0,5 – 1 hodina probíhá fáze sedimentace a přečerpávání). Vstupní koncentrace N-amon byla 50 mg.l^{-1} . Osmnáctý den pokusu došlo ke zdvojnásobení průtoku na 6 litrů za den. Po šedesáti dnech byl model M2 nově zaočkován v poměru 500 ml vratného kalu s 1000 ml splaškové vody. Model dále pracoval v systému SBR s 8 cykly s průtokem 5 litrů za den. Devadesátý devátý den došlo k přiškrcení aerace na požadavek koncentrace kyslíku menší než 1 mg.l^{-1} a do systému byl přidán přídatný aerátor se sepnutím od 1 mg.l^{-1} a výš. Po dvě stě sedmdesáti šesti dnech došlo k novému zaočkování modelu, kdy k 750 ml suspenze stávajícího reaktoru bylo přidáno 750 vratného kalu.

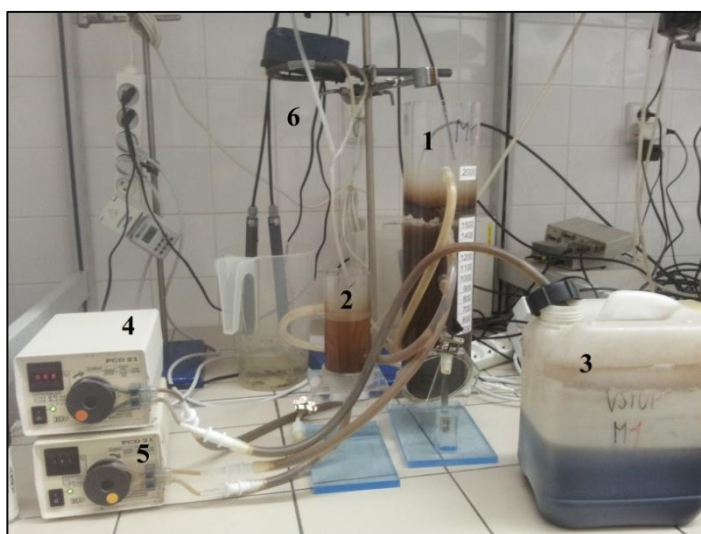
Hydraulická doba zdržení se pohybovala v hodnotách od 7,5 do 16,1 hodin (dále viz tab. č.), při objemovém zatížení N-amon průměrně $0,114 \text{ kg(m}^3\text{.d)}$. Stáří aktivovaného kalu nebylo záměrně limitováno, ke ztrátám docházelo pouze formou úniku neusazené biomasy do odtoku. Hodnota pH nebyla během testů regulována a v průměru činila 7,5. Model byl provozován při laboratorní teplotě, která odpovídala rozmezí $20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$, s průměrnou teplotou $22,9 \text{ }^\circ\text{C}$.

Při měření byla regulována jen koncentrace rozpuštěného kyslíku v reaktoru pomocí regulace intenzity aerace prováděné akvarijními vzduchovacími motorčky. Regulace byla prováděna pomocí škrtek, které ovlivňovali průchodnost silikonové hadičky, jenž vedla vzduch do reaktoru, a následně byla koncentrace rozpuštěného kyslíku měřena pomocí oximetru. Tímto způsobem bylo možné udržet hladinu kyslíku v určitém rozmezí, a tím docílit jeho relativně stálé koncentrace v případě, že nedocházelo ke změnám ostatních parametrů procesu (např. pH, teplota). Ty by v případě změny mohly způsobit jinou intenzitu spotřeby kyslíku, které při stejném nastavení intenzity aerace změni jeho koncentraci v reaktoru. Pro udržení stálé hladiny kyslíku v reaktoru byla proto nutná častá kontrola koncentrace kyslíku a případně následná korekce intenzity aerace. Hlavní snahou bylo nastolit v systému takové podmínky, které by maximalizovali zastoupení dusitanů v reaktoru.

4.2 Modelový systém s kontinuálním průtokem – fáze 2

Ve druhé fázi výzkumu byl model M2 s přerušovaným provozem převeden na systém s kontinuálním průtokem. V systému SBR dochází k přivádění vody v několika cyklech za den, kdežto při kontinuálním průtoku byla voda přiváděna pomocí peristaltického čerpadla s nastavitelným výkonem neustále. Kontinuální průtok funguje na principu směšovací aktivace s dosazovací nádrží a zpětnou recirkulací aktivovaného kalu (viz. obr. č. 3).

Systém je tvořen reaktorem (nádoba z plexiskla) o objemu 1,5 litru, do kterého byla přiváděna splašková voda přivážená z ÚČOV Praha. Voda byla odebírána po mechanickém předčištění před vstupem na linku biologické čištění.



Obr. č. 3 – vizuální podoba modelového systému s kontinuálním průtokem

1) nitrifikační reaktor, 2) dosazovací nádrž, 3) nádoba vstupní splaškové vody, 4) peristaltické čerpadlo vstupní kalové vody, 5) peristaltické čerpadlo recirkulace kalu, 6) aerace

System s kontinuálním průtokem byl zaveden 4. 3. 2013 (jedná se o dvě stě osmdesátý devátý den od zavedení modelu M2). Po tři sta sedmdesáti čtyřech dnech bylo do systému zavedeno přidávání 0,4 % roztoku ethanolu s průtokem 180 ml za den. Cílem zavedení ethanolu do systému bylo zvýšení koncentrace organických látek v reaktoru. Pokus o zvýšení koncentrace měl však za následek přemnožení vláknité biomasy a docházelo k ucpávání recyklu, tudíž tento pokus musel být po sto dvaceti dnech ukončen.

Hydraulická doba zdržení byla průměrně 7,6 hodin (dále viz. tab. č.), při objemovém zatížení N-amon průměrně 0,135 kg(m³.d). Stáří aktivovaného kalu nebylo záměrně limitováno, ke ztrátám docházelo pouze formou úniku neusazené biomasy do odtoku. Hodnota pH nebyla během testů regulována a v průměru činila 7,4. Model byl provozován při laboratorní teplotě, která odpovídala rozmezí 20 – 25 °C s průměrnou hodnotou 21,6 °C. Při měření byla regulována pouze koncentrace rozpuštěného reaktoru (viz. kapitola 4.1).

4.3 Analytická stanovení

Analytická stanovení probíhala v laboratoři katedry agroenvironmentální chemie a výživy rostlin od května 2012 do prosince 2013 autorem práce. V březnu 2013 byl převeden semikontinuální systém na kontinuální.

U modelu M2 byly měřeny tyto parametry:

- hodnota pH
- koncentrace rozpuštěného kyslíku [mg.l⁻¹]
- teplota [°C]
- CHSK odstředěného a homogenizovaného vzorku [mg.l⁻¹]
- koncentrace různých forem dusíku (N-amon, N-NO₂⁻, N-NO₃⁻) [mg.l⁻¹]
- hodnoty NL, RL, VL a ztráta žiháním [mg.l⁻¹]

K měření bylo využíváno vybavení laboratoře, které se skládalo z:

- přenosný pH-metr WTW pH 340i
- přenosný oxi-metr WTW oxi 340i
- spektrofotometr HACH DR/4000
- sušárna-BMT typ ECOCELL
- elektrická muflová pec-ELSKLO spol. s.r.o., typ Omron MF5/1100°C/2,3 kW

- odstředivka Hettlich-Rotina 420
- analytické váhy Denver Instrument SL-234 a SL-2002
- laboratorní sklo, automatické pipety, potřebné chemikálie
- mineralizační box pro stanovení CHSK Hach DRB 200
- topná ploténka Stuart CB 500

Každý týden docházelo k měření koncentrací jednotlivých forem dusíku a koncentrací rozpuštěného organického znečištění metodou CHSK_{Cr}. Pro stanovení CHSK a sloučenin dusíku byly odebírány vzorky ze vstupní splaškové vody a vzorky z výstupu, což je pro SBR systém voda odtékající z reaktoru po sedimentační fázi. A pro kontinuální systém je to voda z dosazovací nádrže. Vyhodnocováno bylo také množství VL, RL a NL a to pravidelně jednou za dva až tři týdny. Používaly se vzorky odstředěné i neodstředěné, které byly odebírány přímo z reaktoru v aerační fázi pro systém SBR. A pro kontinuální systém se odebíraly vzorky i z dosazovací nádrže a ze vstupní splaškové vody.

4.3.1 Měření teploty, hodnoty pH a koncentrace rozpuštěného kyslíku

Teplota, hodnota pH a koncentrace rozpuštěného kyslíku byly měřeny při každém analytickém stanovení, tzn. 1x týdně, ve vstupní splaškové vodě a v reaktoru. U systému SBR byly navíc měřeny hodnoty před začátkem aerace v reaktoru a po ukončení cyklu. Hodnota pH byla stanovována přenosným pH-metrem, kdy elektroda pH-metru byla vyjmuta z ochranného obalu s roztokem KCL (3M/l) a přímo ponořena do kapaliny. Hodnota pH byla po ustálení (do 60 s) odečtena a zapsána. Koncentrace rozpuštěného O₂ byla měřena přenosným oxí-metrem WTW oxí 340i, který měřil i teplotu podobně jako u hodnoty pH, jen byla delší doba ustálení (60 s a více).

4.3.2 Stanovení CHSK

Hodnota CHSK (chemická spotřeba kyslíku) byla stanovována spektrofotometricky dichromanovou semimikrometodou dle postupu stanovení, kterou uvádí Horáková et al. (2003). Analyzovány byly hodnoty CHSK odstředěného (CHSK_{ods}) a neodstředěného (CHSK_{nom}) vzorku na vstupu do reaktoru i výstupu z reaktoru. Vzorky k analýze CHSK_{ods} byly nejdříve odstředěny pomocí odstředivky Hettlich-Rotina 420 při 9500 otáčkách za minutu po dobu 12 minut. Postup stanovení hodnoty CHSK začal tím, že do kulaté vialky 16 mm bylo odpipetováno 2,5 ml odstředěného či neodstředěného vzorku.

Ředění vzorku vzhledem ke složení splaškové vody bylo 1:5 či 1:10 pro homogenizované vzorky nebo nebylo žádné. Ke vzorku bylo dále přidáno pístoventilovými dávkovači 1,5 ml oxidačního roztoku (směs $K_2Cr_2O_7$, $HgSO_4$ a H_2SO_4) a 3,5 ml katalyzátorového roztoku (směs Ag_2SO_4 a H_2SO_4) a směs byla promíchána. Vzniklý vzorek byl vložen do mineralizačního boxu a mineralizován při 150 °C 120 minut. Po ochlazení a promíchání byl vzorek vložen do spektrofotometru. U vzorku byla měřena absorbance při $\lambda = 600$ nm. Nulová hodnota absorbance byla dána demineralizovanou vodou. Barva vzorku se pohybovala od světle žluté, žlutohnědé až po zelenou v závislosti na hodnotě CHSK. Naměřené hodnoty se pohybovaly od 10 – 800 $mg.l^{-1}$.

4.3.3 Stanovení koncentrací sloučenin dusíku

Při stanovení různých forem dusíku byly nejprve odebrány vzorky ze vstupní splaškové vody. Dále pro systém SBR byly odebírány vzorky z vyčištěné vody z odtoku, pro kontinuální systém vzorky z dosazovací nádrže. Následně byly takto odebrané vzorky odstředěny na odstředivce Hettlich-Rotina 420 při 9500 otáčkách za minutu po dobu 12 minut. Takto připravené vzorky byly připraveny k analýze a k následnému měření na spektrofotometru HACH DR/4000. Stanovovány byly $N-NO_3^-$, $N-NO_2^-$, N-amon.

4.3.3.1 Stanovení $N-NO_3^-$

Dusičnanový dusík byl stanovován spektrofotometrickou metodou při vlnové délce 410 nm. Do kulaté vialky o průměru 16 mm bylo pipetováno 500 μm analyzovaného vzorku a přidáno 350 μm kyseliny amidosírové a 3,5 ml směsi kyselin. Naposledy byl přidán dimethylfenol. Vzorek byl promíchán a nechán 10 minut, aby se ustálily hodnoty. Ve spektrofotometru byla mezitím změřena nulová hodnota pomocí vialky s demineralizovanou vodou a od ní byla následně odečítána hodnota vzorku. Rozsah měřených hodnot se pohyboval od 0 do 35 $mg.l^{-1}$. Ředění vzorku demineralizovanou vodou bylo nejčastěji v poměru 1:5, 1:10 nebo zcela bez ředění.

4.3.3.2 Stanovení $N-NO_2^-$

Dusitanový dusík byl stanovován spektrofotometrickou semimikrometodou na základě absorbance při vlnové délce 540 nm. Do odměrné baňky o objemu 50 ml bylo odebráno určité množství vzorku dle potřebného ředění. Ředění vzorku demineralizovanou vodou bylo nejčastěji v poměru 1:10 nebo 1:50 a výjimečně 1:100. Ze zředěného vzorku o objemu 50 ml

bylo pipetou odebráno 10 ml a následně je ke zbylým 40 ml vzorku přidán 1 ml vybarvovacího činidla (vodný roztok kyseliny fosforečné, amidu kyseliny sulfanilové a NED-dihydrochloridu). Baňka je doplněna demineralizovanou vodou na množství 50 ml a protřepána. K vybarvení vzorku je nutná minimální doba 20 minut. Zabarvení vzorku odpovídá koncentraci dusitanového dusíku a pohybuje se od světle narůžovělé po sytě růžovou. Vzorek je měřen v hranaté kyvetě optické dráhy jednoho palce a nulovým vzorkem je demineralizovaná voda.

4.3.3.3 Stanovení N-amon

Amoniakálního dusík byl stanovován spektrofotometrickou metodou při vlnové délce 655 nm. Do odměrné baňky o objemu 50 ml bylo odebráno určité množství vzorku a patřičně naředěno. Vzorek byl ředěn demineralizovanou vodou. Ze zředěného vzorku je z baňky odebráno 10 ml a ke zbylým 40 ml je přidáno indikační činidlo (4 ml vybarvovacího činidla a 4 ml roztoku dichlorisokyanatanu sodného). Poté je baňka se vzorkem doplněna na 50 ml a protřepána. K vybarvení vzorku je nutná minimální doba 60 minut. Zabarvení vzorku je v závislosti na koncentraci N-amon a přechází od žlutozelené až po tmavě zelenou. Absorbance je měřena v hranatých kyvetách optické dráhy 1 cm a nulovým vzorkem je demineralizovaná voda. Rozsah měření se pohyboval od 0,1 do 30 mg.l⁻¹.

4.3.4 Stanovení sušiny (VL, RL, NL a ztráty žiháním)

Při stanovení hmotnostní koncentrace aktivovaného kalu byly sledovány koncentrace veškerých látek (VL), které se z fyzikálního hlediska dělí na látky rozpuštěné (RL) a látky nerozpuštěné (NL) a z koncentrací těchto látek byl následně sledován poměr látek organických a anorganických.

Pro stanovení VL bylo odpipetováno do předem zvážené hliníkové misky 10 ml vzorku přímo z reaktoru pro SBR systém a pro kontinuální systém ještě z dosazovací nádrže a ze splaškové vody. Pro RL bylo nutné nejprve vzorek odstředit na odstředivce (9500 otáček za minutu po dobu 12 minut) a poté odpipetovat 10 ml vzorku do předem zvážené hliníkové misky. Vzorky byly odpařeny do sucha po dobu 20 minut a vloženy do sušárny BMZ typu ECOCELL na 2 hodiny při 105 °C. Po vychlazení vzorků v exsikátoru byla následně zjištěna hmotnost na analytických vahách Denver Instrument SL-234. Obsah VL byl vypočten rozdílem homogenizovaného vzorku po vysušení a hmotností původní prázdné hliníkové misky. Hmotnost RL byl dán rozdílem odstředěného vzorku po vysušení a hmotností původní prázdné hliníkové misky. Obsah NL byl vypočten rozdílem VL a RL.

Stanovení organických látek se stanovovalo metodou ztráty žiháním, kdy je předem zvážený vzorek vystaven v muflové peci vysoké teplotě 550 °C po dobu 1 hodiny a veškeré organické látky ($V_{L_{org}}$) v něm obsažené jsou oxidovány a převedeny do plynné formy. Z rozdílu hmotností původně homogenizovaného vzorku před a po provedení ztráty žiháním je vypočtena koncentrace $V_{L_{org}}$. Koncentrace $R_{L_{org}}$ byla vypočítána z rozdílu hmotností odstředěného vzorku před a po provedení ztráty žiháním a koncentrace $N_{L_{org}}$ je vypočítána z rozdílu $V_{L_{org}}$ a $R_{L_{org}}$.

Koncentrace anorganických látek odpovídá zbytku po žihání. Koncentrace $R_{L_{anorg}}$ je dána rozdílem hmotností odstředěného vzorku po žihání a původní hmotnosti hliníkové misky. Zbytek po žihání odstředěného vzorku odpovídá koncentraci rozpuštěných anorganických solí (RAS). Koncentrace $N_{L_{anorg}}$ je dána rozdílem homogenizovaného vzorku po žihání a hmotnosti původní hliníkové misky (Horáková et al., 1989).

4.4 Použité výpočty technologických parametrů

Existuje celá řada parametrů, která charakterizuje průběh čištění odpadních vod. Pro účely práce byly použity výpočty pro hydraulickou dobu zdržení (Θ), objemové zatížení dusíkem ($B_{V_{N-amon}}$) a CHSK ($B_{V_{CHSK}}$), účinnost odstranění N-amon (E_{N-amon}) a CHSK (E_{CHSK}), zastoupení $N-NO_2^-$ mezi oxidovanými formami ($\%_{N-NO_2^-}$) a výpočet koncentrací volného amoniaku (FA) a volné kyseliny dusité (FNA).

Hydraulická doba zdržení (Θ) je definována jako poměr objemu nádrže V [m^3] k přítoku odpadní vody Q_1 [m^3/d nebo h] a je uváděná ve dnech nebo hodinách:

$$\Theta = V / Q_1 \quad (7)$$

Objemové zatížení dusíkem ($B_{V_{N-amon}}$) a CHSK ($B_{V_{CHSK}}$) udává množství znečišťujících látek, které přichází do jednotkového objemu nádrže za určitou dobu. Výpočet je dle vzorce:

$$B_v = Q_1 \cdot \rho_1 / V = \rho_1 / \Theta \text{ [kg/(m}^3 \cdot \text{d)}]; \quad (8)$$

kde ρ_1 je koncentrace organických látek v odpadní vodě vyjádřená hodnotou N-amon nebo CHSK, Q_1 je přítok odpadní vody a Θ je hydraulická doba zdržení.

Účinnost odstranění N-amon ($E_{N\text{-amon}}$) a CHSK (E_{CHSK}) je definována jako rozdíl vstupních a výstupních hodnot N-amon (CHSK) poměrem k vstupní hodnotě N-amon (CHSK):

$$E_{N\text{-amon}} = [\text{N-amon vstup} - \text{N-amon výstup}] / \text{N-amon vstup} \cdot 100 [\%] \quad (9)$$

$$E_{\text{CHSK}} = [(\text{CHSK vstup} - \text{CHSK výstup}) / \text{CHSK vstup}] \cdot 100 [\%] \quad (10)$$

Zatoupení N-NO_2^- mezi oxidovanými formami ($\%_{\text{N-NO}_2^-}$) je dáno jako podíl výstupní koncentrace N-NO_2^- k součtu výstupních koncentrací N-NO_2^- a N-NO_3^- :

$$\%_{\text{N-NO}_2^-} = [\text{N-NO}_2^- / (\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-)] \cdot 100 [\%] \quad (11)$$

Výpočet koncentrace N-amon a N-NO_2^- v reaktoru na začátku cyklu ($C_{N\text{-amon}}$, $C_{\text{N-NO}_2^-}$):

$$C_{N\text{-amon}} = (C_{N\text{-amon}} \text{ výstup} \cdot X + C_{N\text{-amon}} \text{ vstup} \cdot Q) / \text{pracovní objem reaktoru} [\text{mg/l}] \quad (12)$$

$$C_{\text{N-NO}_2^-} = (C_{\text{N-NO}_2^-} \text{ výstup} \cdot X + C_{\text{N-NO}_2^-} \text{ vstup} \cdot Q) / \text{pracovní objem reaktoru} [\text{mg/l}] \quad (13)$$

X...množství vody zůstávající v reaktoru po odtoku

Výpočet koncentrací volného amoniaku (FA) a volné kyseliny dusité (FNA):

$$C_{\text{FA}} (\text{mg/l NH}_3) = \frac{17}{14} \frac{C_{N\text{-amon}} \cdot 10^{\text{pH}}}{\left[\exp\left(\frac{6334}{273 + ^\circ\text{C}}\right) + 10^{\text{pH}} \right]} \quad (14)$$

$$C_{\text{FNA}} (\text{mg/l HNO}_2) = \frac{47}{14} \frac{C_{\text{N-NO}_2^-}}{\left[\exp\left(\frac{-2300}{273 + ^\circ\text{C}}\right) + 10^{\text{pH}} + 1 \right]} \quad (15)$$

$C_{\text{FA}, \text{FNA}}$...aktuální koncentrace FA a FNA

$C_{N\text{-amon}, \text{N-NO}_2^-}$...koncentrace N-amon a N-NO_2^-

5 Výsledky

V této kapitole bude podrobně popsán průběh modelu M2 a výsledky měření. Měření probíhalo od 15. května 2012 do 17. prosince 2013 (0-577 den) a bylo zaměřeno na odstranění dusíkatého znečištění v závislosti na koncentraci rozpuštěného kyslíku ve splaškové odpadní vodě. Pro odstranění dusíkatého znečištění byla použita metoda zkrácené nitrifikace. Od 15. 5. 2012 do 27. 2. 2013 po dobu 284 dní byl používán model s přerušovaným provozem – SBR, který bude dále označován jako fáze 1.

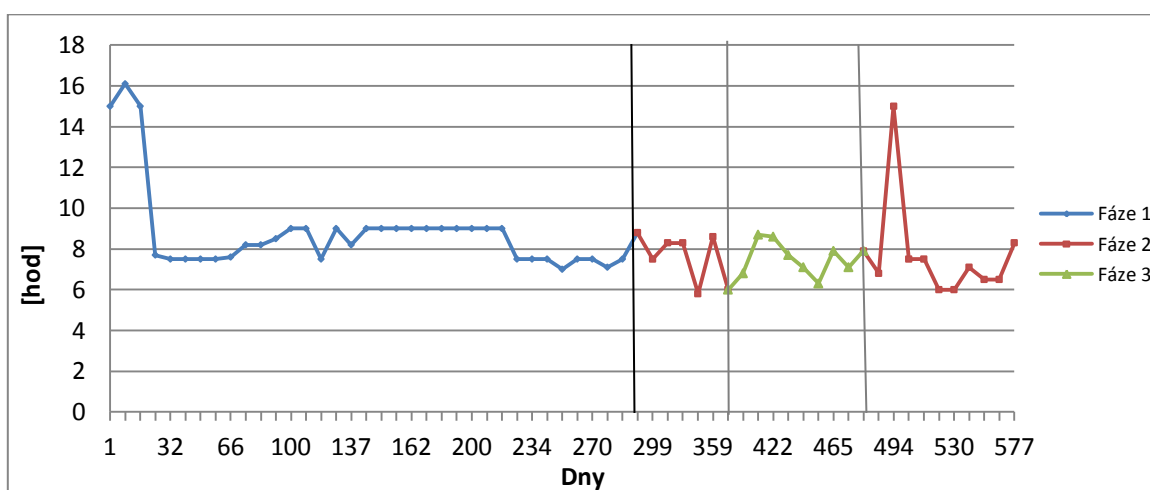
Od 4. 3. 2013 byl reaktor SBR převeden na reaktor s kontinuálním průtokem, dále fáze 2. Výzkum trval 286 dní do 17. 12. 2013, kdy byl model odpojen. Na 120 dní od 16. 5. 2013 do 12. 9. 2013 byl do reaktoru s kontinuálním průtokem přidáván roztok 0,4 % roztoku ethanolu, pro navýšení biomasy v reaktoru, který bude dále označován jako fáze 3.

Každý týden byly měřeny hodnota pH, teplota, koncentrace O_2 , $N-NO_2^-$, $N-NO_3^-$, N -amon a CHSK a jednou za čtrnáct dní až tři neděle byly stanovovány koncentrace VL, NL, RL a ztráta žiháním.

Hodnota pH byla po celou dobu měření v průměru 7,5. Teplota se pohybovala v rozmezí 20 – 24 °C.

5.1 Hydraulická doba zdržení splaškové vody

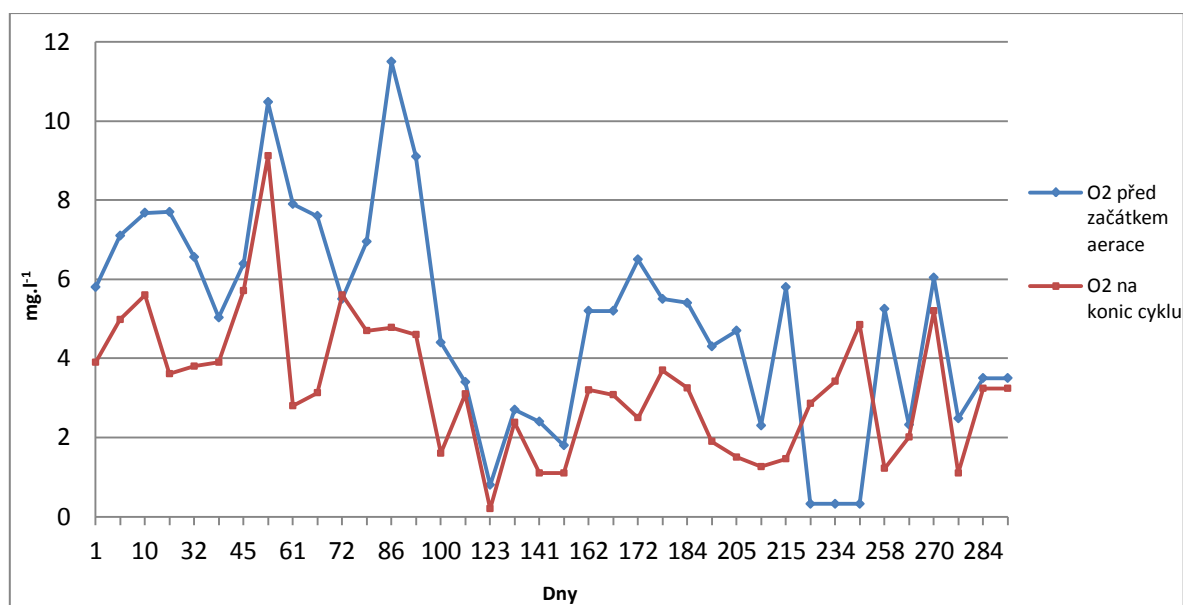
Hydraulická doba zdržení splaškové vody je znázorněna v grafu č. 1. Ve fázi 1 se pohybovala v rozmezí od 7 do 16 hodin, ale průměrně nepřekročila 9 hodin. Ve fázi 2 bylo rozmezí hydraulického zdržení od 6,5 po 15 hodin a ve fázi 3 se hodnoty pohybovaly mezi 6,5 až 8,7 hodin.



Graf č. 1 – Hydraulická doba zdržení splaškové vody

5.2 Výstupní koncentrace kyslíku před začátkem aerace a po ukončení cyklu ve fázi 1 v reaktoru SBR

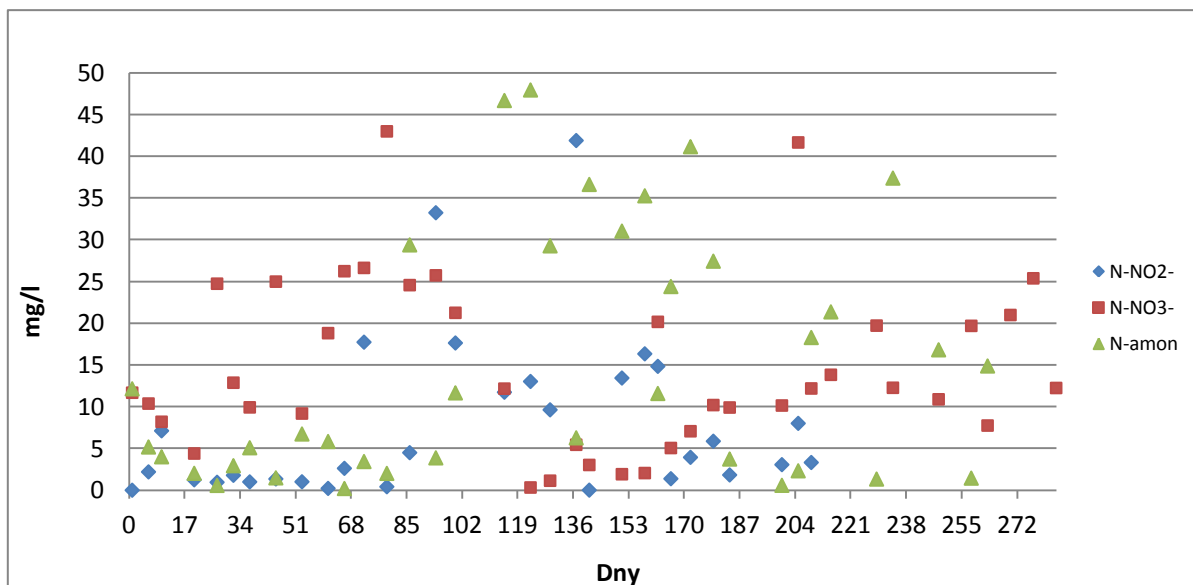
V grafu č. 2 je vidět průběh koncentrací kyslíku v reaktoru SBR před začátkem aerace a po ukončení cyklu. V reaktoru byl kyslík během celého měření záměrně škrcen. Devadesátý devátý den od založení modelu byla přiškrcena aerace na požadovanou koncentraci $O_2 = < 1 \text{ mg.l}^{-1}$ a do systému byl přidán přídatný aerátor se sepnutím od 1 mg.l^{-1} a výše. Toto omezení kyslíku je dobře patrné z grafu. Průměrná koncentrace kyslíku před začátkem aerace byla $4,99 \text{ mg.l}^{-1}$ a po ukončení cyklu $3,28 \text{ mg.l}^{-1}$.



Graf č. 2 - Koncentrace kyslíku před začátkem aerace a na konci cyklu ve výstupu z reaktoru ve fázi 1

5.3 Formy dusíku ve výstupu z reaktoru

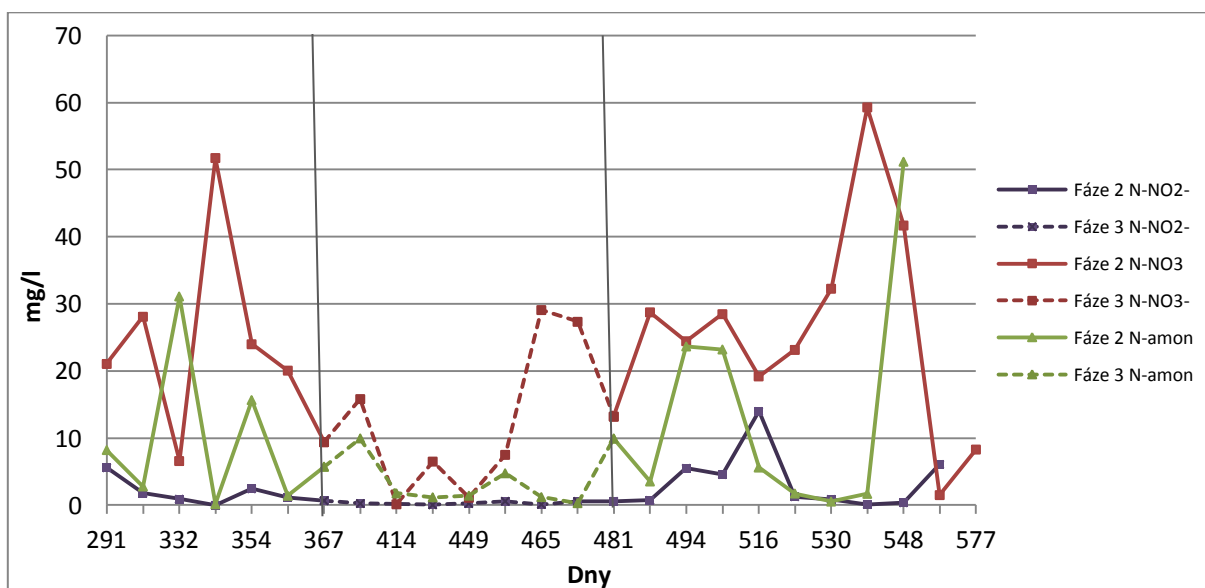
Koncentrace forem dusíku na výstupu z reaktoru značně kolísaly. U reaktoru SBR je vidět, že od prvního dne výzkumu docházelo k velmi pozvolnému nárůstu koncentrací, ale také k následnému poklesu. Koncentrace $N\text{-NO}_2^-$ se pohybovala v rozmezí od $0 - 17 \text{ mg.l}^{-1}$, průměrná hodnota byla $7,8 \text{ mg.l}^{-1}$. K velkým výkyvům v koncentracích docházelo také u $N\text{-NO}_3^-$. Naměřené hodnoty se pohybovaly v rozmezí od $0 - 42 \text{ mg.l}^{-1}$, jak ukazuje graf č. 3. Průměrná koncentrace u $N\text{-NO}_3^-$ byla $14,7 \text{ mg.l}^{-1}$.



Graf č. 3 – Formy dusíku ve výstupu z reaktoru ve fázi 1

Podobně u reaktoru s kontinuálním průtokem dochází u jednotlivých koncentrací dusíku k výkyvům. Patrné je to z grafu č. 4. Hodnoty naměřených koncentrací N-NO_2^- s převedením na kontinuální průtok prudce poklesly. Minimální naměřená hodnota byla 0 a maximální 14 mg.l^{-1} . Průměrná hodnota byla 2,03 mg.l^{-1} .

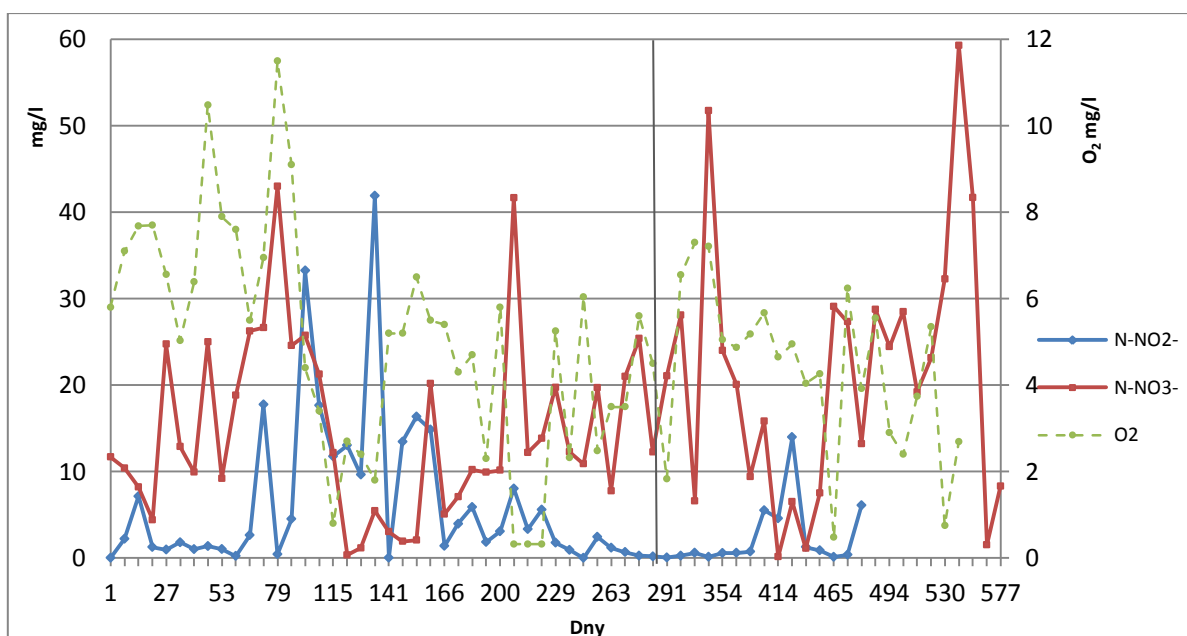
Uprostřed grafu je oddělený časový úsek, kdy byl do systému dodáván ethanol. Je patrné, že koncentrace všech forem dusíku rapidně poklesly. Minimální koncentrace u N-NO_3^- v době přidávání ethanolu byla 0 a maximální 29 mg.l^{-1} , průměrná koncentrace byla 12,24 mg.l^{-1} . U N-NO_2^- nepřekročila naměřená koncentrace 0,6 mg.l^{-1} .



Graf č. 4 - Formy dusíku ve výstupu z reaktoru pro reaktor s kontinuálním průtokem a kontinuálním průtokem s ethanolém

5.4 Závislost oxidovaných forem dusíku na koncentraci kyslíku

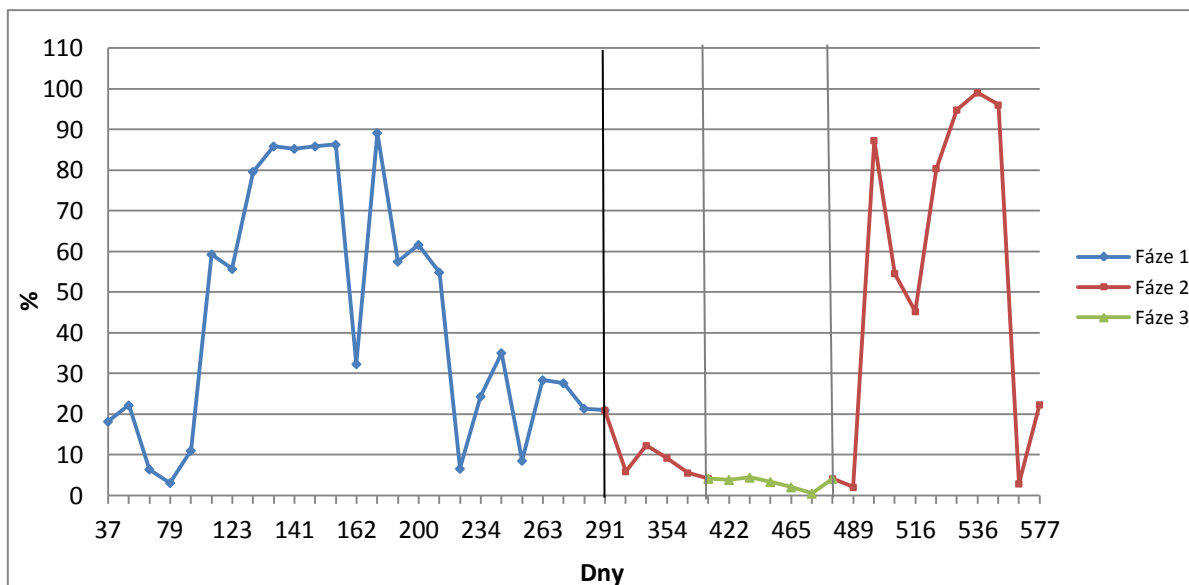
Pro výzkum byly důležité koncentrace oxidovaných forem dusíku N-NO_2^- a N-NO_3^- v závislosti na koncentracích kyslíku. Graf č. 5 nám ukazuje tyto koncentrace pro reaktor SBR i reaktor s kontinuálním průtokem, který je v grafu oddělen. Průměrná hodnota koncentrace N-NO_2^- pro SBR reaktor byla $7,79 \text{ mg.l}^{-1}$ a pro koncentraci N-NO_3^- $14,71 \text{ mg.l}^{-1}$. U reaktoru s kontinuálním průtokem se průměrná koncentrace N-NO_2^- rovnala $2,03 \text{ mg.l}^{-1}$ a koncentrace N-NO_3^- $21,16 \text{ mg.l}^{-1}$. Z výsledků vyplývá, že koncentrace dusitanů u SBR reaktoru byla vyšší, ale zase byla nižší koncentrace u dusičnanů, což je patrné i z grafu.



Graf č. 5 – Závislost koncentrace kyslíku na oxidovaných formách dusíku

5.5 Procenta dusitanů - % N-NO_2^-

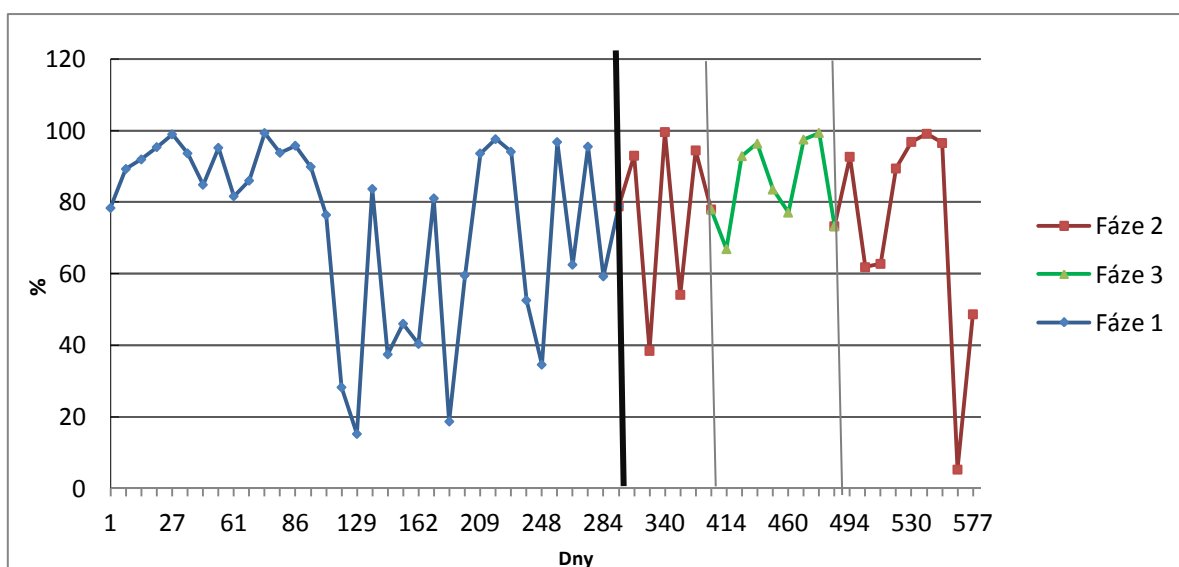
Graf č. 6 zobrazuje, kolik procent dusitanů se pohybovalo v reaktoru na konci cyklu v jednotlivých fázích měření. Nejvyšší hodnoty byly naměřeny ve fázi 2 u reaktoru s kontinuálním průtokem, kdy maximální koncentrace byla 99 % a průměrná koncentrace se pohybovala na 30,1 %. Nejnižší měřené hodnoty byly ve fázi 3, kdy byl do reaktoru přidáván ethanol, a průměrná hodnota činila 3 %. U fáze 1 procento dusitanů nepřesáhlo 90 %. Průměrná koncentrace byla 44 %.



Graf č. 6 - Procenta dusitanového dusíku

5.6 Účinnost odstranění N-amon

Účinnost odstranění N-amon je vyobrazena v grafu č. 7. Průměrná účinnost odstranění v reaktoru s přerušovaným provozem byla 74 %. Pro systém kontinuální 78 % a pro systém kontinuální s dodáváním ethanolu 85 %.

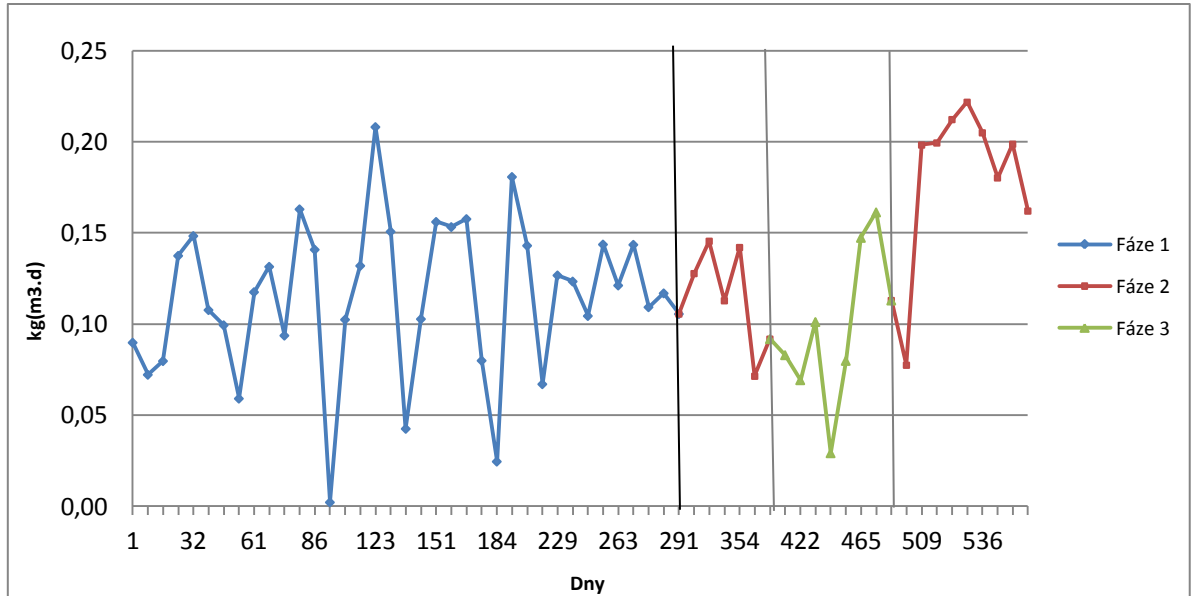


Graf č. 7 – Účinnost odstranění N-amon

5.7 Objemové zatížení N-amon

Graf č. 8 znázorňuje objemové zatížení N-amon v průběhu celého měření. V grafu jsou odděleny jednotlivé fáze měření. Objemové zatížení kvantifikuje množství znečištění přicházející do reaktoru za určitou dobu. Ve fázi 1 u reaktoru SBR byla průměrná hodnota měření 0,115 kg(m³.d) a ve fázi 2 u reaktoru s kontinuálním průtokem 0,135 kg(m³.d) a ve

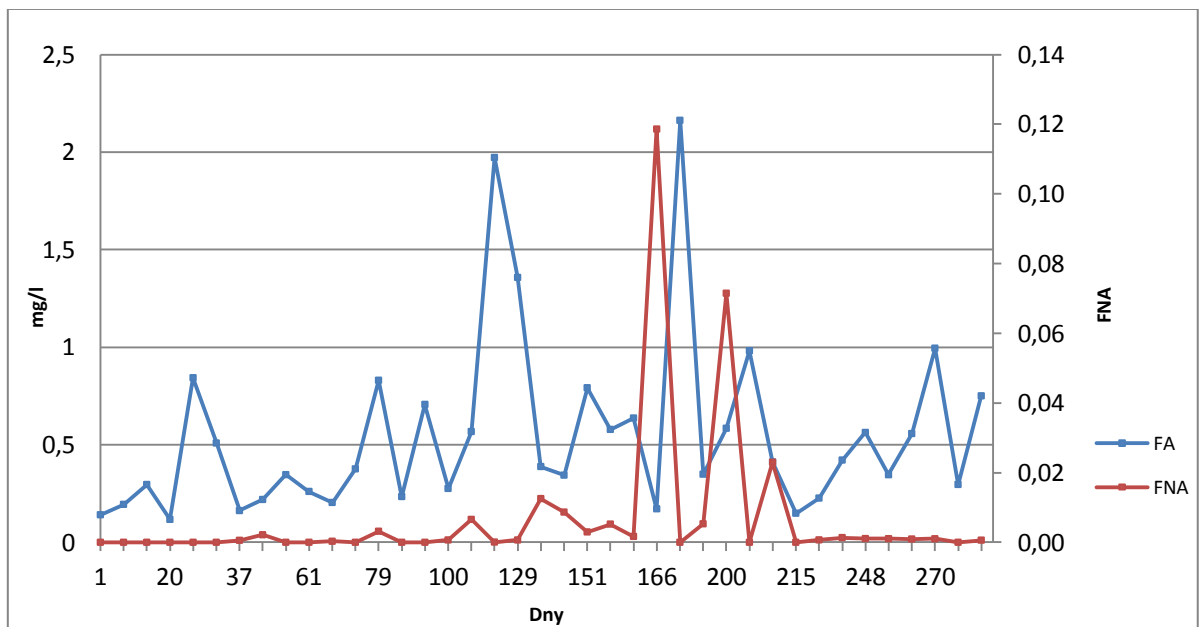
fázi 3 u reaktoru s kontinuálním průtokem a dodáváním ethanolu byla průměrná hodnota 0,974 kg(m³.d). S převedením modelu do kontinuálního průtoku došlo k navýšení objemového zatížení N-amon.



Graf č. 8 – Objemové zatížení N-amon

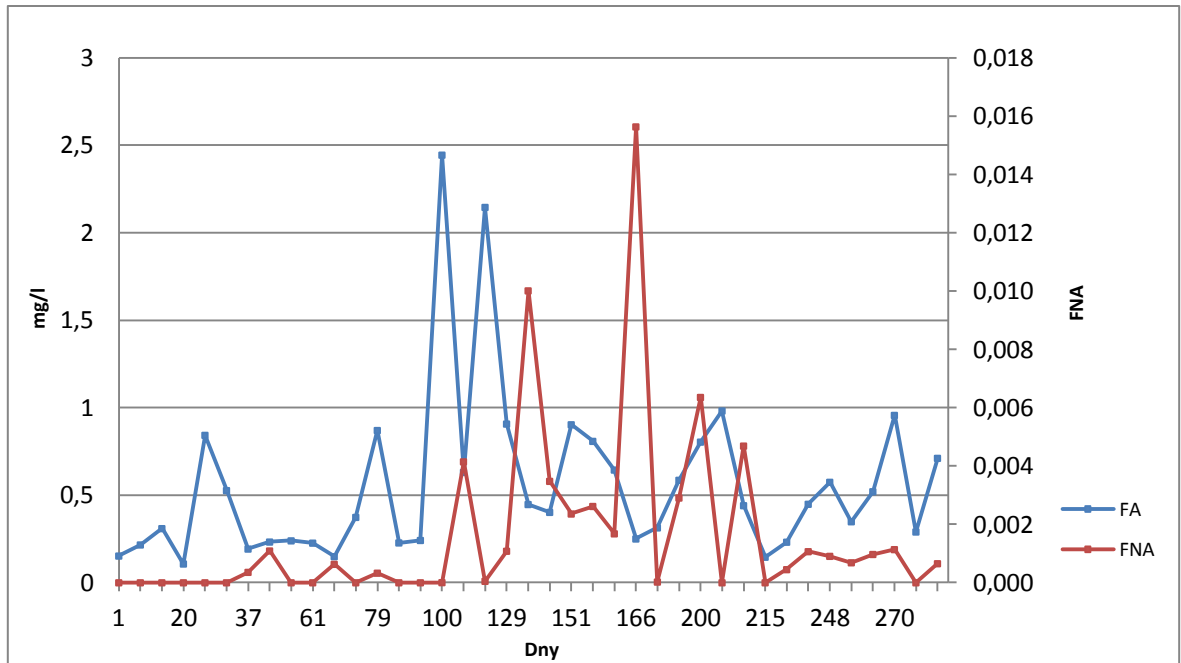
5.8 Koncentrace FA a FNA

Koncentrace FA a FNA určuje množství volného amoniaku a volné kyseliny dusité v reaktoru. V grafu č. 9 u reaktoru SBR se koncentrace FA na začátku cyklu pohybovala v rozmezí 0,14 – 2,16 mg.l⁻¹ a koncentrace FNA byla v rozmezí 0 – 0,12 mg.l⁻¹.



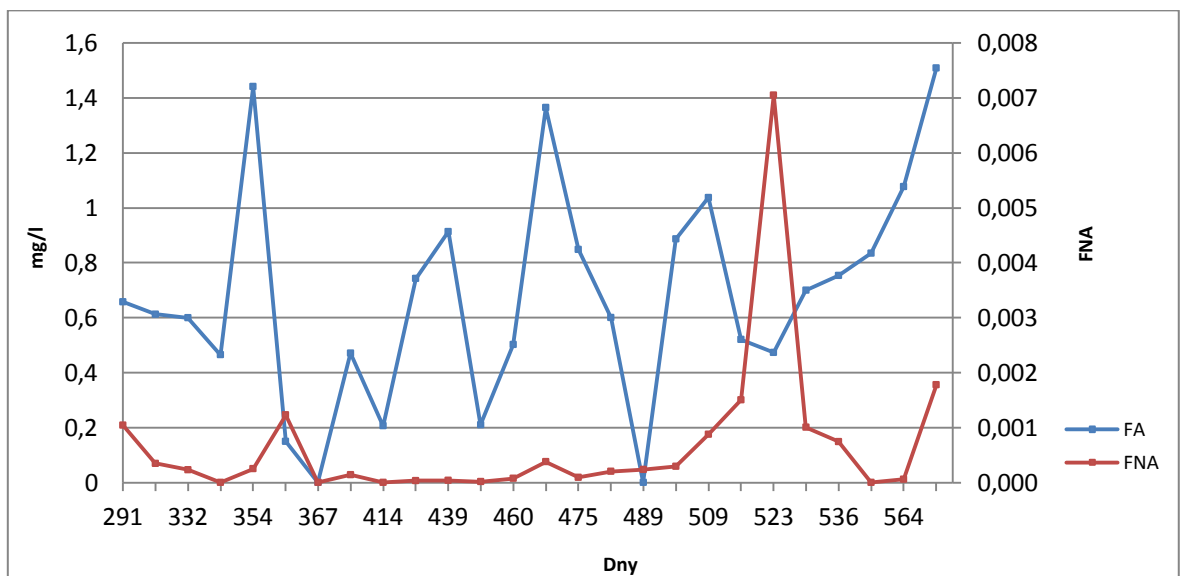
Graf č. 9 – FA a FNA na začátku cyklu ve fázi 1 v reaktoru SBR

Graf č. 10 nám zobrazuje koncentrace FA a FNA v reaktoru SBR po ukončení cyklu. Rozmezí koncentrací FA bylo 0,10 – 2,23 mg.l⁻¹ a u FNA 0 – 0,01 mg.l⁻¹. V porovnání s koncentracemi před začátkem aerace dochází k poklesu koncentrací FA i FNA.



Graf č. 10 – FA a FNA na konci cyklu ve fázi 1 v reaktoru SBR

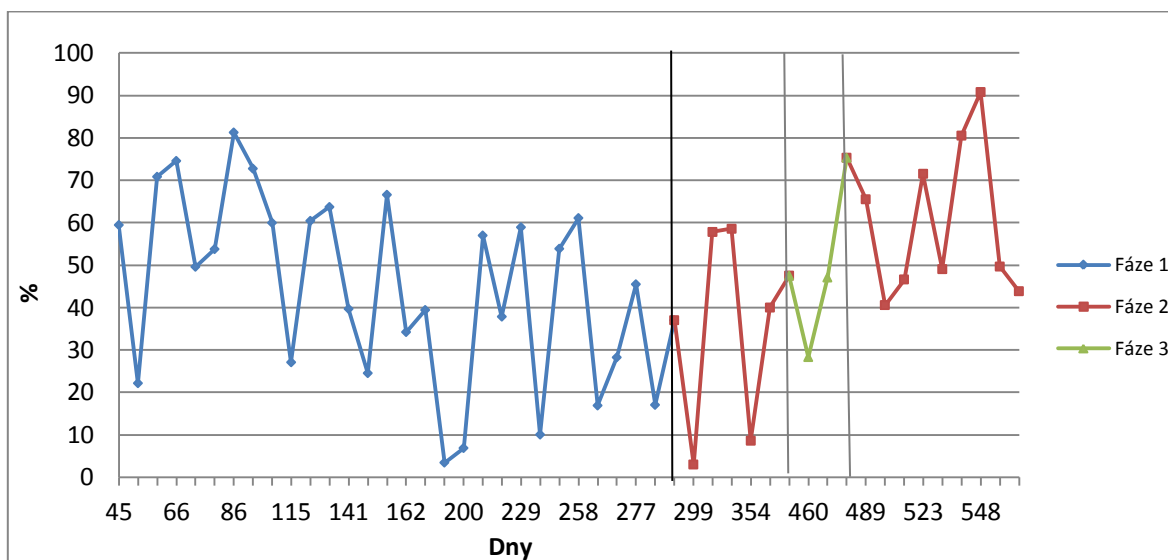
Graf č. 11 nám ukazuje zastoupení koncentrací FA a FNA v reaktoru s kontinuálním průtokem. Koncentrace FA se pohybovala v rozmezí 0,02 – 1,51 mg.l⁻¹ a u FNA 0 – 0,14 mg.l⁻¹.



Graf č. 11 - FA a FNA ve fázi 2 v reaktoru s kontinuálním průtokem

5.9 Účinnost odstranění CHSK

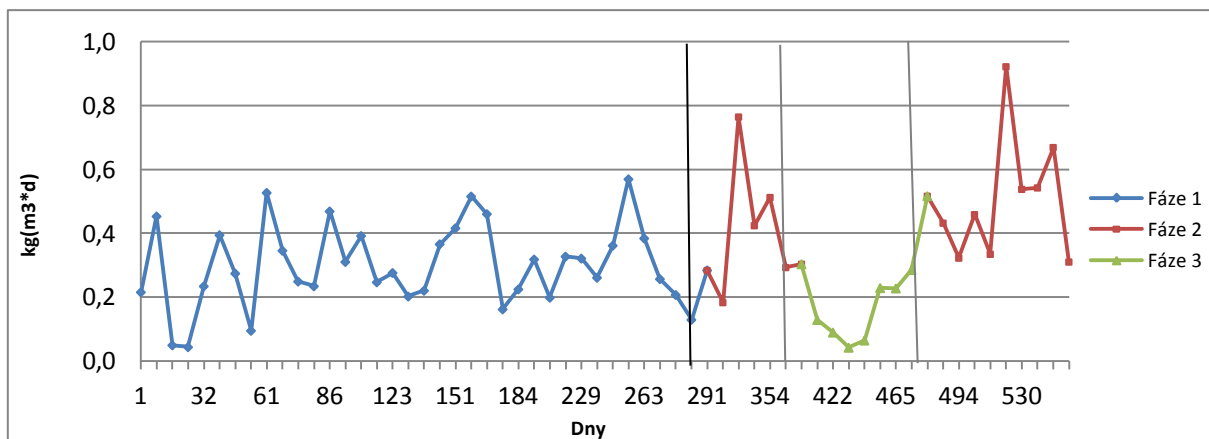
Graf č. 12 znázorňuje účinnost odstranění CHSK odstředěného vzorku v celém časovém rozmezí měření. Na grafu jsou dobře vidět všechny tři fáze měření. Průměrná účinnost odstranění CHSK pro reaktor SBR byla 44,7 %, pro reaktor s kontinuálním průtokem 49,53 % a pro kontinuální systém s dodáváním ethanolu 49,54 %.



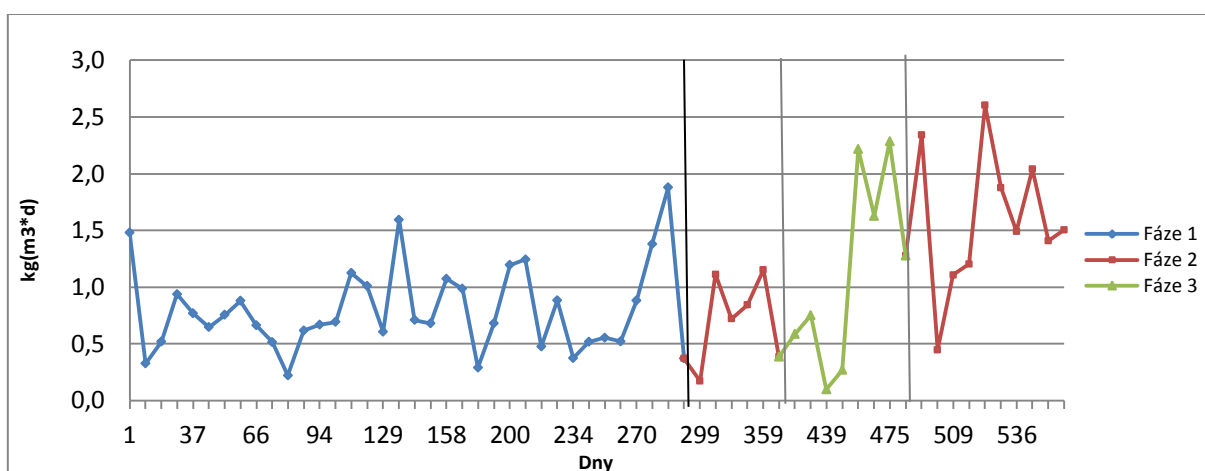
Graf č. 12 – Účinnost odstranění CHSK odstředěného vzorku

5.10 Objemové zatížení CHSK

Objemové zatížení kvantifikuje množství znečištění přicházející do reaktoru za určitou dobu. V grafu č. 13 a č. 14 jsou vyobrazené naměřené koncentrace objemového zatížení CHSK pro homogenizovaný a odstředěný vzorek. Pro fázi 1 byla průměrná koncentrace odstředěného vzorku $0,297 \text{ kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ a homogenizovaného vzorku $0,809 \text{ kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. Ve fázi 2 byla průměrná hodnota měření pro odstředěný $0,370 \text{ kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ a pro homogenizovaný vzorek $1,195 \text{ kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. U odstředěného vzorku ve fázi 3 byla průměrná hodnota $0,209 \text{ kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ a u homogenizovaného vzorku $1,055 \text{ kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. Na grafech je vidět, že převedením reaktoru na kontinuální průtok došlo ke zvýšení objemového zatížení CHSK.



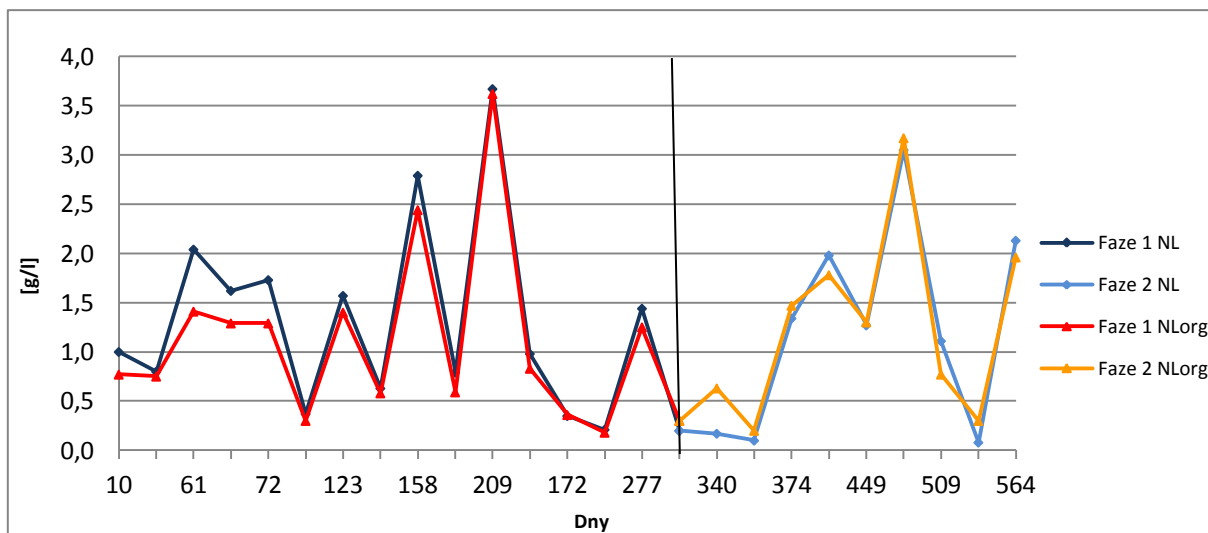
Graf č. 13 – Objemové zatížení CHSK odstředěného vzorku



Graf č. 14 – Objemové zatížení CHSK homogenizovaného vzorku

5.11 Sušina – množství NL a NLorg

Pro správnou funkci reaktoru je důležitá koncentrace biomasy v reaktoru. Za tímto účelem byla měřena koncentrace sušiny v reaktoru se zaměřením především na NL a NLorg. V grafu č. 15 můžeme vidět naměřené hodnoty v průběhu celého pokusu, který je rozdělen na fázi 1 a fázi 2. Průměrná koncentrace NL pro fázi 1 byla 1,33 g/l a pro NLorg 1,14 g/l. Ve fázi 2 byla průměrná koncentrace NL 1,14 g/l a NLorg 0,95 g/l. Podrobné hodnoty jsou zaznamenány v tabulce č. 2.



Graf č. 15 - Sušina – NL a NLog

6 Diskuze

V následující kapitole budou hodnoceny výsledky experimentu.

6.1 Zapracování systému

Pro výzkum byla použita splašková voda dovážená z ÚČOV Praha. Voda byla dodávána do reaktoru SBR a později do reaktoru s kontinuálním průtokem. Přebytková voda byla skladována v laboratoři po dobu 14 dní a déle a průběžně do systému doplňována.

6.1.1 Reaktor SBR

V první fázi výzkumu, byl pro práci zvolen model SBR se suspenzí biomasou (SBR - Sequencing Batch Reactor). Díky modelu s přerušovaným průtokem bylo možné nastolit v reaktoru takové podmínky, které by měly způsobit zastavení nitrifikace na dusitanovém stupni. Metoda zkrácené nitrifikace je inovativní metoda, přinášející energetické i materiálové úspory a umožňuje efektivnější odstraňování dusíkatého znečištění z odpadní vody (Won and Ra, 2009). Postup použitý v SBR je založen na provedení předem stanoveného cyklu v průběhu času. Odstraňování dusíku z OV přímo ovlivňuje koncentrace N-NH_4^- a N-NO_x , nepřímo pak pH, vodivost, koncentrace rozpuštěného kyslíku a oxidačně-redukční potenciál (Zanetti et al., 2012).

Ve srovnání s kontinuálním reaktorem, se SBR proces vyznačuje stabilnějším provozem, ale oproti tomu vyžaduje vyšší úroveň řízení procesů automatizace (Pavselj et al., 2001). Proces SBR byl rovněž úspěšně použit při čištění různých odpadních vod, protože odstraňování živin a separace kapalin je možné i v jedné stejné nádrži (Obaja et al., 2003).

Ra et al. (2000) uvádí, že systémy SBR jsou výhodné kvůli kompletnímu odstranění nečistot z odpadních vodách, při dosažení pružného hydraulického retenčního času. To se liší jak s kvalitou odpadních vod, tak činností bakterií v systému. Další výhodou je optimalizace provozu a kapacita systému.

6.1.2 Reaktor s kontinuálním průtokem

Reaktor SBR byl převeden na reaktor s kontinuálním průtokem za účelem porovnání metody zkrácené nitrifikace v reaktorech s různým průtokem. V reaktoru SBR docházelo jen k částečné zkrácené nitrifikaci. Koncentrace dusitanů byla nízká a nebylo tak možné vyvolat inhibici bakterií NOB. Převedením na reaktor s kontinuálním průtokem bylo docíleno zlepšení podmínek pro průběh zkrácené nitrifikace, avšak stále byla nízká koncentrace kalu

v reaktoru. Proto začal být do systému dodáván 0,4 % roztok ethanolu, díky kterému se zvýšila koncentrace bímasy v reaktoru.

6.2 Teplota

Kontrolní parametry běžně používané pro biologické čištění zahrnuje hodnotu pH, koncentraci rozpuštěného kyslíku, příjmovou rychlost kyslíku. Podle těchto parametrů je možné stanovit koncové body nitrifikace a denitrifikace (Plisson et al., 1996). Výzkum probíhal při laboratorní teplotě v průměru okolo 22 °C. Zlepšení růstu AOB a NOB se liší s teplotou. Při teplotách nad 30 °C je míra AOB vyšší než u NOB (Gao a Zanetti).

6.3 Hodnota pH

Průměrná hodnota pH byla po celou dobu výzkumu ve všech třech etapách téměř konstantní 7,5. Jak uvádí Guo et al. (2009) a Zanetti et al. (2012) je pro nitrifikaci optimální pH mezi 7 a 8.

6.4 Koncentrace kyslíku

Ve fázi 1 byla koncentrace kyslíku před začátkem aerace v rozmezí od 0,3 - 11 mg.l⁻¹ a na konci cyklu 0,2 – 5,0 mg.l⁻¹. Devadesátý devátý den od založení modelu byla přiškrcena aerace na požadovanou koncentraci O₂ = < 1 mg.l⁻¹ a do systému byl přidán přídatný aerátor se sepnutím od 1 mg.l⁻¹ a výše. Škrcením kyslíku mělo dojít k akumulaci dusitanů, což se však v průběhu měření nepotvrdilo. Ve fázi 2 byla koncentrace kyslíku v rozmezí 0,7 – 7,0 mg.l⁻¹ a ve fázi 3 v rozmezí 0,5 – 5,6 mg.l⁻¹.

Hao et al. (2005) uvádí, že při udržování koncentrace rozpuštěného kyslíku na 1,0 mg.l⁻¹, dochází k potlačení NOB bakterií. Pokud je však hladina níže než cca 1 mg.l⁻¹, začíná být kyslík pro průběh nitrifikace limitujícím faktorem. V literatuře se uváděné hodnoty kyslíkové saturační konstanty obou skupin nitrifikačních bakterií liší. Obvykle se udává pro AOB 0,3 – 0,75 mg.l⁻¹, zatímco pro NOB je to 1,1 – 1,75 mg.l⁻¹ (Weismann, 1994). Proto se uvádí, že by koncentrace kyslíku mezi 0,5 a 1,5 mg.l⁻¹ měla působit jako účinný selektivní faktor vedoucí k úplnému vymytí NOB nad AOB bímasy. Nicméně někteří autoři se domnívají, že omezení koncentrace kyslíku může být překážkou pro nitritaci (Zanetti, 2012).

Pro zkrácenou nitrifikaci je důležité limitované množství rozpuštěného kyslíku, které bylo měřením částečně potvrzeno. Koncentrace rozpuštěného kyslíku má však významný vliv i na rychlost a účinnost odstraňování N-amon (Pacek et al., 2011).

6.5 Formy dusíku ve výstupu

Během zpracování systému zastoupení dusitanů mezi oxidovanými formami dusíku hodně kolísalo. Ve fázi 1 bylo v rozmezí od 3 do 90 % a s průměrnou hodnotou 44 %. Ve fázi 2 bylo v rozmezí 3 – 99 % s průměrnou koncentrací 30 % a ve fázi 3 bylo od 0,5 – 5 %. Zkrácené nitrifikace bylo částečně dosaženo, ale vzhledem k tomu, že byla použita voda málo koncentrovaná, nebylo možné vyvolat inhibici NOB bakterií. Po celou dobu měření byly nízké koncentrace dusitanů, což mělo vliv na účinnost odstranění.

6.6 N-amon

Účinnost odstranění N-amon byla během všech fází pozorování poměrně stabilní a to i přesto, že koncentrace N-amon ve vstupu hodně kolísala. Během fáze 1 byla průměrná účinnost odstranění 74 %, ve fázi 2 byla 78 % a ve fázi 3 byla 84 %. Převedením systému na reaktor s kontinuálním průtokem a dodáváním ethanolu se zvýšila i účinnost odstranění N-amon. Tato účinnost odstranění je ve shodě s Paniagua et al. (2005), který uvádí účinnost odstranění 76 % v systému SBR při nízkých koncentracích rozpuštěného kyslíku a hodnotě pH 7,5.

Při vysoké koncentraci N-amon lze snadno dosáhnout zkrácené nitrifikace a lze tak snadněji využít inhibiční působení FA a FNA. Při nízkých koncentracích N-amon je obtížnější zastavení nitrifikace na dusitanovém stupni (Won and Ra, 2009; Guo et al. 2009). I při kolísání koncentrace N-amon dochází alespoň k částečné zkrácené nitrifikaci.

6.7 Koncentrace FA a FNA

FA a FNA jsou brány jako klíčové parametry k nastartování odstranění dusíku pomocí zkrácené nitrifikace (Zanetti et al., 2012). Nejčastěji se uvádí, že selektivní inhibici NOB při zachování aktivity AOB způsobuje koncentrace FA 0,1 – 1 mg.l⁻¹ nebo koncentrace FNA 0,2 – 2,8 mg.l⁻¹ (Bae et al., 2003, Anthonisen et al., 1976).

Po celou dobu výzkumu byla koncentrace FA velmi nízká. Ve fázi 1 se koncentrace FA na začátku cyklu pohybovala v rozmezí 0,14 – 2,16 mg.l⁻¹ a koncentrace FNA v rozmezí 0 – 0,12 mg.l⁻¹. Na konci cyklu se koncentrace FA pohybovala v rozmezí 0,10 – 2,23 mg.l⁻¹ a u FNA byla 0 – 0,01 mg.l⁻¹. Ve fázi 2 se koncentrace FA pohybovala v rozmezí 0,02 – 1,51 mg.l⁻¹ a u FNA 0 – 0,14 mg.l⁻¹. Při porovnání výsledků s literaturou vyplývá, že v reaktoru nedochází téměř vůbec k inhibici NOB. To může být způsobeno nízkou koncentrací N-amon a dusitanů v reaktoru, nízkou koncentrací biomasy a hodnotou pH vyšší než 7. Bagchi et al.

(2009) uvádí, že optimální podmínky pro inhibici NOB jsou hodnota pH 6,5 a nižší a vysoká koncentrace dusitanů 700 – 1200 mg.l⁻¹.

Zeng et al. (2012) uvádí, že při vysoké koncentraci N-amon lze snadno dosáhnout zkrácené nitrifikace a lze snadněji využít i inhibičního působení FA a FNA. Hlavními faktory, pomocí kterých lze zastavit nitrifikaci na dusitanovém stupni jsou především snížená koncentrace rozpuštěného kyslíku, udržení vyšší teploty a nízkého stáří kalu. Při nízkých koncentracích N-amon je obtížnější dosáhnout zastavení na dusitanovém stupni (metoda nitrifikace a denitrifikace).

6.8 CHSK

Během celého experimentu bylo objemové zatížení vyjádřené parametrem CHSK poměrně nízké. Měřeno bylo ve všech třech fázích výzkumu pro odstředěný i homogenizovaný vzorek. Naměřené hodnoty odstředěných vzorků byly ve všech třech fázích do 0,50 kg/(m³.d). U homogenizovaných vzorků se ve fázi 1 naměřené hodnoty přiblížily 1,50 kg/(m³.d), ve fázi 2 byla nejvyšší hodnota 2,60 kg/(m³.d) a ve fázi 3 bylo maximum 2,30 kg/(m³.d). Z výsledků vyplývá, že převedením reaktoru na kontinuální průtok došlo ke zvýšení objemového zatížení CHSK.

Účinnost odstranění CHSK během výzkumu ve fázi 1 v reaktoru SBR značně kolísala. Lemaire et al. (2008) a Debik et al. (2009) uvádí účinnost odstranění CHSK v reaktoru SBR 68 - 78 %. Naměřené hodnoty tohoto výzkumu se pohybovaly v rozmezí 3 - 80 %, s průměrnou hodnotou 44 %. Ve fázi 2 a 3 došlo k ustálení účinnosti odstranění, pravděpodobně díky převedení reaktoru na kontinuální průtok a účinnost se pohybovala okolo 50 %.

Nízká účinnost odstranění organických látek svědčí o nízkém zastoupení snadno rozložitelného substrátu v čištěné vodě, což mohlo být dáno proměnlivými vlastnostmi použité vody a jejím dlouhodobým skladováním. V důsledku toho byla do experimentu zavedena fáze 3, kdy byl do systému s kontinuálním průtokem dodáván ethanol, pro zvýšení organické hmoty.

V listopadu 2013 byl prováděn výzkum v Ústavu technologie vody a prostředí, kde probíhala identifikace mikroorganismů ve vzorku aktivovaného kalu ze systému M2. Byl prováděn mikroskopický rozbor nativních preparátů a mikroorganismy byly identifikovány jako vláknité mikroorganismy (*Thiothrix spp.*, *Sphaeratilus natans*, *Gordonia amarae*), dále se ve vzorku vyskytovaly shluky Gram-pozitivních fragmentů a často byla pozorována prázdná robustní vlákna ve svazcích, sloužící jako matrice pro vločkovatelnou biomasu.

Tyto vláknité organismy se začaly objevovat až potom, co byl do systému zaveden ethanol. Začalo docházet k jejich přemnožení a k ucpávání recyklu. Proto byl tento experiment po 120 dnech ukončen.

6.9 Koncentrace kalu

Ve všech fázích měření, byla zaznamenána velmi nízká koncentrace kalu. Vstupní koncentrace NL ve splaškové vodě byla v rozmezí 0,01 – 0,40 g/l a koncentrace NLorg byla 0,01 – 0,50 g/l. Díky nízkým vstupním koncentracím organického biologicky rozložitelného znečištění, byl nárůst kalu poměrně malý, tudíž nebylo nutné odkalování reaktoru. Nízká koncentrace suspenzí biomasy byla dána i nízkým B_{VCHSK} a špatně rozložitelným organickým znečištěním ve splaškové vodě.

Pro správnou funkci reaktoru je důležitá koncentrace biomasy v reaktoru. Za tímto účelem byla měřena koncentrace sušiny v reaktoru se zaměřením především na NL a NLorg. Rozmezí koncentrací NL ve fázi 1 byla 0,21 – 3,67 g/l, pro NLorg 0,18 – 3,62 g/l. Ve fázi 2 bylo rozmezí koncentrací pro NL 0,08 – 3,05 g/l a pro NLorg 0,04 – 2,67 g/l. Převodem reaktoru SBR na reaktor s kontinuálním průtokem došlo k mírnému poklesu koncentrací biomasy.

Jak již bylo řečeno (kap. 6.6), nízké koncentrace kalu mohli být způsobené dlouhodobým skladováním použité vody, nebo díky biomase samotné (Strous et al., 1997). Z tohoto důvodu začal být do reaktoru dodáván ethanol. Tímto experimentem mělo být dosaženo zvýšení koncentrace organické hmoty v reaktoru.

7 Závěr

Závěry této práce lze shrnout do několika bodů:

- Akumulace dusitanového dusíku na odtoku z reaktoru nebyla možná trvale udržet a to z několika důvodů. Během celého pokusu byla aktivační nádrž vystavená nízkým koncentracím substrátu pro nitrifikační bakterie a z toho důvodu nebylo možné udržet dostatečnou koncentraci nitrifikační biomasy v reaktoru.
- Během fáze 1, kdy byl reaktor v režimu SBR, nedocházelo prakticky k žádným výkyvům pH během aerace, což bylo dalším důvodem pro nízké koncentrace FA a FNA.
- Vzhledem k nízké koncentraci N-amon ve vstupní vodě, se v reaktoru nevyskytovaly inhibiční koncentrace FA (tedy inhibiční pro NOB bakterie).
- Vzhledem k nízkým odtokovým koncentracím dusitanového dusíku, nebylo možné trvale udržet koncentraci FNA v reaktoru.
- V období limitace rozpuštěného kyslíku v aktivační nádrži, byly inhibovány obě skupiny nitrifikačních bakterií a nedocházelo tedy k odstraňování N-amon.

8 Použitá literatura:

- Adámek, Z., Helešic, J., Maršálek, B., Rulík, M. 2010. Aplikovaná hydrobiologie. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích. Vodňany. 350 s. ISBN: 978-80-87437-09-4.
- Ahn, Y. 2006. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review. *Process Biochemistry*. 41 (8). 1709 – 1721.
- Anthonisen, A. C. Loehr, R. C. Prakasam, T. B. Srinath, E. G. 1976. Inhibition of nitrification by ammonia and Nitrous acid. *Journal*. 48 (5). 835 – 852.
- Arp, J. D. 2000. Prokaryotic Nitrogen Fixation. A model System for Analysis of a Biological Process. Horizon Scientific Press, Wymondham, UK. ISBN: 1-898486-19-0.
- Bagchi, S., Biswas, R., Nandy, T. 2010. Start-up and stabilization of an Anammox process from a non-acclimatized sludge in CSTR. *J Ind Microbiol Biotechnol*. 37. P. 943 – 952.
- Beňáčková J., Noskovič J. 2004. Evaluation of two inorganic forms of nitrogen in water of the Nature Reserve Žitavský luh. *Folia Oecologica*. Vol. 31, no. 2. ProQuest Biology Journals pg. 67. ISBN: 1336-5266.
- Buday, J. 2002. Intenzifikácia procesov odstraňovania dusíka z odpadových vôd – substrátová a produktová inhibícia nitrifikácie. Výskumný ústav vodného hospodárstva Bratislava. Bratislava. 92 s. ISBN: 80 – 89062 – 06 – 7.
- Cabezas, A., Draper, P., Etchebehere, C. 2009. Fluctuation of microbial activities after influent load variations in a full-scale SBR: recovery of the biomass after starvation. *Appl Microbiol Biotechnol*. 84. P. 1191 – 1202.
- ČSN 756081. Žumpy. 1995. Český normalizační institut. Praha. 12 s.
- ČSN 756101. Stokové sítě a kanalizační přípojky. 2004. Český normalizační institut. Praha. 40 s.
- Debik, E., Manav, N. 2010. Sequence optimization in a sequencing batch reactor for biological nutrient removal from domestic wastewater. *Bioprocess Biosyst Eng*. 33. P. 533 – 540.
- Ding, S., Zheng, P., Lu, H., Chen, J., Mahmood, Q., Abbas, G. 2013. Ecological characteristics of anaerobic ammonia oxidizing bacteria. *Appl Microbiol Biotechnol*. 97. P. 1841 – 1849.
- Erhunmwunse, N. O., Dirisu, A. R., Ogbeibu, A. E. 2013. Managing Eutrophication in Nigeria Inland Waters. *Journal of Water Resource and Protection*. 5. P. 743 – 746.

- Fang, F., Ni, B.-J., Li, X.-Y., Sheng, G.-P., Yu, H.-Q. 2009. Kinetic analysis on the two-step processes of AOB and NOB in aerobic nitrifying granules. *Appl Microbiol Biotechnol.* 83. P. 1159 – 1169.
- Fatone, F. Battistoni, P. Bolzonella, D. Pavan, P. Cecchi, F. 2008. Long-term experience with an automatic process control for nitrogen removal in membrane bioreactors. *Desalination.* 227 (1-3). 72 – 84.
- Francis, Ch. A., Beman, M. J., Kuypers, M. 2007. New processes and players in the nitrogen cycle: the microbial ecology of anaerobic and archaeal ammonia oxidation. *The ISME Journal* 1. P. 19 – 27.
- Fux, C., Bohler, M., Huber, P., Brunner, I., Siegrist, H. 2002. Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitrification and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant. *Journal of Biotechnology.* 99 (3). P. 295 – 306.
- Gao, Ch., Zhang, T. 2010. Eutrophication in a Chinese Context: Understanding Various Physical and Socio-Economic Aspects. *Ambio* 39. P. 385 – 393.
- Geets, J. Boon, N. Verstraete, W. 2006. Strategies of aerobic ammonia-oxidizing bacteria for coping with nutrient and oxygen fluctuations. *Fems Microbiology Ecology. FEMS Microbiology Ecology.* 58 (1). 1-13.
- Gilbert, M. E., Müller, E., Horn, H., Lackner, S. 2013. Microbial activity of suspended biomass from a nitrification-anammox SBR in dependence of operational condition and size fraction. *Appl Microbiol Biotechnol.* 97. P. 8795 – 8804.
- Greenwood, N. N. a Earnshaw, Alan. 1993. *Chemie prvku*. Vyd. 1. Praha: Informatorium, 2 sv. ISBN 80-85427-38-9.
- Guo, J. Peng, Y. Wang, S. Zheng, Y. Huang, H. Wang, Z. 2009. Long-term effect of dissolved oxygen on partial nitrification performance and microbial community structure. *Bioresource Technology.* 100 (11). 2796 – 2802.
- Henze, M., Van Loosdrecht, M., Ekama, G., Brdjanovic, D. 2008. *Biological Wastewater Treatment*. Cambridge University Press. Cambridge. 518 p. ISBN: 1843391880.
- Chudoba, J., Dohányos, M., Wanner, J. 1991. *Biologické čištění odpadních vod*. SNTL – Nakladatelství technické literatury. Praha. 468 s.
- Jeníček, P. Švehla, P. Zábranská, J. Dohanyos, M. 2004. Factors affecting nitrogen removal by nitrification/denitrification. *Water Science and Technology.* 49 (5-6). 73 – 79.
- Juretschko, S. Timmermann, G. Schmid, M. Schleifer, K. Pommerening-Roser, A. Koops, H. Wagner, M. 1998. Combined molecular and conventional analyses of nitrifying

- bacterium diversity in activated sludge: *Nitrosococcus mobilis* and *Nitrospira*-like bacteria as dominant populations. *Applied and Environmental Microbiology*. 64 (8). 3042-3051.
- Kim, H., Hao, O. J. 2001. pH and Oxidation-Reduction Potential Control Strategy for Optimization of Nitrogen Removal in an Alternating Aerobic-Anoxic System. *Water Environment Research*. 73. P. 95 – 102.
 - Kumar, M., Lin, J-G. 2010. Co-existence of anammox and denitrification for simultaneous nitrogen and carbon removal – Strategies and issues. *Journal of Hazardous Materials*. 178. P. 1 – 9.
 - Lemaire, R., Webb, R. I., Yuan, Z. 2008. Micro-scale observations of the structure of aerobic microbial granules used for the treatment of nutrient-rich industrial wastewater. *The ISME Journal*. 2. P. 528 – 541.
 - wastewater using DGGE, T – RFLP and mathematical modeling. *Environmental Biotechnology*. 88 (2010). 1403 – 1412.
 - Lyles, C., Boopathy, R., Fontenot, Q., Kilgen, M. 2008. Biological Treatment of Shrimp Aquaculture Wastewater Using a Sequencing Batch Reactor. *Appl Biochem Biotechnol*. 151. P. 474 – 479.
 - Malá, Jitka. Odstranění dusíku z vod s vysokou koncentrací amonných solí a nízkou koncentrací biologicky rozložitelné organické hmoty v SB-reaktoru: zkrácená verze habilitační práce. 2008. Brno: VUTIUM, 31 s. Vědecké spisy Vysokého učení technického v Brně. Habilitační a inaugurační spisy, sv. 264. ISBN 978-80-214-3639-8.
 - Nixon, S.W. 2009. Eutrophication and the macroscope. *Hydrobiologia*. 629. P. 5 – 19.
 - Novotny, V. 2003. *Water Quality: diffuse pollution and watershed management*. 2nd ed. ISBN: 0-471-39633-8.
 - Obaja D, Macé S, Costa J, Sans C, Mata-Alvarez J. 2003. Nitrification, denitrification and biological phosphorus removal in piggery wastewater using a sequencing batch reactor. Elsevier Science Ltd. P. 103-111. ISSN: 0960-8524
 - Obaja, D. Macé, S. Costa, J. Sans, C. Mata-Alvarez, J. 2003. Nitrification, denitrification and biological phosphorus removal in piggery wastewater using a sequencing batch reactor. *Bioresource Technology*. 87 (1). 103-111.
 - Pacek, L., Švehla, P., Radechovský, J., Vašák, F., Balík, J. 2011. Možnosti využití regulace koncentrace kyslíku při nitrifikaci kalové vody. *Vodní hospodářství. Ročník 10*. S. 372 – 376.

- Paniagua, M. J. Rivera, A. F. Jason, J. Cantera, L. Stein, L. 2005. Activity of nitrifying biofilms constructed on low-density polyester enhance bioremediation of a coastal wastewater effluent. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 21 (2005). 1371 – 1377.
 - Pavšelj, N. Hvala, N. Kocijan, J. Roš, M. Šubelj, M. Mušič, G. Strmčnik, S. 2001. Experimental design of an optimal phase duration control strategy used in batch biological wastewater treatment. *ISA Transactions*. ISA Transactions . 40(1). 41–56.
 - Pitter, Pavel. 1999. *Hydrochemie*. 3. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 568 s. ISBN 80-7080-340-1.
 - Plisson-Saune, S. Capdeville, B. Mauret, M. Deguin, A. Baptiste, P. 1996. Real-time control of nitrogen removal using three orp bending-points: Signification, control strategy and results. *Water Science and Technology*. 33 (1). 275-280.
 - Ra, C. Lo, K.. Shin, J. Oh, J. Hong, B. 2000. Biological nutrient removal with an internal organic carbon source in piggery wastewater treatment. *Water Research*. 34 (3). 965-973.
 - Radechovský, J., Švehla, P., Pacek, L., Hrnčířová, H., Balík, J. 2012. Zkrácená nitrifikace odpadní vody při různé koncentraci N-Amon. Česká zemědělská univerzita v Praze. Praha. 8 s.
- Ruiz, G., Jeison, D., Chamy, R. 2003. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Water Research*. 37.6. P. 1371 – 1377.
- Ruiz, G., Jeison, D., Chamy, R. 2003. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Water Research*. 37. P. 1371 – 1377.
 - Sojka, J. 2004. *Malé čistírny odpadních vod*. ERA group spol. s.r.o. Brno. 98 s. ISBN: 80-86517-80-2.
 - Strous, M., Van Gerven, E., Zheng, P., Kuenen Gijs, J., Jetten S. M., M. 1997. Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (anammox) proces in different reactor configurations. Elsevier Science Ltd. Vol. 31, No. 8. Pp. 1955-1962.
 - Sutton, M. A., Howard, C. M., Erisman, J., W., Billen, G., Bleeker, A., Grennfelt, P., Van Grinsven, H., Grizzetti, B. 2011. *The European Nitrogen Assessment*. Cambridge University Press. Cambridge. 612 p. ISBN: 978-1-107-00612-6.

- Šálek, J. Tlapák, V. 2006. Přírodní způsoby čištění znečištěných povrchových a odpadních vod. ČKAIT, s. r. o. Praha. 283 s. ISBN: 80-86769-74-7.
- Trojan, S. 2011. Lékařská fyziologie. Grada Publishing. Praha. 771 s. ISBN: 80-247-0512-5
- van Dongen, U. Jetten, M. van Loosdrecht, M. 2001. The SHARON((R))-Anammox((R)) process for treatment of ammonium rich wastewater. *Water Science and Technology*. 44 (1). 153-160.
- Volterra, L., Boualam, M. 2000. Eutrophication and health. European Communities. Luxembourg. ISBN: 92-894-4413-4. 28 p.
- Weismann, U. 1994. Biological Nitrogen Removal from Wastewater. *Advances in Biochemical Engineering*. 51 (1994). 113 – 154.
- Won, S.G., Ra, C.S. 2011. Biological nitrogen removal with a real-time control strategy using moving slope changes of pH(mV)- and ORP-time profiles. *Elsevier*. 45. P. 171 – 178.
- Zanetti, L., Frison, N., Nota, E., Tomizioli, M., Bolzonella, D., Fatone, F. 2012. Progress in real-time control applied to biological nitrogen removal from wastewater. A short-review. *Elsevier*. 286. P. 1 -7.
- Zeng, T. Li, D, Zeng, H. Zhang, Z. Liu, L. Zhang, X. Zhang, J. 2013. Analysis of Microbial Population Dynamics in a Partial Nitrifying SBR at Ambient Temperature. *Curr Microbiol*. 66. P. 614 – 620.
- Zeng, W. Zhang, Y. Li, L. Peng, Y. Wang, S. 2009. Control and optimization of nitrifying communities for nitrification from domestic wastewater at room temperatures. *Enzyme and Microbial Technology*. 45 (3). 226-232.