

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



**Faktory ovlivňující zapracování a účinnost nitrifikačního
procesu při biologické předúpravě fugátu**

Diplomová práce

Autor práce: Martina Brychtová

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

© 2016 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci "Faktory ovlivňující zapracování a účinnost nitrifikačního procesu při biologické předúpravě fugátu" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 8. 4. 2016

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala všem, kteří mi pomohli při psaní této diplomové práce. Především svému vedoucímu Ing. Pavlu Švehlovi PhD., za čas, který mi věnoval, jeho odborné vedení a cenné rady. Zvláštní poděkování patří Ing. Heleně Radechovské za její pomoc, ochotu a hodnotné předněty, které mi byly nápomocny při zpracování této práce. Velké díky patří také mé rodině, která mi umožnila studovat na ČZU a byla mi oporou v průběhu celého studia.

Faktory ovlivňující zapracování a účinnost nitrifikačního procesu při biologické předúpravě fugátu

Souhrn

V rámci této diplomové práce byl posuzován vliv hodnoty pH, teploty, koncentrace toxických forem dusíku, koncentrace rozpuštěného kyslíku a dalších faktorů na průběh zapracování nitrifikačního reaktoru sloužícího k biologické předúpravě fugátu. Dalším účelem této diplomové práce bylo vyhodnotit vliv podmínek panujících v tomto reaktoru na účinnost převedení N-amon na oxidované formy dusíku.

Při zapracování systému byl jako inokulum použit nitrifikující aktivovaný kal odebraný z proudu vratného kalu na Ústřední čistírně odpadních vod v Praze. Laboratorní model s biomasou v suspenzi byl tvořen nitrifikačním reaktorem, který v první části experimentu byl o objemu 1,5 l, ve druhé části pak v reaktoru o pracovním objemu 5 l. Zapracování systému trvalo od 17. 4. 2015 do cca 12. 5. 2015 (den 0 – 32). Koncentrace N-amon v přítoku se pohybovala v rozmezí 1660 mg/l – 3000 mg/l. Objemové zatížení amoniakálním dusíkem v reaktoru bylo v rozmezí 0,1 – 0,4 kg/(m³·d). Během experimentu se koncentrace rozpuštěného kyslíku pohybovala v rozmezí 3,6 – 6,8 mg/l. Teplota se během experimentu pohybovala 23 ± 3 C°.

Provedený experiment potvrdil, že je možné dosáhnout iniciace a dlouhodobého udržení nitrifikačního procesu i v prostředí fugátu z bioplynové stanice. Bylo prokázáno, že i přes extrémní charakteristiky fugátu je možné zapracovat nitrifikační proces od prvních dnů provozu reaktoru s koncentrací N-NO₃⁻ jako konečným produktem. Celková účinnost oxidace N-amon se v popisovaném období pohybovala v rozmezí 90 – 99 % a ovlivňovalo ji zejména pH.

Klíčová slova: fugát z bioplynových stanic; nitrifikace; zapracování; účinnost odstranění amoniakálního dusíku

Factors Affecting the Start-up and the Efficiency of Nitrification Process during Biological Pre-treatment of Fugate

Summary

The thesis deals with assessment of the effect of pH value, temperature, concentration of toxic forms of nitrogen, concentration of dissolved oxygen and other factors on the process of start-up of the nitrification reactor serving for biological pre-treatment of fugate. Another objective of this thesis is to assess the effect of the conditions prevailing in the reactor on the efficiency of transformation of N-ammon to oxidized forms of nitrogen.

During the system start-up, nitrifying activated sludge sampled from the regeneration zone of the activation process at the Central Waste Water Treatment Plant in Prague was used as inoculum. The laboratory model with suspended biomass consisted of a nitrification reactor, the working volume of which was 1.5 l in the first part of the experiment and 5 l in the second part of the experiment. The system start-up lasted from 17 April 2015 to approximately 12 May 2015 (days 0 to 32). N-ammon concentration in the inflow ranged from 1660 mg/l to 3000 mg/l. Volume loading of ammonia-nitrogen in the reactor ranged from 0.1 to 0.4 kg/(m³·d). During the experiment, the dissolved oxygen concentration ranged 3.6 to 6.8 mg/l, and the temperature range was 23 ± 3 C°.

The performed experiment confirmed that it is possible to start up and maintain long-term the nitrification process also in fugate from a biogas station. It has been proved that despite the extreme characteristics of fugate, the nitrification process can be incorporated from the first days of the reactor operation. From the beginning of the experiment, N-NO₃⁻ was abundantly generated. N-ammon oxidizing efficiency ranged between 90 and 99 % and influenced particular by pH values.

Keywords: fugate from biogas plants; nitrification; start up; ammonia-nitrogen removal efficiency

Obsah

1	Úvod.....	8
2	Cíl práce a hypotéza.....	9
3	Teoretická část.....	10
3.1	Bioplynová stanice	10
3.1.1	Provoz bioplynové stanice.....	10
3.1.2	Anaerobní fermentace	11
3.1.3	Bioplyn	13
3.1.4	Fermentační zbytek	14
3.2	Fugát.....	16
3.2.1	Nakládání s fugátem.....	16
3.2.2	Možnosti zpracování fugátu	16
3.3	Odstraňování dusíku z odpadních vod	17
3.3.1	Fyzikálně-chemické postupy.....	17
3.3.2	Biologické postupy	17
3.3.2.1	Nitrifikace	17
3.3.2.2	Denitrifikace	19
3.3.2.3	Inovativní biologické postupy	19
3.3.3	Faktory ovlivňující účinnost nitrifikace	20
3.3.3.1	Teplota	20
3.3.3.2	Koncentrace rozpuštěného kyslíku	21
3.3.3.3	Hodnota pH.....	21
3.3.3.4	Stáří kalu	21
3.3.3.5	Objemové zatížení	22
3.4	Nitrifikace vod extrémně zatížených N-amon.....	23
4	Metodika	24
4.1	Laboratorní model	24
4.2	Způsob zpracování.....	25
4.3	Analytická stanovení	25
4.3.1	Stanovení hodnoty pH, teploty a koncentrace rozpuštěného kyslíku.....	26
4.3.2	Stanovení koncentrace sloučenin dusíku.....	27
4.3.2.1	Stanovení N-NO ₃ ⁻	27
4.3.2.2	Stanovení N-NO ₂ ⁻	27
4.3.2.3	Stanovení koncentrace N-amon	27
4.3.3	Stanovení CHSK	27
4.3.4	Stanovení VL, NL, RL a ztráty žiháním.....	28

4.4	Výpočty parametrů procesu.....	28
5	Výsledky	30
5.1	Období zpracování systému.....	30
5.1.1	Hodnoty pH, teploty a koncentrace rozpuštěného kyslíku.....	30
5.1.2	Koncentrace sloučenin dusíku.....	31
5.1.3	Koncentrace FA a FNA.....	31
5.1.4	Účinnost převedení N-amon na oxidované formy, hodnoty pH.....	32
5.1.5	Objemová rychlost ,objemové zatížení	33
5.2	Stabilní provoz reaktoru	33
5.2.1	Hodnoty pH, teploty a koncentrace rozpuštěného kyslíku.....	33
5.2.2	Koncentrace sloučenin dusíku.....	34
5.2.3	Koncentrace FA a FNA.....	35
5.2.4	Účinnost převedení N-amon na oxidované formy, hodnoty pH.....	35
5.2.5	Objemová rychlost, objemové zatížení	36
5.2.6	CHSK	37
5.2.7	Účinnost odstranění CHSK v reaktoru	37
6	Diskuze	39
6.1	Období zpracování systému.....	39
6.2	koncentrace FA a FNA.....	40
6.3	Účinnost převedení N-amon na oxidované formy.....	40
6.4	Objemové zatížení reaktoru dusíkem,objemová rychlost odstranění N-amon.....	41
6.5	Účinnost odstranění CHSK	41
6.6	Praktické využití získaných výsledků	42
7	Závěr	43
8	Přehled literatury a použitých zdrojů.....	44

1 Úvod

Bioplynová stanice (BPS) je technologické zařízení, které zpracovává biomasu prostřednictvím procesu anaerobní fermentace. Konečnými produkty anaerobní fermentace jsou bioplyn a fermentační zbytek (digestát). Nejpoužívanějším a nejjednodušším způsobem úpravy fermentačního zbytku je jeho separace. Fermentační zbytek se separuje na pevnou fázi (tzv. separát) a na kapalnou frakci (tzv. fugát).

Fugát s obsahem sušiny 2 – 5 % obsahuje relativně vysoké koncentrace živin, zejména N-amon. Současnou běžnou praxí nakládání s fugátem je jeho relativně dlouhodobé skladování v uskladňovacích nádržích a jeho následná aplikace cisternami přímo na zemědělskou půdu. Relativně malý podíl sušiny ve velkém objemu balastní vody zvyšuje výrazně náklady na přepravu a následnou aplikaci, což je spojeno i se zvýšeným rizikem zhutnění půdy častým pojezdem cisternových vozidel. Při skladování fugátu i během jeho aplikace na půdu navíc uniká do ovzduší amoniak, což je nežádoucí jak z environmentálního, tak ekonomického hlediska.

Optimalizovat využití živin obsažených ve fugátu je možné dosáhnout různými přístupy. Mezi tyto přístupy patří kombinace biologických a fyzikálně-chemických procesů vedoucí k minimalizaci ztrát dusíku a k zakoncentrování živin obsažených ve fugátu. Mezi fyzikálně-chemické metody patří stripování, srážení struvitu či sorpce. Na fugát můžeme nahlížet jako na odpadní vodu, kterou je zapotřebí čistit. Mezi biologické postupy využitelné pro čištění fugátu řadíme nitrifikaci N-amon obsaženého ve fugátu. Nitrifikace může být součástí několika víceúrovňových postupů zpracování fugátu. Jednou z možností, jak dosáhnout stabilizaci dusíku ve fugátu je právě nitrifikace. Pokud budeme fugát zpracovávat jako vodu odpadní je možné aplikovat za účelem odstranění dusíku metody nitrifikace/denitrifikace, nitritace/denitritace nebo nitritace/ANAMMOX.

Tato práce je zaměřena na vliv hodnoty pH, teploty, koncentrace toxických forem dusíku, koncentrace rozpuštěného kyslíku a dalších faktorů na průběh zpracování nitrifikačního reaktoru sloužícího k biologické předúpravě fugátu. Dále pak vyhodnocení vlivu podmínek panujících v tomto reaktoru na účinnost převedení N-amon na oxidované formy dusíku.

2 Cíl práce a hypotéza

Cílem práce je vyhodnotit vliv hodnoty pH, teploty, koncentrace toxických forem dusíku, koncentrace rozpuštěného kyslíku a dalších faktorů na průběh zpracování nitrifikačního reaktoru sloužícího k biologické předúpravě fugátu. Zároveň je cílem práce posoudit vliv podmínek panujících v tomto reaktoru na účinnost převedení N-amon na oxidované formy dusíku.

Základní hypotézou pro realizaci práce je předpoklad, že i v agresivním prostředí fugátu bude možno iniciovat a dlouhodobě udržet aktivitu nitrifikačních organismů. Předpokládáme, že fugát podrobený nitrifikaci bude možno dále efektivně zpracovat vhodným fyzikálně-chemickým či biologickým postupem vedoucím k racionálnímu využití živin, popřípadě k efektivnímu čištění fugátu.

3 Teoretická část

3.1 Bioplynová stanice

Bioplynová stanice (BPS) je technologické zařízení, které zpracovává biomasu (materiály nebo odpady organického původu) prostřednictvím procesu anaerobní fermentace bez přístupu vzduchu v uzavřených reaktorech. Konečnými produkty jsou bioplyn, který je zatím nejčastěji využíván k efektivní výrobě obnovitelné elektřiny a tepla, a dále fermentační zbytek, který lze použít jako kvalitní organické hnojivo. Bioplynové stanice zpracovávají mimo vedlejších zemědělských produktů i průmyslové a komunální bioodpady. Podle toho, jakou biomasu BPS zpracovává, rozlišujeme tři typy stanic: zemědělské, průmyslové a komunální (Straka, 2006).

Zemědělská BPS zpracovává vstupy ze zemědělské prvovýroby, zejména statková hnojiva a cíleně pěstované plodiny k energetickému využití. Jejich výstavba nejčastěji probíhá přímo v areálech zemědělských provozů a je koncepčně jednodušší než ostatní BPS (Švec, 2010). Průmyslové bioplynové stanice zpracovávají výlučně nebo alespoň zčásti rizikové vstupy. Mezi rizikové vstupy patří zejména jateční odpady, kaly z různých provozů (např. čistíren odpadních vod a podobně). Komunální bioplynové stanice zpracovávají komunální bioodpady. Komunální odpad zahrnuje odpad z údržby zeleně, vytríděné bioodpady z domácností a stravovacích provozů (Straka, 2006).

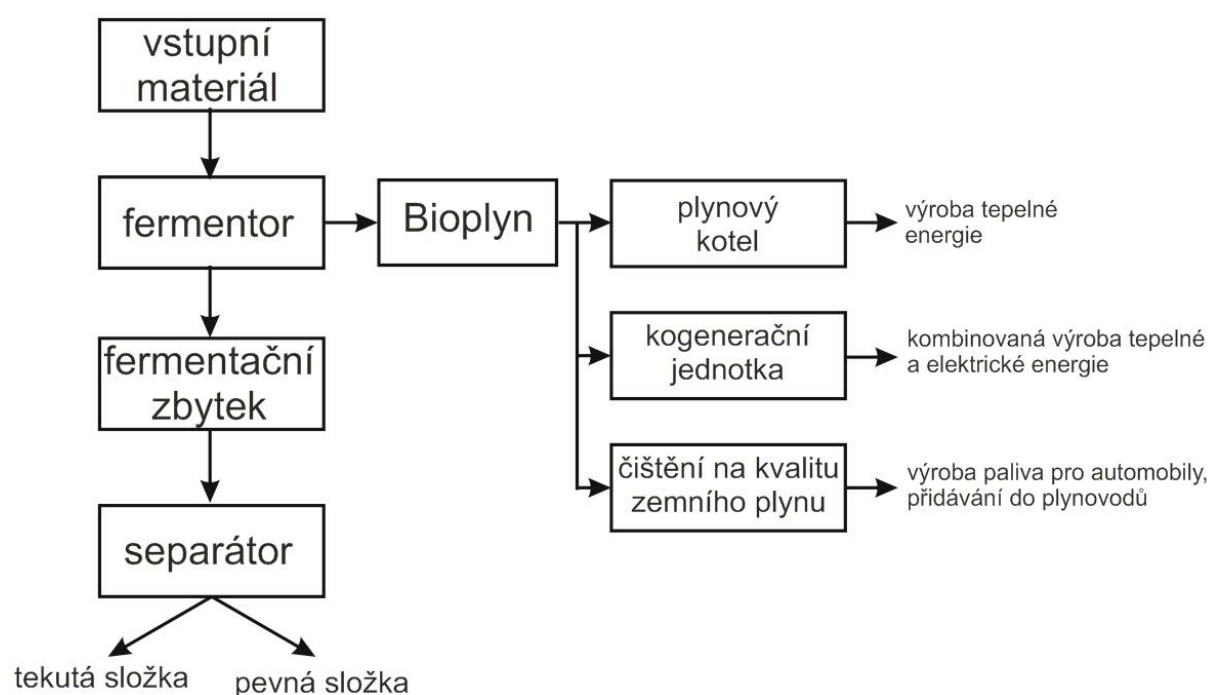
3.1.1 Provoz bioplynové stanice

BPS se skládají ze vstupního zařízení, vlastního reaktoru, výstupní jímky, separátoru, plynojemu, technologie pro manipulaci se substrátem, technologie pro využití bioplynu a digestátu. Na obrázku č. 1 jsou jednotlivé části popsány.

Příjmové zařízení slouží pro přípravu čerstvého substrátu před jeho vstupem do fermentoru (úprava velikosti částic, míchání, homogenizace, ředění, apod.) a jeho optimální dávkování do anaerobního procesu.

Anaerobní fermentor je základním článkem celého zařízení. Zde probíhá vlastní anaerobní fermentace v čistě anaerobním prostředí. Může být konstruován jako vertikální, nebo horizontální. U horizontálního typu je délka reaktoru oproti výšce zpravidla několikanásobná. Uskladňovací systém slouží jako mezisklad fermentačního zbytku před jeho konečným využitím. Separátor slouží k oddělení tekuté a pevné složky fermentačního zbytku.

Tekutá složka (tzv. fugát) putuje potrubím do meziskladu. Z meziskladu je pak dále přečerpávána do koncové jímky. Pevná složka (tzv. separát) je sypána na vlečku a odvážena do skladu. Plynojem má za úkol shromažďovat vzniklý plyn a umožnit jeho rovnoměrný odběr. Plynojemy mohou být vyrobeny z kovů, plastů nebo gumotextilií. Technologie pro manipulaci zahrnuje vhodná zařízení pro přepravu odpadů např. mostový jeřáb, šnekové dopravníky, nakladače, čerpadla a míchadla (Straka, 2006).



Obrázek č. 1 Obecné schéma bioplynové stanice (Hobson, 1981).

3.1.2 Anaerobní fermentace

Anaerobní fermentace je souborem na sebe navazujících procesů, při nichž směsná kultura mikroorganismů postupně rozkládá biologicky rozložitelnou organickou hmotu bez přístupu vzduchu. Na tomto rozkladu se podílí několik základních skupin anaerobních mikroorganismů, kde produkt jedné skupiny se stává substrátem skupiny druhé a proto výpadek jedné skupiny má za následek narušení celého systému. Tento proces se dělí do čtyř základních fází: hydrolýza, acidogeneze, acetogeneze a metogeneze (Weiland, 2010).

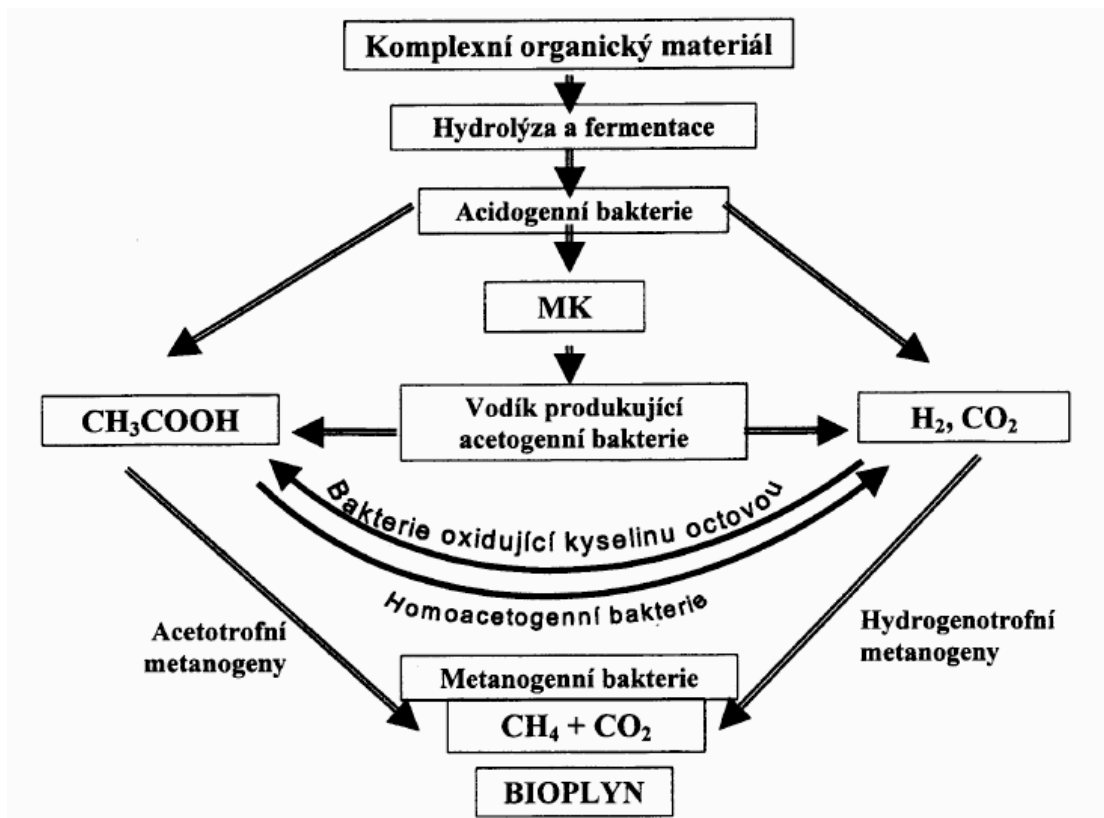
Evans et al. (2011) charakterizuje procesy fermentace následovně. V prvním stádiu rozkladu hydrolyze přítomné anaerobní bakterie, přeměňují makromolekulární rozpuštěné i nerozpuštěné organické látky (bílkoviny, polysacharidy, tuk, celulózu) pomocí extracelulárních hydrolytických enzymů, produkovaných fermentačními bakteriemi, na nízkomolekulární látky (monosacharidy, aminokyseliny, mastné kyseliny) rozpustné ve vodě.

Během druhé fáze acidogeneze jsou rozkládány produkty hydrolyzy na jednodušší organické látky (kyseliny, alkoholy, CO_2 , H_2). Fermentací organických látek se tvoří řada konečných redukovaných produktů, které jsou závislé na charakteru původního substrátu a podmínkách prostředí. Základním pochodem při acidogenezi je tedy transformace produktů hydrolyzy na nižší mastné kyseliny (octovou, propionovou, máselnou, valerovou, alkoholy).

Třetí fází je acetogeneze v níž probíhá oxidace produktů acidogeneze na CO_2 , H_2 a kyselinu octovou, která je také tvořena acetogenní respirací CO_2 , H_2 homoacetogenními organismy. Účast těchto mikroorganismů produkujících vodík je nezbytná, poněvadž rozkládají kyselinu propionovou a ostatní organické kyseliny vyšší než octovou, alkoholy a některé aromatické sloučeniny. Jsou zde zastoupeny i minoritní skupiny organismů (sulfátreduktanty, nitrátreduktanty) produkující vedle kyseliny octové a vodíku také sulfan a dusík.

Metogeneze je čtvrtou, poslední fází procesu obsahující metanogenní organismy, které rozkládají některé jednoduhlíkaté látky (metanol, kyselina mravenčí, metylamin) z víceuhlíkatých látek pouze kyselinu octovou. Jsou nejdůležitější trofickou skupinou, mají specifické požadavky na substrát i životní podmínky a vedle acetogenů zpracovávajících kyselinu propionovou se často stávají limitujícím faktorem celého procesu. Podle specifiky substrátu je lze rozdělit na pouze hydrogenotrofní nebo pouze acetotrofní. Celý proces zjednodušeně popisuje obrázek č. 2.

Pro stabilitu anaerobní fermentace je důležitá rovnováha mezi jednotlivými fázemi, které probíhají odlišnými kinematickými rychlostmi. Poslední (metanogení) fáze probíhá asi pětikrát pomaleji než ostatní fáze.



Obrázek č. 2 Schéma anaerobní fermentace (Kára, 2007)

3.1.3 Bioplyn

Primárním výstupním produktem anaerobního rozkladu biologicky rozložitelných materiálů je bioplyn. Můžeme ho považovat za celosvětově uznávaný obnovitelný zdroj energie získaný z biologicky rozložitelných materiálů. Jeho fyzikální a chemické vlastnosti závisí na materiálových a procesních parametrech, například složení materiálu, podíl vlhkosti, tepla prostředí, kyselosti materiálu atd.

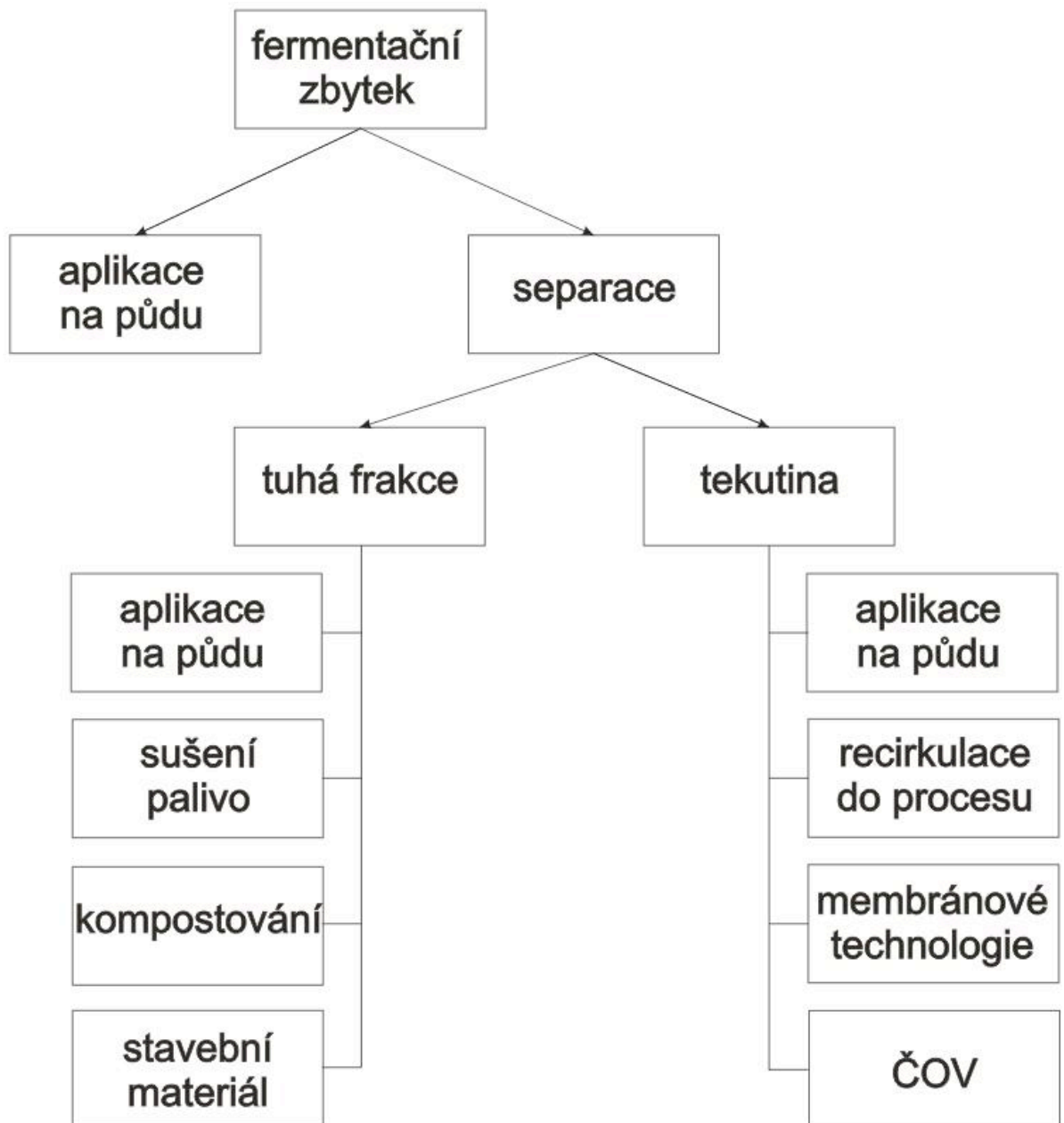
Kvalita bioplynu je určována především poměrem hořlavého metanu a oxidu uhličitého. Z ekonomického hlediska skladování bioplynu je nutné se snažit o co nejvyšší obsah metanu (CH_4) a co nejnižší obsah oxidu uhličitého. Další důležitou složkou bioplynu je sirovodík (H_2S), jehož množství má velký vliv na korozi technologického zařízení a při vyšších podílech vyvolává potřebu jeho odsíření. Kromě těchto složek se v bioplynu dále nacházejí amoniak, molekulární dusík, vodík a kyslík, jejichž podíl činí 6 až 8 %. Koncentrace metanu se obvykle pohybuje od 50 do 75 %. Bioplyn se nejvíce používá k výrobě elektřiny a tepla, ale i jako pohonná látka (Straka, 2006).

3.1.4 Fermentační zbytek

Jedná se o kapalný materiál se sušinou obvykle 10 %. Pokud splňuje podmínky pro aplikaci na zemědělskou půdu, bývá velmi často aplikován na pozemky jako hnojivo. Pokud požadavky legislativy nespĺňuje, může být používán dále jako vstupní materiál v kompostárnách, rekultivační materiál mimo zemědělskou a lesní půdu nebo po vysušení jako palivo (Váňa, 2008).

Kvalita a nutriční obsah fermentačního zbytku jsou ovlivněny několika faktory, kromě druhu zpracovávaných vstupních materiálů se jedná o způsob předúpravy vstupních materiálů, procesní podmínky (provozní teplota ve fermentoru, doba zdržení, obsah sušiny, apod.), způsob a doba skladování. Fermentační zbytek obsahuje vysoké koncentrace celkového dusíku, z čehož 60 - 80 % představuje dusík amoniakální, dále pak vyšší pH (7 - 8). Kvalitní digestát obsahuje hodnotné organické látky a minerální živiny a vykazuje jen malé znaky zápachu, popř. žádné (Krcálová, 2008).

Způsob použití fermentačního zbytku může být různý, závisí především na konkrétních podmínkách a kvalitě. Fermentační zbytek můžeme používat jako hnojivo na zemědělskou půdu nebo ho zpracovávat za účelem výroby kompostu. Dalším možným způsobem použití je jako rekultivačního materiálu mimo zemědělskou a lesní půdu. Nejpoužívanějším a nejjednodušším způsobem úpravy fermentačního zbytku je jeho separace použitím odstředivek, dekantérů či šnekových lisů. Fermentační zbytek se separuje na dvě frakce, tuhou frakci (tzv. separát) se sušinou cca 30 %, která může být následně dosušena a využita pro řadu účelů (hnojivo, palivo, kompostování, stavební materiál). Tekutá frakce (tzv. fugát) bude podrobně popsán v kapitole 3.2. V případě, že fermentační zbytek obsahuje nadlimitní množství rizikových prvků, likviduje se jako odpad (Klír, 2011). Možné způsoby nakládání s fermentačním zbytkem jsou uvedeny na obrázku č. 3.



Obrázek č. 3 Způsoby nakládání s fermentačním zbytkem (Merada, 2008)

3.2 Fugát

Fugát je oddělená kapalná část z digestátu. Je silně zakalený a obsahuje produkty anaerobního rozkladu organických látek. Fugát má obsah sušiny 2 – 5 % obsahuje relativně vysoké koncentrace živin, zejména N-amon a forforu (Smatanová, 2012).

3.2.1 Nakládání s fugátem

Současnou běžnou praxí nakládání s fugátem je jeho relativně dlouhodobé skladování v uskladňovacích nádržích a jeho následná aplikace cisternami přímo na zemědělskou půdu. Fugát je aplikován ke konkrétním plodinám např. kukuřici a snižuje tak dávky dusíkatých draselných hnojiv (Tlustoš a kol., 2013). Při aplikaci fugátu na povrch orné půdy je nutné jeho zapracování do půdy do 24 hodin s výjimkou řádkového přihnojování porostů. Ideální pro zapravení fugátu je využití hadicových aplikátorů, které zajistí minimalizaci ztrát dusíkatých látek (Chen et al., 2001). Současná legislativa umožňuje aplikovat fugát i rozstříkem. Lze předpokládat, že v tomto případě budou ztráty dusíkatých látek mnohem větší. Pokud je z fermentačního zbytku na výstupu z BPS separována pevná složka a kapalná složka není dále zpracovávána jako organické hnojivo a aplikována na zemědělskou půdu za účelem hnojení, může být fugát zpracován jako odpadní voda (Ron, 2012).

Zefektivnit využití živin obsažených ve fugátu můžeme dosáhnout vyvinutím speciální technologie pro předúpravu fugátu před jeho aplikací na zemědělskou půdu. Předúprava je založena na kombinaci biologických a fyzikálně-chemických procesů vedoucích k minimalizaci ztrát dusíku a k zakoncentrování živin obsažených ve fugátu (Smatanová, 2012).

3.2.2 Možnosti zpracování fugátu

Hnojení surovým fugátem sebou nese dvě zásadní ekonomické nevýhody spojené s environmentálními riziky. Relativně malý podíl sušiny ve velkém objemu balastní vody zvyšuje výrazně náklady na přepravu a následnou aplikaci, což je spojeno i se zvýšeným rizikem zhutnění půdy častým pojezdem cisternových vozidel. Fugát je navíc charakteristický mírně zásaditou hodnotu pH kolem 8 (Straka, 2010). Za těchto podmínek je již zastoupení nedisociovaného NH_3 poměrně vysoké, v závislosti na teplotě činí okolo 4 – 20 %. Těkavý NH_3 během aplikace fugátu na půdu může unikat do ovzduší, což je nežádoucí jak z environmentálního, tak z ekonomického hlediska (Renard et al., 2004). Přes vysoký obsah

nutrientů ve fugátu je v řadě případů nutno nahlížet jako na odpadní vodu, kterou je zapotřebí čistit.

3.3 Odstraňování dusíku z odpadních vod

Postupy odstraňování N-amon z odpadních vod jakožto převažující formy dusíku můžeme rozdělit na dvě základní skupiny: na postupy fyzikálně-chemické a postupy biologické. V současné době jsou při odstraňování N-amon z odpadních vod nejvíce využívány metody biologické (Buday, 2002).

3.3.1 Fyzikálně-chemické postupy

Mezi fyzikálně-chemické postupy vedoucí k snížení koncentrace amoniakálního dusíku patří stripování amoniaku, srážení s hořčnatými ionty, iontová výměna a oddestilování z alkalického prostředí (Dohányos a kol., 1998). N-amon lze odstraňovat i membránovou technologií a sorpcí na přírodním zeolitu. Metody fyzikálně-chemické jsou zpravidla založeny na dávkování různých chemických činidel, což je spojené s nárůstem provozních nákladů a vnášení cizorodých chemických látek do zpracovávané vody (Chudoba a kol., 1991; Chmielewska, 2005).

3.3.2 Biologické postupy

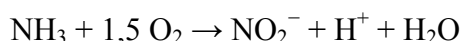
Biologické odstraňování dusíku spočívá v biochemické oxidaci amoniakálního dusíku na dusitany a dusičnany (nitrifikace) a v jejich následné biochemické redukci na plynný dusík (denitrifikaci) (Chudoba a kol., 1991).

3.3.2.1 Nitrifikace

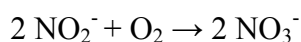
Nitrifikace je proces spočívající v biochemické oxidaci amoniakálního dusíku na dusičnany. Probíhá ve dvou krocích. V prvním kroku se amoniakální dusík oxiduje na dusitany (nitritace) s pomocí bakterií rodů *Nitrosomonas* a *Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrosocystis*, *Nitrosovibrio* a *Nitrosolobus* (Chudoba a kol., 1991, Ahn, 2006). Tyto bakterie jsou označovány jako nitritační (AOB). Ve druhém kroku (nitrataci) jsou vzniklé dusitany oxidovány na dusičnany pomocí mikroorganismů rodů *Nitrobacter*, *Nitrospira* aj. Tyto

bakterie označujeme jako nitratační (NOB) (Blackburne et al., 2008). Obě skupiny mikroorganismů (nitritační a nitratační) jsou litotrofní. Znamená to, že jako zdroj uhlíku nepotřebují organické látky. Zároveň je důležité, že nitrifikační bakterie patří mezi aerobní organismy, což znamená, že využívají kyslík jako akceptor elektronů při oxidaci amoniakálního a dusitanového dusíku. Ten musí být v čištěné vodě v dostatečné míře přítomen (Chudoba a kol., 1991).

Nitritace :



Nitratace :



Rovnici nitrifikace pak můžeme zapsat jako:



Ze stechiometrie nitrifikačních rovnic můžeme vidět, že proces vyžaduje značné množství kyslíku. K úplné oxidaci 1 g amoniakálního dusíku se teoreticky spotřebuje celkem 4,57 g kyslíku. Energie uvolněná při nitrifikaci je však využita k syntéze nové biomasy nitrifikačních organismů, při níž se část amoniakálního dusíku spotřebuje, takže je spotřeba kyslíku menší. Literatura udává cca 4,33 g kyslíku na úplnou nitrifikaci 1 g amoniakálního dusíku. Dále je patrné, že během nitrifikačního procesu se uvolňují vodíkové ionty, které okyselují prostředí. Dochází ke snižování KNK (kyselinová neutralizační kapacita) a při její nízké hodnotě a vysoké koncentraci N-amon je třeba, pokud současně nedochází k denitrifikaci, přidávat neutralizační činidlo, nejčastěji $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Snižováním hodnoty pH by mohlo dojít ke zpomalení či zastavení procesu nitrifikace (Chudoba a kol., 1991).

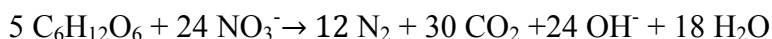
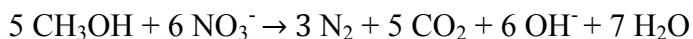
3.3.2.2 Denitrifikace

Je to proces redukce dusitanů a dusičnanů na plynný dusík. Tento proces probíhá v anoxickém prostředí a je výsledkem metabolické činnosti organotrofních anaerobních bakterií. Mezi tyto bakterie patří např. bakterie rodů *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Denitrobacillus* a *Chromabacterium*. Tyto organismy jsou organotrofní, potřebují ke svému životu jako zdroj uhlíku organické látky. Pro oxidaci organických látek využívají tyto mikroorganismy jako akceptor elektronů dusičnanový, popř. dusitanový dusík (Chudoba a kol., 1991; Ricklefs and Miller, 1999).

Schéma denitrifikace :



Pokud je zdrojem uhlíku glukosa nebo methanol, lze denitrifikaci popsat:



Z těchto reakcí je patrné, že v průběhu denitrifikace se uvolňují OH^- ionty, což může vést v případě nízkých tlumivých kapacit k rychlému nárůstu pH a následné inhibici procesu (Ahm, 2006).

3.3.2.3 Inovativní biologické postupy

Mezi inovativní biologické postupy patří např. proces nitritace/denitritace. Vychází z nitrifikace a denitrifikace a jeho princip spočívá v tom, že biochemické oxidace N-amon je řízena tak, aby jejím produktem byly pouze dusitany a aby nedocházelo k jejich další oxidaci na dusičnany. Po oxidaci následuje redukce dusitanového dusíku na elementární. Hromadění dusitanů nezbytné k realizaci procesu nitritace/denitritace může být cíleně vyvoláno různými zásahy do nitrifikačního systému vedoucími k potlačení funkce NOB při zachování funkce AOB. Bakterie AOB a NOB mají odlišné nároky na optimální podmínky prostředí a NOB jsou obecně na tyto podmínky citlivější a jejich rychlost růstu je za určitých podmínek nižší.

Proces nitritace/denitritace je uplatňována zvláště při odstraňování dusíkatého znečištění z kalové vody (Švehla et al., 2014).

Dalším inovativním postupem je deamonifikace. Je to metoda založena na biochemické deamonifikaci. Jejím principem je biochemická oxidačně – redukční reakce mezi amonným a dusitanovým iontem, při níž vzniká elementární dusík. Deamonifikační postupy využívají činnosti chemolitotrofních praganismů a obejdou se díky tomu bez zdroje organického substrátu (Jetten et al., 2001).

3.3.3 Faktory ovlivňující účinnost nitrifikace

Faktory, mající vliv na proces úplné i zkrácené nitrifikace, jsou četné. Zásadní jsou např. koncentrace rozpuštěného kyslíku, teplota, stáří a zatížení kalu, hodnota pH, složení odpadních vod. Důležité je zvláště zastoupení jednotlivých forem dusíku. Všechny tyto veličiny nelze oddělovat, úzce spolu souvisí a působí současně.

3.3.3.1 Teplota

Teplota je zásadní veličinou, která má vliv na nitrifikaci. Organotrofní bakterie aktivovaného kalu, které odstraňují organické uhlíkaté znečištění, jsou méně teplotně citlivé, než nitrifikační bakterie. Ideální hodnota pro čisté kultury je mezi 28 - 32 °C. Při poklesu teploty o 10 °C se rychlost nitrifikace snižuje odhadem na polovinu a je již velmi malá při teplotách pod 5 °C (Chudoba a kol., 1991).

Vyšší teploty pozitivně ovlivňují akumulaci dusitanů, konkrétní hodnoty jsou však různé u odlišných autorů. NOB a AOB mají různé teplotní nároky. Při teplotách vyšších než 20 °C rostou rychleji AOB než NOB, naopak je tomu u teplot nižších než 20 °C (Hao et al., 2002). Ideální teplotní rozmezí pro zkrácenou nitrifikaci je dle Forda et al. (1980) 30 – 36 °C. Proces SHARON využívá vyšších teplot (30 – 40 °C) pro zvýhodnění AOB a kumulaci dusitanů, která může být za vyšších teplot podpořena také zvýšenou koncentrací FA inhibující NOB (Anthonisen et al., 1976). Někdy se uvádí, že při biologickém čištění odpadních vod je vyšší akumulace dusitanů způsobena naopak nízkými teplotami. Autoři Švehla a kol. (2010) pracovali s reaktorem o objemovém zatížení amoniakálním dusíkem kolem 0,25 kg. m³. d⁻¹ při teplotě 10 °C, v němž byla pozorována akumulace dusitanů. K tomuto jevu docházelo zřejmě v důsledku nízkých teplot. Je obtížné, dosáhnout stabilní akumulace dusitanů při nízkých

teplotách, zvláště u odpadních vod s vysokou koncentrací N-amon. Dle Isaka et al. (2007), je jednou z možností jak docílit akumulace dusitanů v těchto vodách např. imobilizace AOB.

3.3.3.2 Koncentrace rozpuštěného kyslíku

Důležitý faktor ovlivňující nitrifikaci, je koncentrace rozpuštěného kyslíku v čištěné vodě. Jedná se o aerobní proces s vysokou spotřebou kyslíku. Literatura uvádí, že pro úplnou nitrifikaci dostačuje koncentrace kyslíku nad 1,5 mg/l (Bae et al., 2002). NOB prokazuje nižší afinitu vzhledem k rozpuštěnému kyslíku než AOB, rozpuštěný kyslík je prioritně využíván na oxidaci N-amon, což při deficitu kyslíku znevýhodňuje NOB (Ruiz et al., 2003; Blackburne et al., 2008; Pacek a kol., 2010). Saturační konstanta koncentrace rozpuštěného O₂ je podle Monodova modelu pro ABO 0,3 mg/l a pro NOB 1,1 mg/l. Akumulace dusitanů je popsána s uspokojivou účinností při koncentraci kyslíku 0,7 mg/l (Ruiz et al., 2003). Proces zkrácené nitrifikace může probíhat při nižším zatížení reaktoru i při koncentracích rozpuštěného kyslíku kolem 0,5mg/l (Švehla a kol., 2009) Akumulace dusitanů v odpadní vodě s vysokým obsahem N-amonu i při koncentraci rozpuštěného kyslíku 1,4 mg/l byla zaznamenána naopak autory Ciudad et al. (2005). Pokusy s kalovou vodou v reaktoru na principu aktivačního systému s vratným kalem a kontinuálním průtokem v režimu směšovací aktivace, prováděli čeští autoři Pacek a kol. (2011). Uvádí jako nadějnou metodu pro dosažení akumulace dusitanů střídání fází s limitovanou (cca 0,7 mg/l O₂) a nelimitovanou (cca 3 mg/l O₂) koncentrací O₂.

3.3.3.3 Hodnota pH

Jedním z dalších důležitých faktorů, které ovlivňují nitrifikaci je hodnota pH. Různé nároky na pH prostředí mají AOB a NOB. Dle Chudoby a kol. (1991) potřebuje např. rod *Nitrobacter* optimální rozsah pH 7,2 –7,6 , rod *Nitrosomanas* pH 7,9 - 8,2. Pro celkovou nitrifikaci je optimální hodnota pH 7 - 8,5.

3.3.3.4 Stáří kalu

Jedná se o střední dobu zdržení biomasy v reaktoru, mající význam pro proces nitrifikace. V kalu se nacházejí nitrifikační bakterie, jsou obecně považovány za pomalu rostoucí organismy. AOB rostou za určitých podmínek rychleji jak NOB, při nižších hodnotách doby zdržení může tedy docházet k akumulaci dusitanů v systému. Při době zdržení kratší než je jejich generační doba, dochází k jejich vyplavování ze systému a nitrifikace nemůže probíhat. Konkrétní doba zdržení potřebná pro akumulaci dusitanů se u

různých autorů liší. Pambrun et al. (2008) dosáhli akumulace dusitanů i při době zdržení 18 dnů, šlo však o systém SBR, kdy akumulaci ovlivňují ostatní faktory, především výkyvy pH a s nimi související koncentrace FA a FNA. Autoři Švehla a kol. (2010) pracovali s laboratorními modely, které fungují na principu směšovací aktivace. Koncentrace amoniakálního dusíku se v laboratorním modelu pohybovala v rozmezí od cca 800 do cca 1500 mg/l a teplota v modelu byla také hlavním limitujícím faktorem. Při laboratorní teplotě 20 - 25 °C, se jako optimální k udržení dostatečné účinnosti nitrace jevila hodnota okolo 4 - 5 dnů. Pollice et al. (2002) dosáhli potlačení nitrace v systému SBR při době zadržování kalu 10 dní, stáří kalu bylo hlavním limitujícím faktorem.

3.3.3.5 Objemové zatížení

Další z faktorů, které ovlivňují průběh nitrifikace je objemové zatížení. Vysoké zatížení reaktoru amoniakálním dusíkem může vést k hromadění dusitanů. Toto podporuje inhibice činnosti nitračních organismů, která je vyvolaná zvýšenou koncentrací meziproductů nitrace, zejména hydroxylaminu (Chudoba a kol., 1991). K akumulaci hydroxylaminu dochází zejména při vyšších hodnotách pH a limitované koncentraci rozpuštěného kyslíku (Yang et Alleman, 1992).

3.4 Nitrifikace vod extrémně zatížených N-amon

Cílem této kapitoly je stručně shrnout dosavadní výsledky týkající se dosažení nitrifikace v odpadních vodách s vysokou koncentrací N-amon. Pro specifické složení tohoto druhu vod (vysoká koncentrace N-amon a vysoké pH) jsou velmi vhodné alternativní procesy, jako je zkrácená nitrifikace následovaná denitrifikací nebo prostřednictvím anaerobní oxidací amoniaku (Anammox) (Lackner et al., 2014; Zekker et al., 2015).

V odpadních vodách s extrémně vysokou koncentrací N-amon (např. fugát) můžeme zkrácené nitrifikace dosáhnout poměrně snadno, protože při vyšších koncentraci N-amon lze např. snadněji využít inhibičního vlivu působení FA a FNA. Touto problematikou se zabývá řada autorů a hlavními faktory, pomocí kterých lze nitrifikaci zastavit ve fázi dusitanů, jsou především snížená koncentrace rozpuštěného kyslíku (Ruiz et al., 2003; Jianlong et al., 2004), udržení vyšší teploty (Bae et al., 2002) a nízkého stáří kalu (Pollice et al., 2002).

V první fázi nitrifikace (nitritace) jsou uvolňovány ionty H^+ (Pitter, 1999). V případě fugátu, který obsahuje velmi vysokou koncentraci N-amon a nedostatečnou (NK) dochází při nitrifikaci k poklesu pH. Předchozí experimenty vedly ke zjištění, že v případě převedení cca $\frac{1}{2}$ N-amon na $N-NO_3^-$ nitrifikačním procesem dochází k poklesu pH z cca 8 na 6,0 – 6,5 (Jeníček et al., 2004; Radechovský et al., 2013). V těchto podmínkách se zároveň zastavuje činnost nitrifikačních organismů v důsledku jejich vysoké citlivosti na nízké hodnoty pH (Pitter, 1999). V systému se v tomto okamžiku nacházejí N-amon a NO_3^- v poměru cca 1:1. V důsledku acidifikace prostředí navíc klesá zastoupení těkavého NH_3 v celkové koncentraci N-amon na setiny, maximálně několik desetin % (Anthonisen et al., 1976).

4 Metodika

Tato část práce bude zaměřena na popis laboratorního modelu, způsob jeho zapojení a provoz. Budou zde popsány také analytické metody, kterými byly stanovovány hodnoty jednotlivých parametrů zkoumaného fugátu.

4.1 Laboratorní model

Laboratorní model s biomasou v suspenzi byl tvořen nitrifikačním reaktorem, který v první části experimentu byl o objemu 1,5 l, ve druhé části pak v reaktoru o pracovním objemu 5 l. Za reaktorem byla v obou případech zařazena dosazovací nádrž o objemu 0,25, resp. 1,0 l. Reaktor byl zhotoven z plexikla a jako inokulum byl využit vratný aktivovaný kal odebraný na Ústřední čistírně odpadních vod v Praze. Přečerpávání tekutin v rámci modelu bylo realizováno pomocí peristaltických čerpadel silikonovými hadičkami. Provzdušnění aktivační směsi bylo dosaženo pomocí akvaristického vzduchovacího motorku. Fugát použitý jako vstup do reaktoru byl odebrán z bioplynové stanice Nový Dvůr zpracovávající zejména prasečí kejdu, travní hmotu a masokostní moučku. Experiment probíhal v laboratoři KAVR ČZU od 17. 4. 2015 do 15. 9. 2015. Způsob zapojení laboratorního modelu znázorňuje obrázek 4.



Obrázek č. 4 Fotografie laboratorního modelu

1. Zásobník s fugátem
2. Peristaltická čerpadla přivádějící vodu do reaktoru
3. Odpěňovač
4. Zásobník s hydroxidem sodným
5. Nitrifikační reaktor
6. Akvaristický vzduchovací motorek
7. Dosazovací nádrž

4.2 Způsob zpracování

Při zahájení provozu reaktoru byl celý objem reaktoru naplněn vratným aktivovaným kalem o koncentraci $N_{L_{org}}$ dosahující 13,53 g/l. Tento kal byl odebrán na ÚČOV v Praze. Fugát použitý jako vstup do reaktoru byl charakteristický vysokým obsahem organických látek, přičemž dominantní chemickou formou dusíku byl N-amon. Reaktory byly provozovány jako simulace aktivačního systému provozovaného v režimu směšovací aktivace. Pomocí peristaltických čerpadel došlo k postupnému přečerpání fugátu do reaktoru. Zásobník s hydroxidem sodným nám umožnil regulaci pH. V průběhu pokusu docházelo k pění reaktoru, z tohoto důvodu byl použit v laboratorním modelu odpěňovač. V zájmu urychlení zpracování procesu, byly publikovány různé strategie. Jedna ze strategií byla aplikovat automatizované kontroly rychlosti příjmu kyslíku, což zkrátí celý proces nitrifikace nebo zkrácené nitrifikace ze 100 dnů na 30 – 40 dnů (Jubany et al., 2008). Za účelem zabránění limitace výkonnosti reaktoru nedostatkem kyslíku (Pacek et al., 2005) byla pravidelně sledována koncentrace kyslíku a udržována na hodnotách převyšující 4 mg/l.

4.3 Analytická stanovení

U laboratorního modelu probíhala analytická stanovení následujících parametrů:

- teplota [°C]
- hodnota pH
- koncentrace rozpuštěného kyslíku [mg/l]
- koncentrace různých forem dusíku: N-amon, $N-NO_3^-$, $N-NO_2^-$ [mg/l]
- CHSK (chemická spotřeba kyslíku) [mg/l]

- průtok [ml/d]
- stanovení VL (veškerých látek), NL (nerozpuštěných látek), RL (rozpuštěných látek) a ztráty žiháním [g/l].

Pro stanovení jednotlivých ukazatelů bylo použito následujících přístrojů a vybavení:

- odstředivka Hettlich-Rotina 420
- spektrofotometr HACH DR/4000
- pH metr WTW pH 340i
- přenosný oxi-metr WTW Oxi 340i
- sušárna BMT-ECOCELL
- topná ploténka STUART CB 500
- elektrická pec ELSKLO spol. s.r.o.
- mineralizační box Hach DRB 200
- měřicí systém Magic XBC, měřicí hlavici a elektrodami pro zjišťování hodnoty pH od firmy GRYP HB, spol. s.r.o.
- analytické váhy DENVER INSTRUMENT SL-234 a SL-2002
- laboratorní sklo
- mechanické pipety Eppendorf
- chemikálie určené k analytickým metodám a další laboratorní vybavení.

Vzorky byly odebírány ze vstupního zásobníku s fugátem a z vody odtékající z reaktoru. Odebírány byly pravidelně jednou, případně dvakrát týdně a byly podrobovány analytickým rozborům. Následně byly vzorky odstředěny po dobu 12 minut při 9500 otáčkách na přístroji Rotina 420 (Horáková et al., 2000).

4.3.1 Stanovení hodnoty pH, teploty a koncentrace rozpuštěného kyslíku

Měření byla prováděna přímo v laboratorním modelu. Hodnoty pH byly měřeny v reaktoru pomocí pH metru WTW pH 340i. Množství rozpuštěného kyslíku a teplota

v reaktoru bylo měřeno pomocí přenosného oxi-metru WTW Oxi 340i. Dále jsme měřili průtok pomocí odměrného válce naplněného vstupní vodou, ze kterého byla modelem odebírána voda v průběhu fáze plnění reaktoru.

4.3.2 Stanovení koncentrace sloučenin dusíku

Pro stanovení koncentrace sloučenin dusíku byly odstředěné vzorky naředěny dle potřeby demineralizovanou vodou. Následně byla přidána činidla a po vybarvení roztoků stanoveny koncentrace jednotlivých forem dusíku pomocí přístroje spektrofotometru HACH DR/4000.

4.3.2.1 Stanovení N-NO₃⁻

Dusičnanový dusík jsme stanovovali ve výstupu dle Horákové a kol. (2003) s 2,6-dimethylfenolem ve skleněných vialkách.

4.3.2.2 Stanovení N-NO₂⁻

Dusitanový dusík jsme stanovovali ve výstupu v jednopalcových kyvetách s využitím činidla složeného z amidu kyseliny sulfanilové a N-(1-naftyl)-1, 2-ethylendiamin-dihydrochloridem dle Horákové a kol. (2003).

4.3.2.3 Stanovení koncentrace N-amon

Stanovení koncentrace N-amon bylo ve vstupu i výstupu pomocí indofenolové metody dle Horákové a kol. (2003) založené na reakci amoniaku, chloranu a salicylanu v kyvetách optické dráhy 1 cm.

4.3.3 Stanovení CHSK

Stanovení CHSK bylo určováno spektrofotometrickou dichromanovou semimikrometodou. Sledovali jsme hodnoty CHSK odstředěného vzorku ze vstupu i výstupu. Stanovení se provádělo dle Horákové a kol. (2003). U hodnoty CHSK, kterou jsme naměřili ve výstupu byla výpočtem dle následujícího vzorce kompenzována chyba stanovení způsobená oxidací dusitanů.

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

4.3.4 Stanovení VL, NL, RL a ztráty žiháním

Ve vzorcích, které jsme odebrali přímo z reaktor byly gravimetricky stanovovány koncentrace veškerých (VL), nerozpuštěných (NL) a rozpuštěných látek (RL) dle Horákové a kol. (2003). Koncentrace VLorg, NLorg, RLorg a koncentrace rozpuštěných anorganických solí (RAS) byly zjišťovány dle metody ztráty žiháním postupem dle Horákové a kol. (2003).

4.4 Výpočty parametrů procesu

K popisu provozu modelového systému byly použity výpočty objemové rychlosti, účinnost převedení N-amon na oxidované formy a výkonnost nitrifikačního reaktoru, účinnost odstranění CHSK a výpočet aktuálních koncentrací FA a FNA.

Hydraulická doba zdržení kalové vody (Θ)

$$\Theta = V / Q \text{ [dny]}$$

V ...objem nádrže [m^3]

Q ...přítok kalové vody na vstupu do reaktoru [m^3/den]

Objemové zatížení (B_v)

Objemové zatížení je hmotnostní množství znečišťujících látek přivedené do m^3 nádrže za den.

$$B_v = Q * \rho_1 / V = \rho_1 / \Theta \text{ [kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})]$$

ρ_1 ...koncentrace znečišťujících látek v kalové vodě vyjádřená hodnotou N-amon či CHSK

Q...přítok kalové vody [m^3/d]

ρ_2 ...odtoková koncentrace znečišťujících látek

Objemová rychlost odstraňování znečištění (r_v)

$$r_v = (\rho_1 - \rho_2) / \Theta \text{ [kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})]$$

ρ_2 ...koncentrace znečišťující látky (N-amon, CHSK) ve výstupu z reaktoru [kg/m^3]

Účinnost převedení N-amon na oxidované formy

Parametr účinnost převedení N-amon na oxidované formy E (ox) vyjádříme dle následující rovnice:

$$E \text{ (ox)} = \frac{c(\text{N-NO}_2^-) + c(\text{N-NO}_3^-)}{c(\text{N-NO}_2^-) + c(\text{N-NO}_3^-) + c(\text{N-amon})} \cdot 100 \%$$

$c(\text{N-NO}_2^-)$, $c(\text{N-NO}_3^-)$ a $c(\text{N-amon})$...koncentrace jednotlivých forem dusíku na odtoku z reaktoru

Účinnost odstranění CHSK (E_{CHSK})

Je definován jako rozdíl výstupních hodnot CHSK poměrem k vstupní hodnotě CHSK.

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

Výpočet aktuální koncentrace FA a FNA

$$FA \left(\text{NH}_3 \text{ mg L}^{-1} \right) = \frac{17}{14} \times \frac{[\text{NH}_4^+] \times 10^{\text{pH}}}{e^{\left[\frac{6344}{(273+t)} \right]} + 10^{\text{pH}}}$$

$$FNA \left(\text{HNO}_2 \text{ mg L}^{-1} \right) = \frac{46}{14} \times \frac{[\text{NO}_2^-]}{e^{\left[\frac{-2300}{(273+t)} \right]} \times 10^{\text{pH}}}$$

FA, FNA...aktuální koncentrace FA, FNA

N-amon, N-NO₂⁻...koncentrace N-amon, N-NO₂⁻

5 Výsledky

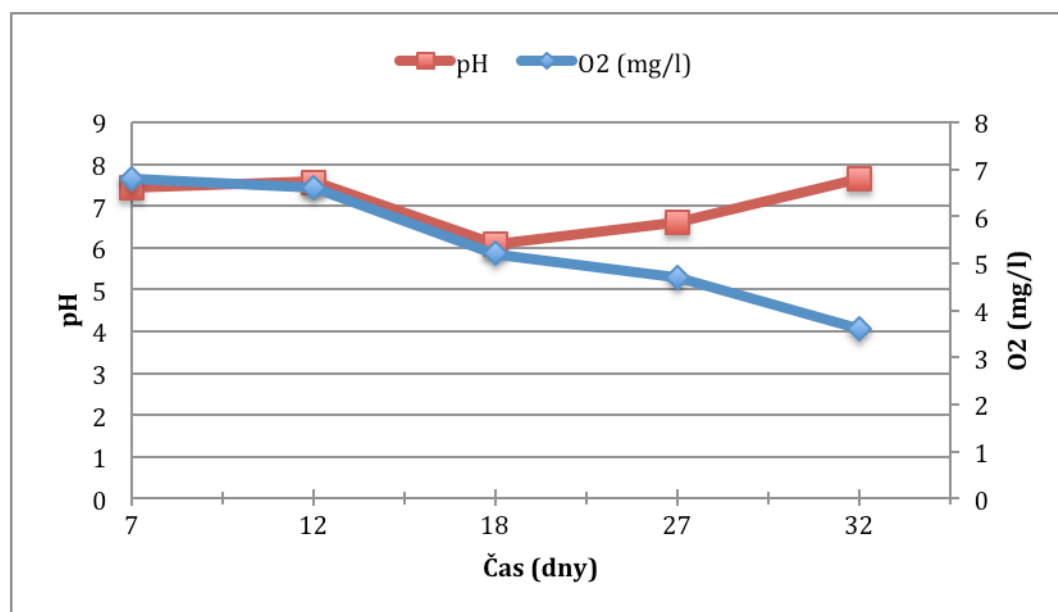
Kapitola je zaměřena na popsání výsledků, jichž bylo dosaženo při realizaci experimentu za výše popsaných podmínek.

5.1 Období zapracování systému

Koncentrace N- amon v přítoku se pohybovala v rozmezí 1660 – 3000 mg/l. Objemové zatížení amoniakálním dusíkem v reaktoru bylo v rozmezí 0,1 – 0,4 kg/(m³·d). Hodnota účinnosti oxidace N-amon se pohybovala v rozmezí 90 – 99 %.

5.1.1 Hodnoty pH, teploty a koncentrace rozpuštěného kyslíku

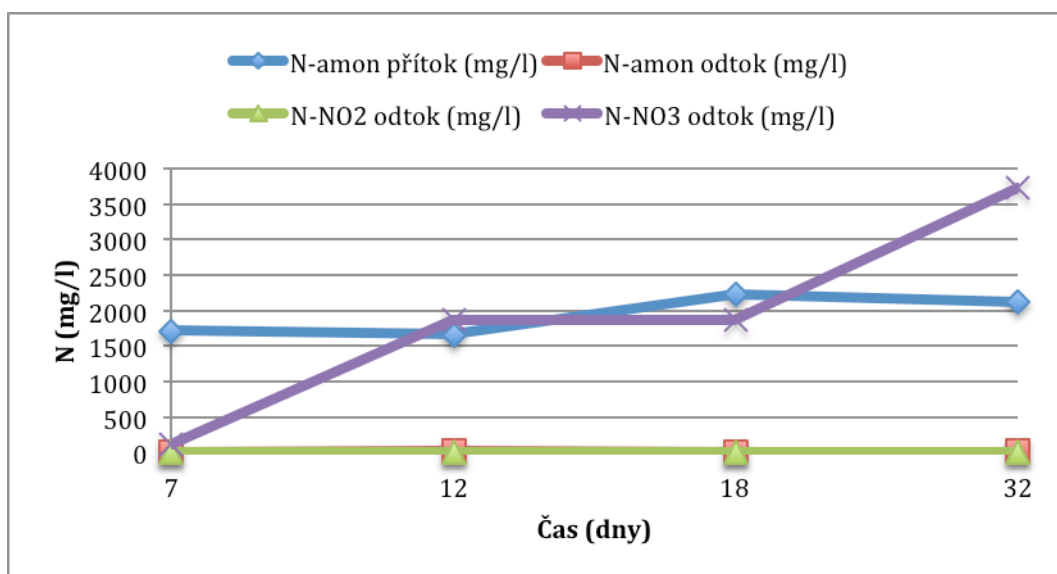
Během zapracování se hodnota pH v reaktoru pohybovala v rozmezí 6,1 – 7,6, což můžeme vidět na následujícím grafu. Teplota v období zapracování byla 23 ± 3 C°. Koncentrace rozpuštěného kyslíku během zapracování byla v rozmezí 3,6 – 6,8 mg/l.



Obrázek č. 5 : Hodnoty pH a koncentrace rozpuštěného kyslíku během zapracování

5.1.2 Koncentrace sloučenin dusíku

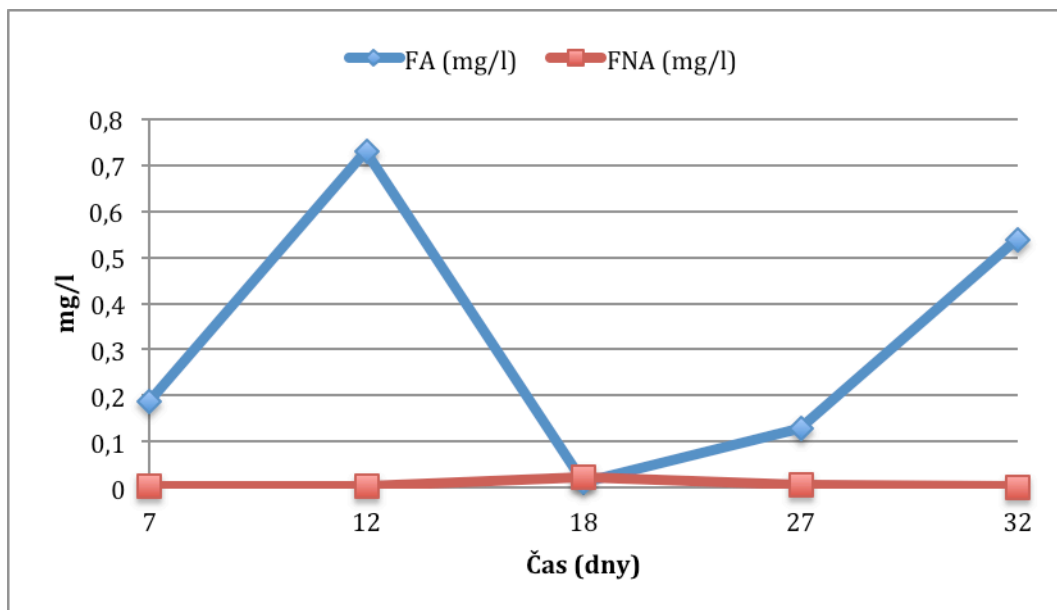
Koncentrace N-amon v přítoku se pohybovala v rozmezí 1660 – 3000 mg/l. Hodnoty koncentrace N-amon v odtoku byly v rozmezí 13 – 55 mg/l. Koncentrace N-NO₂⁻ byly během zapracování nízké v rozmezí 2 – 8 mg/l. Od 12. dne, kdy koncentrace dusičnanů byla 1870 mg/l docházelo k postupnému zvyšování N-NO₃⁻ v odtoku, přičemž 32. den dosáhla koncentrace N-NO₃⁻ 3740 mg/l.



Obrázek č. 6 Koncentrace sloučenin dusíku ve fázi zapracování

5.1.3 Koncentrace FA a FNA

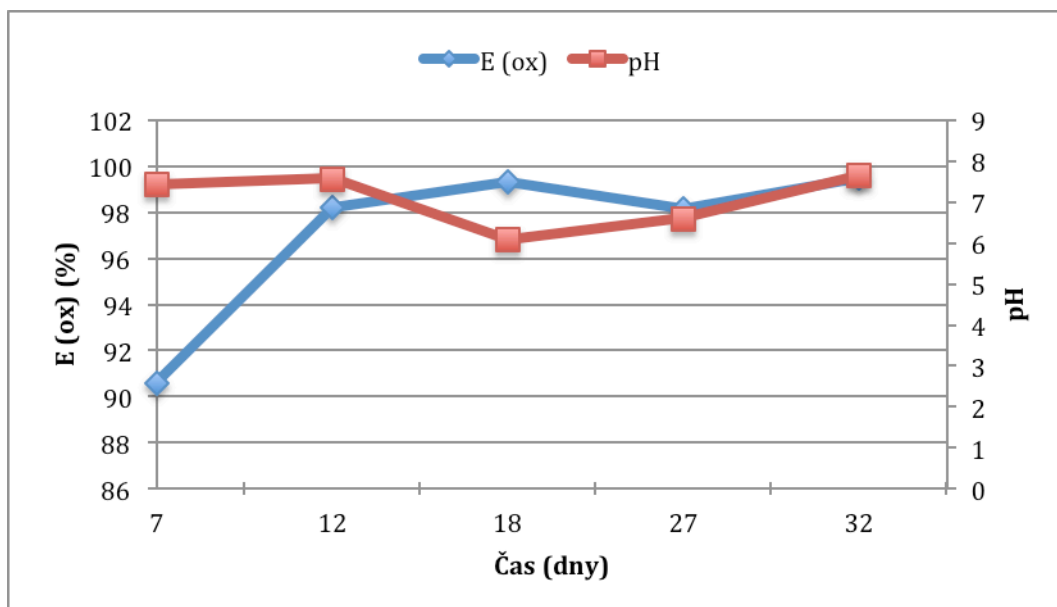
Koncentrace FA a FNA během zapracování reaktoru znázorňuje obrázek č. 7. Hodnoty koncentrace FA byly v rozmezí 0,01 – 0,7 mg/l, přičemž nejvyšší hodnoty 0,7 mg/l jsme dosáhli 12. den. Koncentrace FNA byly nízké v rozmezí 0,001 – 0,02 mg/l.



Obrázek č. 7 Hodnoty koncentrace FA a FNA v průběhu zapracování

5.1.4 Účinnost převedení N-amon na oxidované formy, hodnoty pH

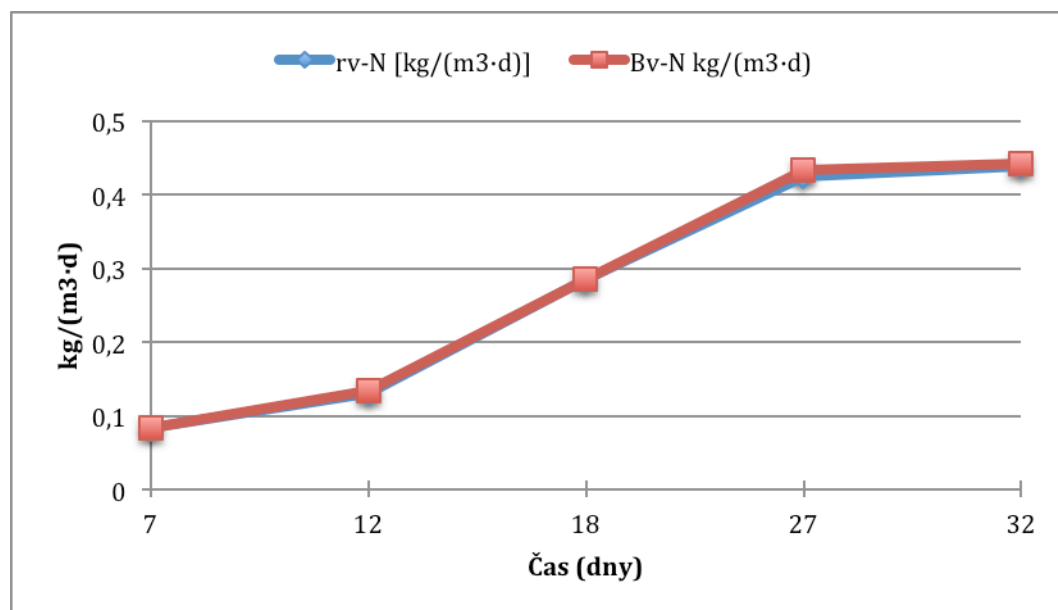
Obrázek č. 8 znázorňuje účinnost převedení N-amon na oxidované formy (E (ox)) a hodnoty pH. Hodnoty E (ox) se v době zapracování pohybovaly v rozmezí 90 – 99 %. Hodnota pH v rozmezí 6,1 – 7,6.



Obrázek č. 8 Účinnost převedení N-amon na oxidované formy, hodnoty pH

5.1.5 Objemová rychlost ,objemové zatížení

Obrázek č. 9 znázorňuje objemovou rychlost odstraňování dusíku a objemové zatížení dusíkem. Objemová rychlost se pohybovala v rozmezí 0,1 – 0,4 kg/(m³·d), přičemž nárůst hodnot byl zaznamenán od 12. den. Objemové zatížení se pohybovalo v rozmezí 0,1 – 0,4 kg/(m³·d).



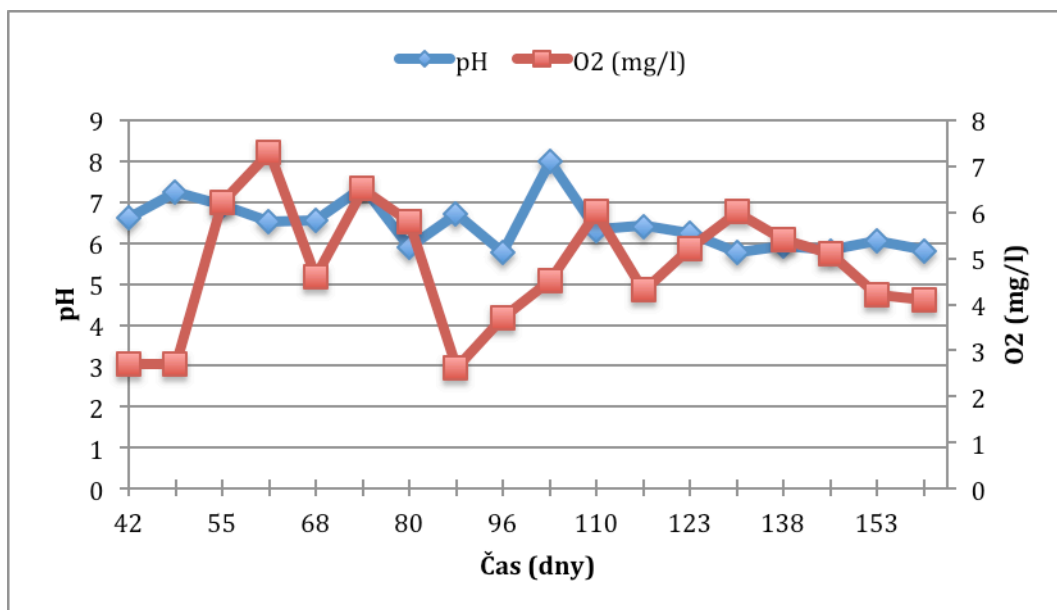
Obrázek č. 9 Objemová rychlost, objemové zatížení ve fázi zapracování

5.2 Stabilní provoz reaktoru

Stabilní provoz reaktoru nastal po skončení fáze zapracování, tedy v období mezi 32. a 42. dnem experimentu. Jako začátek stabilního provozu byl označen 42. den. Koncentrace N-amon v přítoku během stabilního provozu byla v rozmezí 2060 – 3870 mg/l.

5.2.1 Hodnoty pH, teploty a koncentrace rozpuštěného kyslíku

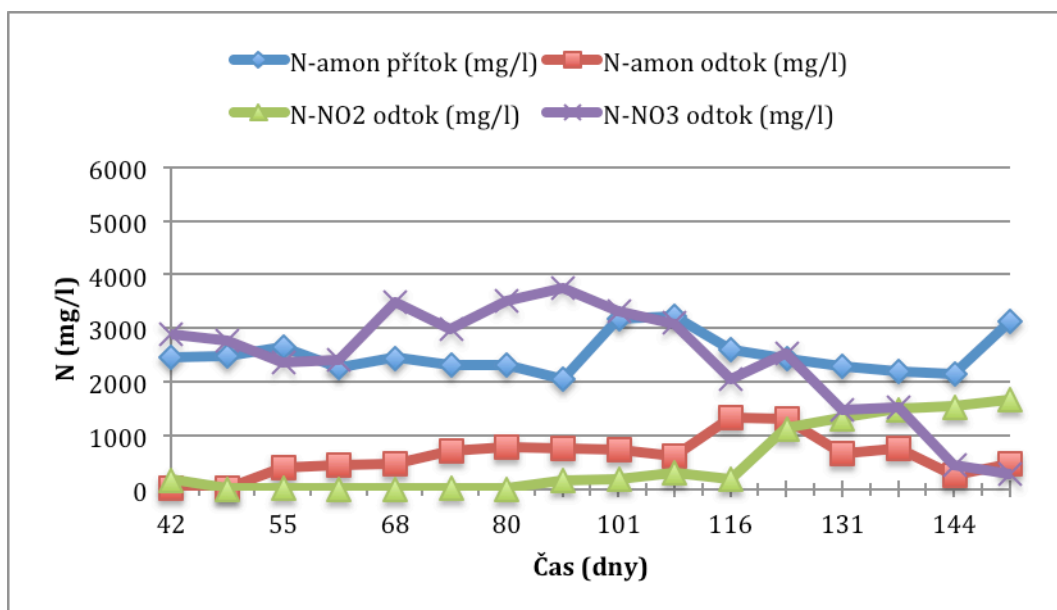
Ve fázi stabilního provozu reaktoru byly hodnoty pH v rozmezí 5,8 – 8,0. Hodnoty pH 8,0 jsme dosahovali 101. den. Teplota ve stabilním provozu reaktoru 23 ± 3 C°. Koncentrace rozpuštěného kyslíku dosahovala 2,6 – 7,3 mg/l.



Obrázek č. 10 Hodnoty pH a koncentrace rozpuštěného kyslíku ve fázi stabilního provozu

5.2.2 Koncentrace sloučenin dusíku

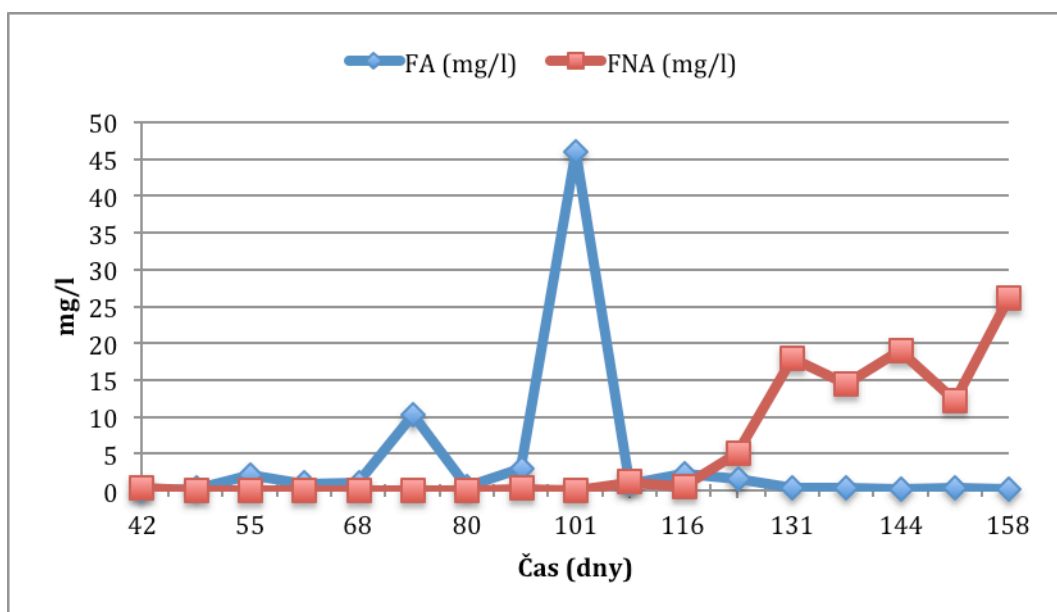
V této etapě pokusu se koncentrace N-NO_2^- od 89. do 153. dne zvyšovala a to z hodnot 160 mg/l na 1660 mg/l. Koncentrace dusičnanů od 42. do 138. dne byla v rozmezí 1490 – 3760 mg/l. Od 144. dne došlo k poklesu dusičnanů na 460 mg/l a 153. den klesla koncentrace na 290 mg/l.



Obrázek č. 11 Koncentrace sloučenin dusíku ve fázi stabilního provozu

5.2.3 Koncentrace FA a FNA

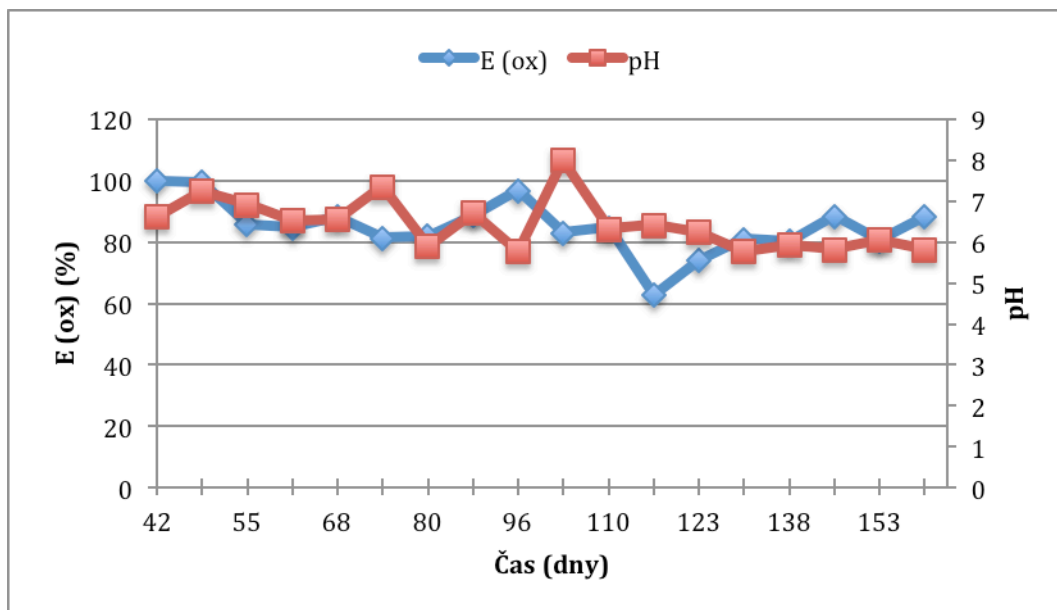
Koncentrace FA a FNA v období stabilního provozu reaktoru znázorňuje obrázek č. 12. Koncentrace FA se pohybovaly v rozmezí 0,03 – 45,9 mg/l, přičemž prudký nárůst koncentrace FA na hodnotu 45,9 mg/l byl zaznamenán 101. den. Koncentrace FNA se pohybovaly v rozmezí 0,002 – 26,12 mg/l. Po 123. dnu došlo k růstu koncentrace FNA z 5,05 mg/l na 26,12 mg/l.



Obrázek č. 12 Koncentrace FA a FNA ve fázi stabilního provozu

5.2.4 Účinnost převedení N-amon na oxidované formy, hodnoty pH

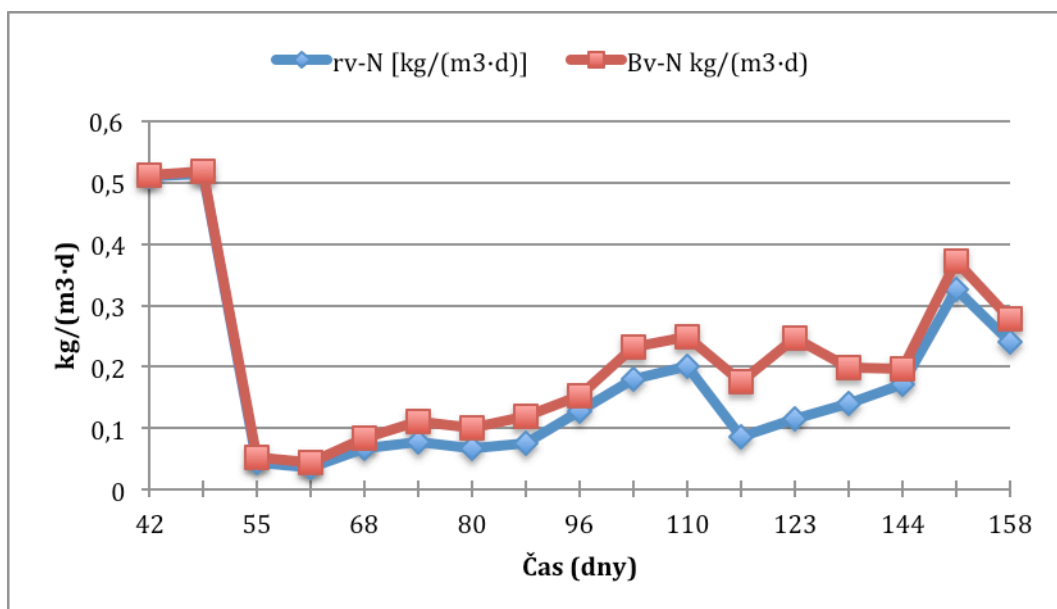
Obrázek č. 13 znázorňuje účinnost převedení N-amon na oxidované formy (E (ox)) a hodnoty pH. Hodnoty E (ox) se v době stabilního provozu pohybovaly v rozmezí 62 – 100 %. Hodnoty pH byly v rozmezí 5,8 – 8,0.



Obrázek č. 13 Účinnosti převedení N- amon na oxidované formy, hodnoty pH

5.2.5 Objemová rychlost, objemové zatížení

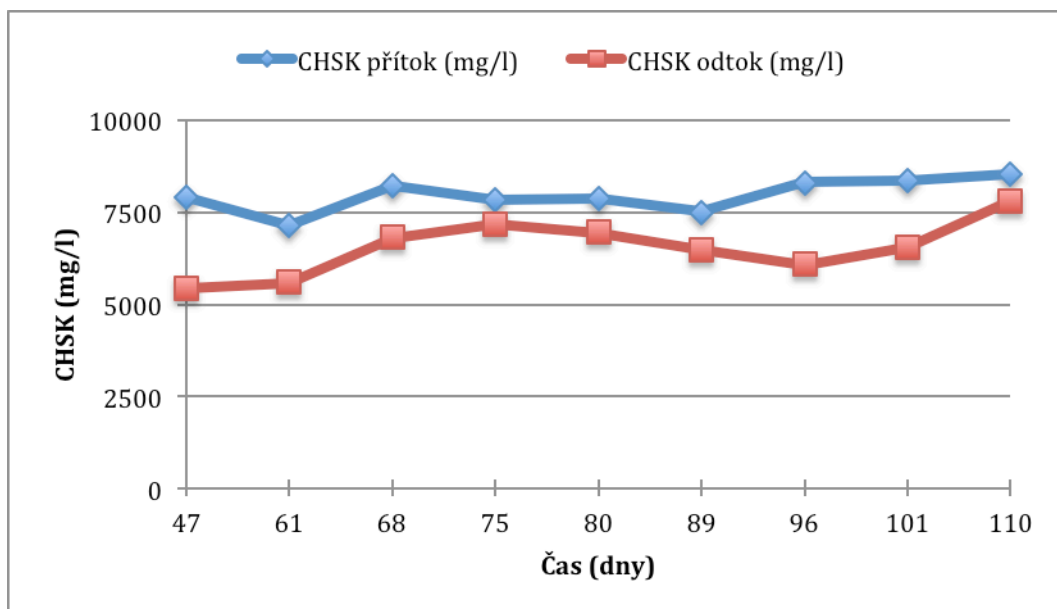
Objemová rychlost odstranění dusíku ve stabilní fázi byla v rozmezí 0,03 – 0,5 kg/(m³·d). Objemové zatížení bylo v rozmezí 0,04 – 0,5 kg/(m³·d). Nejvyšší hodnoty objemové rychlosti a objemového zatížení byly zaznamenány na začátku období stabilního provozu, tedy 42. a 47. den.



Obrázek č. 14 Objemová rychlost, objemové zatížení ve stabilní fázi

5.2.6 CHSK

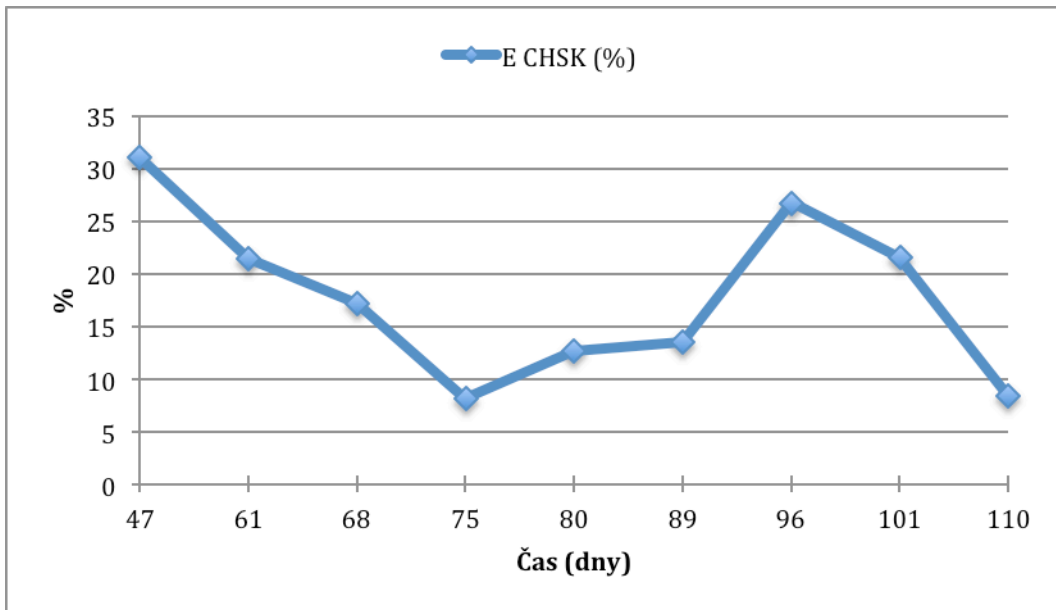
Obrázek č. 15 znázorňuje koncentrace CHSK během stabilního provozu reaktoru. Přítokové hodnoty CHSK byly v rozmezí 7120 – 8520 mg/l. Odtokové hodnoty CHSK v rozmezí 5440 – 7800 mg/l.



Obrázek č. 15 Koncentrace CHSK odstředěného vzorku ve stabilní fázi provozu

5.2.7 Účinnost odstranění CHSK v reaktoru

Obrázek č. 16 znázorňuje účinnost odstranění CHSK během stabilního provozu v reaktoru. Účinnost se pohybovala v rozmezí 8 – 31 %.



Obrázek č. 16 Účinnost odstranění CHSK ve stabilní fázi

6 Diskuze

Následující kapitola je zaměřena na hodnocení výsledků, kterých bylo dosaženo během experimentu.

6.1 Období zapracování systému

Zpracování systému probíhalo od 17. 4. 2015 do 12. 5. 2015 (den 0 – 32). I přes extrémně vysokou koncentraci N-amon ve zpracovávaném fugátu se podařilo v období zapracování systému iniciovat nitrifikační proces s dusičnany jako konečným produktem. To svědčí o vysoké aktivitě nitrifikačních bakterií, včetně citlivějších nitratačních (NOB) bakterií. Podmínkou takto úspěšného zapracování systému je nízká koncentrace N-amon v okamžiku zahájení provozu reaktoru, která minimalizuje inhibiční působení FA a/nebo FNA v této fázi provozu reaktoru. Podobných výsledků bylo dosaženo s kalovou vodou vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu (Pacek et al., 2015). V našem experimentu byla zaznamenána již sedmý den po zahájení provozu reaktoru koncentrace N-NO_3^- v odtoku 120 mg/l, která do 32. dne stoupla až na 3740 mg/l. V rámci řešení této diplomové práce tak bylo potvrzeno, že strategii zapracování reaktoru navrženou v práci Pacek et al. (2015) je možno úspěšně aplikovat nejen s kalovou vodou, ale i na fugát z BPS, který je ve srovnání s kalovou vodou charakteristický ještě významně vyšší koncentrací N-amon i hodnotou CHSK.

Rychlé zapracování nitrifikačního reaktoru zpracovávajícího odpadní vodu s vysokou koncentrací N-amon může znesnadňovat relativně nízké zastoupení nitrifikačních bakterií v běžném aktivovaném kalu (Chudoba a kol., 1991). V případě experimentu popisovaného v rámci této práce, byl tento potenciální problém při inokulaci reaktoru vyřešen použitím vratného aktivovaného kalu s relativně vysokou koncentrací biomasy (13,5 g/l vyjádřeno jako koncentrace NL_{org}) a poměrně nízkým zatížením reaktoru amoniakálním dusíkem (0,3 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$). Naším cílem bylo klást důraz na minimalizaci jevů, které mohou vést k inhibici NOB. Mezi tyto jevy patří výkyvy pH, snížení dostupnosti kyslíku, přetížení reaktoru, kolísání teploty atd. (Švehla a Jeníček, 2004). Docházelo k regulaci pH na požadovanou hodnotu 7,0 pomocí hydroxidu sodného. Teplota v reaktoru odpovídala laboratorní teplotě, tedy $23 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$. Koncentrace rozpuštěného kyslíku v reaktoru byla udržována nad 4 mg/l.

6.2 koncentrace FA a FNA

Během celého experimentu se koncentrace FA pohybovala v rozmezí 0,01 – 45,9 mg/l. Anthonisen et al. (1976) uvádí, že inhibice AOB nastává od 10 mg/l do 150 mg/l. Hodnot spadajících do tohoto rozmezí bylo dosaženo 101. den byl způsoben zvýšením hodnoty pH ze 7,0 na 8,0. K tomu došlo pravděpodobně z technických důvodů (narušení funkce sondy kontinuálně měřící hodnotu pH a následné dávkování roztoku NaOH v příliš velkém množství). Přesto nedošlo při měření, ve kterých byly zaznamenány zmírněné nárůsty koncentrace FA, k výraznému poklesu účinnosti převedení N-amon na oxidované formy. V průběhu experimentu koncentrace FA několikrát dosáhla hodnot, které Anthonisen et al. (1970) uvádí jako inhibiční pro NOB (v citované práci je uvedeno rozmezí od 0,1 mg/l do 1 mg/l). Z hlediska inhibice NOB se však v rámci experimentu popisovaného v této práci jeví jako významnější toxický efekt FNA (viz dále).

Zhang et al. (2010) zjistil, že dochází k omezení aktivity AOB o 50 % při koncentracích FNA od 0,42mg/l do 1,72 mg/l. V průběhu experimentu se koncentrace FNA pohybovala v rozmezí 0,001 – 26,12 mg/l. Koncentrace FNA dosáhla tedy dle Zhang et al. (2010) inhibičních hodnot 110. a 116. den. Koncentrace FNA 110. den byla 1,1 mg/l a 116. den 0,5 mg/l. Na činnost AOB neměla tato skutečnost patrný vliv, důvodem může být krátkodobost překročení této hranice.

Inhibice činnosti NOB nastává při koncentraci FNA 0,2 mg/l až 2,8 mg/l (Anthonisen et al., 1976). Jiní autoři uvádí, že inhibici NOB vyvolává koncentrace FNA 0,01 mg/l až 0,07 mg/l (Zhang et al., 2010). Dle výše citované literatury docházelo od 42. do 116. dne k inhibici NOB. Po 116. dnu v souvislosti s nárůstem koncentrace N-NO_2^- vzrostla koncentrace FNA na velice vysoké koncentrace dosahující až 26,0 mg/l. Tento nárůst koncentrace FNA je zřejmě odpovědný za dlouhodobé potlačení aktivity NOB v reaktoru, které vedlo k akumulaci dusitanů v odtoku.

6.3 Účinnost převedení N-amon na oxidované formy

Regulace pH na hodnotu okolo 7,0 umožnila v období zapracování dosáhnout účinnosti převedení N-amon na oxidované formy převyšující 90 %. Po skončení období zapracování se hodnoty pH pohybovaly v rozmezí 5,8 – 8,0 a účinnost se pohybovala nad 74 % (kromě hodnoty 62 % naměřené 116. den). Byl tak potvrzen vliv regulace pH na účinnost, což je ve shodě s výsledky prováděnými v minulosti s kalovou vodou (Jeníček et al., 2004).

K výraznému poklesu účinnosti na 62 % došlo 116. den. Důvodem snížené hodnoty účinnosti mohou být výkyvy hodnot pH, ke kterým docházelo i přes regulaci pH. K výkyvům pH docházelo díky technickým problémům spojených zejména se zhoršením funkce sond pro stanovení pH umístěných dlouhodobě v agresivním prostředí fugátu. Omezení účinnosti procesu v podmínkách bez regulace pH je dáno nedostatečnou kyselinovou neutralizační kapacitou zpracovávaného fugátu (Švehla a kol., 2016).

6.4 Objemové zatížení reaktoru dusíkem, objemová rychlost odstranění N-amon

Objemové zatížení reaktoru dusíkem se v průběhu zpracování pohybovalo v rozmezí 0,1 – 0,4 kg/(m³·d) a docházelo prakticky k úplnému převedení N-amon na oxidované formy. Objemové zatížení 42. a 47. den dosahovalo hodnoty 0,5 kg/(m³·d). I přes vyšší hodnoty objemového zatížení bylo dosaženo prakticky úplného převedení N-amon na oxidované formy. Strmý pokles na hodnotu 0,04 kg/(m³·d) byl zaznamenán 55. den pravděpodobně z důvodů kolísání pH. To mělo vliv i na účinnost, která klesla z 99 % na 86 %. Maximální rychlost odstraňování N-amon dosáhla hodnoty 0,5 kg/(m³·d), která byla výrazně nižší než v případě experimentů provedených za srovnatelných podmínek s kalovou vodou (Jeníček et al., 2004). To je patrně způsobeno chemickým složením fugátu, zejména vysokou hodnotou CHSK, která mnohonásobně převyšuje hodnoty běžné pro kalovou vodu.

6.5 Účinnost odstranění CHSK

Ve stabilním provozu reaktoru byla účinnost odstranění CHSK nízká. Účinnost odstranění CHSK značně kolísala a pohybovala se v rozmezí 8 – 31 %. Výsledky naznačují špatnou aerobní biologickou rozložitelnost organických látek obsažených v surovém fugátu. Nízké hodnoty účinnosti odstranění organického znečištění mohou komplikovat zpracování fugátu jako odpadní vody. Proto se jeví jako vhodné řešení zařadit do systému čištění fyzikálně-chemický proces pro odstranění CHSK. Vhodný fyzikálně-chemický proces může být srážení (Švehla a kol., 2016).

6.6 Praktické využití získaných výsledků

Testy provedené v rámci tohoto experimentu potvrdily možnost iniciace a dlouhodobého udržení nitrifikačního procesu i v prostředí fugátu z bioplynové stanice vykazující koncentrace N-amon v rozsahu 1660 – 3000 mg/l a hodnoty CHSK 5440 – 8520 mg/l. Bylo prokázáno, že i přes extrémní charakteristiky fugátu je možné zapracovat nitrifikační proces od prvních dnů provozu reaktoru. Můžeme tedy konstatovat, že nitrifikace může být za určitých podmínek využita jako předstupeň pro další zpracování fugátu z důvodů využití živin které obsahuje (viz kapitola 3.2). Byla zároveň potvrzena možnost produkovat v rámci nitrifikace fugátu oxidované formy dusíku nezbytné k odstraňování sulfanu z bioplynu (Pokorná et al., 2015)

Výsledky experimentu zároveň ukazují určitá úskalí provozu nitrifikačního reaktoru. Ukázalo se, že je zapotřebí sledovat a korigovat hodnotu pH v reaktoru, neboť toxický vliv FA a/nebo FNA může silně ovlivňovat zastoupení konečných produktů nitrifikace a účinnost převedení N-amon na oxidované formy.

7 Závěr

Poznatky získané v průběhu experimentu lze shrnout následovně:

- Experiment potvrdil, že je možné dosáhnout iniciace a dlouhodobého udržení nitrifikačního procesu v prostředí fugátu.
- Bylo prokázáno, že i přes extrémní charakteristiky fugátu je možné zapracovat nitrifikační proces od prvních dnů provozu reaktoru s dusičnany jako konečným produktem.
- Celková účinnost oxidace N-amon se pohybovala v rozmezí 62 – 100 % a významný vliv na ni mělo pH .
- Vysoké koncentrace FNA měly za následek zvýšenou akumulaci dusitanů v odtoku.

8 Přehled literatury a použitých zdrojů

Abelling, U., Seyfried, C. F. 1992. Anaerobic – aerobic treatment of high – strength ammonium wastewater – nitrogen removal via nitrite. *Water Science and Technology*. 26 (5 – 6). 1007 – 1015.

Ahn, Y. - H . 2006. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review. *Process Biochemistry*. 41 (8). 1709 – 1721.

Ambrožová, J. 2003. Aplikovaná a technická hydrobiologie. Vydavatelství VŠCHT. Praha. 226 s. ISBN: 80–7080–521–8.

Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T. B. S., Srinath, E. G. 1976. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal WPCF*. 48 (5). 835 – 852.

Bae, W., Baek, S., Chung, J., Lee, Y. 2002. Optimal operational factors for nitrite accumulation in batch reactors. *Biodegradation*. 12 (5). 359 – 366.

Blackburne, R., Yuan, Z., Keller, J. 2008. Demonstration of nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater. *Water Research*. 42 (8 – 9). 2166 – 2176.

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.

Ciudad, G., Rubilar, O., Muñoz, P., Ruiz, G., Chamy, R., Vergara, C., Jeison, D. 2005. Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process. *Process Biochemistry*. 40 (5). 1715 – 1719.

Dohányos, M., Koller, J., Strnadová, N. 1998. Čištění odpadních vod. Vydavatelství VŠCHT. Praha. 177 s. ISBN: 80–7080–316–9.

Evans, E. A., Evans, K. M., Ulrich, A., Ellsworth, S. 2011. Anaerobic Processes. *Water Environment Research*. Vol. 83 (10).

Ford, D.L., Churchwell, R.L., Kachtick, J.W. 1980. Comprehensive analysis of nitrification of chemical processing wastewater. *J. Water Pollut Contr Fed*. 52 (11). 2726 - 2746.

Hao, X., Heijnen, J. J., van Loosdrecht, M. C. M. 2002. Model-based evaluation of temperature and inflow variations on a partial nitrification–ANAMMOX biofilm process. *Water Research*. 36 (19). 4839 – 4849.

- Horáková, M., et al. 2003. Analytika vody. Vydavatelství VŠCHT. Praha. 335 s. ISBN: 80 - 7080 – 520 - X.
- Chen, Y., D.S. Petkau, and Q. Zhang. 2001. Evaluation of different techniques for liquid manure application on grassland. *Applied Engineering in Agriculture*. Vol. 17(4): 489 – 496.
- Chmielewská, E. 2005. Alternatívne spôsoby úpravy a čistenia odpadových vôd. *Odpady*. 5 (8). 11 – 17.
- Chudoba, J., Dohányos, M., Wanner, J. 1991. Biologické čištění odpadních vod. Státní nakladatelství technické literatury. Praha. 468 s. ISBN: 80–03–00611-2.
- Isaka, K., Yoshie, S., Sumino, T., Inamori, Y., Tsuneda, S. 2007. Nitrification of landfill leachate using immobilized nitrifying bacteria at low temperatures. *Biochemical Engineering Journal*. 37 (1). 49 – 55.
- Jenicek, P., Svehla, P., Zabranska, J., Dohanyos, M. (2004) Factors affecting nitrogen removal by nitrification/denitrification, *Water Science and Technology*, 49 (5-6), 73 – 79.
- Jetten, M. S. M., Wagner, M., Fuerst, J., van Loosdrecht, M., Kuenen, G., Strous, M. 2001. Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation ('anammox') process. *Current Opinion in Biotechnology*. 12 (3). 283 – 288.
- Jianlong, W., Ning, Y. 2004. Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions. *Process Biochemistry*. 39 (10). 1223 – 1229.
- Jubany I., Carrera J., Lafuente J., Baeza J. A., Start-up of a nitrification system with automatic control to treat highly concentrated ammonium wastewater: Experimental results and modeling, *Chem. Eng. J.* 144 (2008) 407 – 419.
- Kára, J., Pastorek Z., Příbyl, E., a kol.: Výroba a využití bioplynu v zemědělství. VÚZT, v.v.i., Praha 2007. 117 s. ISBN 978–80–86884–28-8
- Klír, J., 2011. Registrace, uskladnění a aplikace digestátu. In: Kajan, M. Sborník z konference: Výstavba a provoz bioplynových stanic. Třeboň: ČOV, spol. s.r.o., s. 137-158. ISBN: 978–80–260–0508-7
- Krčálová E., Příručka pro nakládání s digestátem a fugátem, Mendelova univerzita v Brně, Institut celoživotního vzdělávání ve spolupráci s Ústavem zemědělské, potravinářské a environmentální techniky Brno, 2008.

- Lackner S., Gilbert E. M., Vlaeminck S. E., Joss A., Horn H., Loosdrecht M. C. M. van, Full-scale partial nitrification/anammox experiences—An application survey, *Water Res.* 55 (2014) 292 – 303.
- Pacek, L., Švehla, P., Hanč, A., Balík, J., Vašák, F. 2010. Nitrifikace kalové vody při různé koncentraci rozpuštěného kyslíku. In: *Sborník přednášek Odpadové fórum 2010*. CEMC. Praha. s. 582 – 589. ISBN: 978-80-85990-12-6.
- Pacek L., Svehla P., Hrnčirova H., Radechovsky J. (2015) Rapid achievement of nitrification in CSTR and SBR treating reject water at high ammonia levels. *Desalin. Water Treat.* In Press. DOI: 10.1080/19443994.2015.1075429.
- Pambrun, V., Paul, L., Spérandio, M. 2008. Control and modelling of partial nitrification of effluents with high ammonia concentrations in sequencing batch reactor. *Chemical Engineering and Processing.* 47 (3). 323 – 329.
- Pitter, P. 2009. *Hydrochemie*. Vydavatelství VŠCHT. Praha. 592 s. ISBN: 978-80-7080-701-9.
- Pokorna D., Zabranska J. (2015). Sulfur-oxidizing bacteria in environmental technology. *Biotechnology Advances*, 33 (2015), pp. 1246-1259.
- Pollice, A., Tandoi, V., Lestingi, C. 2002. Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate. *Water Research.* 36 (10). 2541 – 2546.
- Radechovský, J., Švehla, P., Hrnčířová, H., Pacek, L., Balík, J. 2013. Inhibiční působení sloučenin dusíku při nitrifikaci odpadních vod. *Chemické Listy.* 107 (11). 892 – 896.
- Radechovský, J., Švehla, P., Hrnčířová, H., Pacek, L., Bartáček, J. 2014. Možnosti využití souhry různých faktorů za účelem potlačení činnosti nitratačních bakterií při čištění odpadních vod. *Vodní hospodářství.* 2. 1 – 5.
- Renard, J.J., Calidonna, S.E., Henley, M.V. (2004) Fate of ammonia in the atmosphere — a review for applicability to hazardous releases. *Journal of Hazardous Materials*, 108, 29 – 60.
- Ricklefs R. E., Miller, G. L. 1999. *Ecology: fourth edition*. Freeman and co... New York. p.822. ISBN: 0 – 7167 – 2829 - X.
- Ron, A. 2012. Digestate utilization in the U. S. *BioCycle*. Vol. 53 (1). 56

- 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). 1371 – 1377.
- Smatanová, M (2012) Digestát jako organické hnojivo. *Zemědělec* 18/2012
- Straka, F. a kol. : Bioplyn. 2 vydání: GAS s.r.o., Praha 2006. 706 s. ISBN 80–7328–090-6.
- Straka, F., Dohányos, M. 2010. Bioplyn. Příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů. III zkrácené vydání. GAS s.r.o. Říčany
- Švec, J. et al. Využití obnovitelných zdrojů energie v zemědělství: Zemědělské bioplynové stanice. dotisk prvního vydání. Chrudim: Callisto-96, 2010. ISBN 978-80-86832-49-4.
- Švehla, P., Jeníček, P., Habart, J., Hanč, A., Černý, J. 2007a. Využití akumulace dusitanů přibiologickém čištění odpadních vod. *Chemické Listy*. 101 (10). 776 – 781.
- Svehla P., Bartacek J., Pacek L., Hrcirova H., Radechovsky J., Hanc A., Jenicek P. (2014) Inhibition effect of free ammonia and free nitrous acid on nitrite-oxidising bacteria during sludge liquor treatment: influence of feeding strategy. *Chemical Papers*. 68 (7). 871 - 878.
- Švehla, P., Radechovská, H., Míchal, P., Pacek, L., Tlustoš, P. 2016 Sborník 27. konference Kaly a odpady 2016. Senec, SR. s. 95-102.
- Tlustoš, P., Kaplan, L., Száková, J., Dubský, M., Roubíková, I., Šrámek, F. 2013. Využití pevné složky digestátu pro přípravu pěstebních substrátů. PowerPrint s.r.o. Praha. 20 s. ISBN: 978-80-21324-30-5.
- Váňa J.: Nakládání s digestátem rozhoduje o trvalé udržitelnosti bioplynové stanice. In: Sborník mezinárodní konference: Bioplyn – České Budějovice 2008., ISBN 978–80–1328-167-0.
- Weiland, P. 2010. Biogas production: current state and perspectives. *Microbiol Biotechnol*. Vol. 85. 849 – 860.
- Yang, L., Alleman, J. E. 1992. Investigation of batchwise nitrite build-up by an enriched nitrification culture. *Water Science and Technology*. 26 (5 – 6). 997 – 1005.
- Zekker I., Rikmann E., Tenno T., Loorits L., Kroon K., Vabamäe P., Mandel A., Raudkivi M., Tenno T., Nitric oxide for anammox recovery in nitrite-inhibited deammonification system, *Environ. Technol*. 36(19) (2015) 2477 – 2487.

Zhang, L., Yang, J., Furukawa, K., 2010. Stable and high-rate nitrogen removal from reject water by partial nitrification and subsequent anammox. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 110 (4), 441 – 448.

Použití internetové zdroje

Dohányos, M.: Anaerobní reaktor není černou skřínkou - teoretické základy anaerobní fermentace. *Biom.cz* [online]. 2008-11-17 [cit. 2016-02-09]. Dostupné z <[http://biom.cz/cz/odborne-clanky/anaerobni-reaktor-neni-cernou-skrinkouteoreticke zaklady-anaerobni-fermentace](http://biom.cz/cz/odborne-clanky/anaerobni-reaktor-neni-cernou-skrinkouteoreticke-zaklady-anaerobni-fermentace)>. ISSN: 1801-2655.

Marada, P., Večeřová, V., Kamarád, L., Dundálková, P. Mareček, J. Příručka pro nakládání s digestátem a fugátem [online]. 2008. [cit. 21. 1. 2016]. Dostupné z <http://eagri.cz/public/web/file/32326/ETAPA_IV_Metodika_digestt_FV.pdf. >.