

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

**FAKULTA AGROBIOLOGIE, POTRAVINOVÝCH A PŘÍRODNÍCH
ZDROJŮ**

Katedra agrochemie a výživy rostlin

**Nitrifikace kalové vody při limitované koncentraci
rozpuštěného kyslíku**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

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

Autor práce: **Mgr. Lukáš Pacek**

2010

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma nitrifikace kalové vody při limitované koncentraci rozpuštěného kyslíku vypracoval samostatně a použil jen pramenů, které cituji a uvádím v příložené bibliografii.

V Praze dne: 15.4.2010

Poděkování

Rád bych zde poděkoval zejména svému školiteli, Ing. Pavlu Švehlovi, Ph.D., za vedení a čas, který mi věnoval při tvorbě této práce. Velký dík patří i Bc. Zuzaně Tomáškové, se kterou jsem spolupracoval při získávání dat pro praktickou část výzkumu. Děkuji také Ing. Filipu Vašákovi za jeho práci v laboratoři a provedená analytická stanovení, která byla využita v následujícím textu.

Souhrn

Nitrifikace kalové vody prováděná odděleně od hlavní linky na ČOV je vhodnou metodou pro snížení dusíkaté zátěže emitované do recipientu. Jedním z faktorů významně ovlivňujících zastoupení oxidovaných forem dusíku a účinnost nitrifikace je koncentrace rozpuštěného kyslíku. Regulací množství O_2 v reaktoru lze dosáhnout hromadění dusitanů, tedy částečné nitrifikace, což je ekonomicky výhodné z hlediska následné denitrifikace. Pro popsání vlivu koncentrace O_2 na nitrifikaci byly provozovány dva laboratorní modely, ve kterých probíhala nitrifikace kalové vody. V jednom z reaktorů pracujících na principu aktivačního procesu byla regulována hodnota pH, ve druhém nikoli. Kalová voda s koncentrací amoniakálního dusíku cca 1,4 g/l byla kontinuálně dávkována do reaktoru. V první fázi byla hladina kyslíku u obou modelů nelimitovaná. Nitrifikace probíhala až k finálním produktům – dusičnanům, její účinnost byla v případě modelu s regulovaným pH při objemovém zatížení 1,5 kg/(m³*den) téměř 100% a rychlost odstranění N-amon odpovídala 1,3–1,5 kg/(m³*den).

Ve druhé fázi provozu byla koncentrace rozpuštěného O_2 u regulovaného modelu snížena na 0,7 mg/l, což se odrazilo v hromadění dusitanů, dusičnany byly zastoupeny v jednotkách procent. Při snížené koncentraci O_2 v reaktoru došlo zároveň k poklesu účinnosti konverze N-amon na 60 – 80 %. Rychlost odstranění se při srovnatelné zátěži pohybovala v rozmezí 0,9–1,2 kg/m³/den. Po opětovném navýšení koncentrace O_2 došlo postupně během šesti týdnů k nárůstu účinnosti na více než 90 %, poměr oxidovaných forem však zůstal stejný jako v limitované fázi.

U reaktoru s neregulovaným pH a nižším objemovým zatížením se účinnost pohybovala kolem 50 % v případě úplné nitrifikace i v případě limitované koncentrace kyslíku umožňující dosažení hromadění dusitanů. Pokles účinnosti se u tohoto reaktoru pravděpodobně objevil až při výrazně nižší koncentraci O_2 (0,5 mg/l a méně) než je zapotřebí k inhibici nitratačních bakterií, což bylo způsobeno především rozdílným objemovým zatížením obou reaktorů.

Klíčová slova:

kalová voda, kyslík, odstraňování dusíku, nitrifikace, dusitany, dusičnany

Summary

Biological nitrification of rejected sludge water separately from main WWTP line is appropriate method for reduction of nitrogen compounds emitted to water recipient. Dissolved oxygen (DO) is one of the main factors which affect the efficiency of ammonia conversion and the distribution of oxidized nitrogen forms (nitrite, nitrate). By adjusting of DO concentration is possible to reach partial nitrification which leads to nitrite accumulation. Partial nitrification may be economically attractive due to resulting denitrification. Two model sludge reactors were operated to describe the influence of DO level on nitrification. Both were performed as suspended – growth activated sludge reactors. The pH level was adjusted to 7 in the first reactor, pH in the second reactor wasn't regulated. The rejected sludge water with ammonia concentration about 1,4 g/l was continuously feeded to both reactors. The process was splitted to free phases due to DO level maintained in the reactor. The DO level wasn't limited during the first phase. There was a complete nitrification to nitrate obtained in both reactors, the 98 % efficiency of ammonia conversion in the reactor with regulated pH was achieved with nitrogen loading rate (NLR) of $1.5 \text{ kg N-NH}_4^+ / \text{m}^3 \cdot \text{d}$

In the second phase the DO level was adjusted to 0,7 mg/l which led to nitrite accumulation, nitrate was represented by a few %. The decrease of efficiency from 98 % to 60 – 80 % also occurred during the second phase. After reincrease of the DO level in the third phase, there was the gradual increase of ammonia conversion efficiency obtained during the six weeks period. The distribution of oxidized nitrogen for whole period forms was the same as in the second phase.

The efficiency of the second reactor with unregulated pH level and a lower NLR moved around 50 % in case of complete nitrification without DO limiting and in case of limited DO level which enabled the nitrite accumulation. The decrease of efficiency in this reactor was occurred with significantly lower level of DO (0,5 mg/l and below) then was required to nitrite oxidizing bacteria inhibition. This was caused above all by the different NLR of both reactors.

Keywords:

Rejected sludge water, oxygen, nitrogen removing, nitrification, nitrites, nitrates

Obsah

1	Úvod.....	- 8 -
2	Cíle práce	- 10 -
3	Teoretická část.....	- 11 -
3.1	Sloučeniny dusíku ve vodě	- 11 -
3.1.1	Cyklus dusíku	- 11 -
3.1.2	Formy dusíku ve vodě.....	- 12 -
3.1.3	Eutrofizace.....	- 16 -
3.2	Čištění odpadních vod	- 17 -
3.2.1	Legislativa	- 17 -
3.2.2	Mechanicko-biologické ČOV	- 20 -
3.2.3	Odstraňování dusíku z odpadní vody.....	- 24 -
3.3	Odstraňování dusíku z kalové vody.....	- 26 -
3.3.1	Biologické metody odstraňování dusíku	- 28 -
3.3.2	Alternativní metody biologického odstraňování N-amon z kalové vody ...	- 29 -
3.3.3	Faktory ovlivňující průběh nitrifikace kalové vody.....	- 30 -
4	Metodika	- 34 -
4.1	Modelové systémy.....	- 34 -
4.1.1	Provoz systému s regulací pH (M1).....	- 35 -
4.1.2	Provoz systému bez regulace pH (M2).....	- 37 -
4.2	Analytická stanovení	- 38 -
4.2.1	Měření hodnoty pH, koncentrace O ₂ a teploty	- 39 -
4.2.2	Stanovení koncentrace sloučenin dusíku.....	- 39 -

4.2.3	Stanovení CHSK.....	- 41 -
4.2.4	Stanovení sušiny	- 41 -
4.2.5	Stanovení parametrů kalové vody.....	- 42 -
4.3	Vlastnosti použité kalové vody	- 44 -
4.4	Použité výpočty technologických parametrů	- 44 -
5	Výsledky a diskuze	- 46 -
5.1	Výsledky provozu modelu s regulací pH (M1).....	- 46 -
5.1.1	Provoz bez limitace O ₂	- 46 -
5.1.2	Provoz s limitovanou koncentrací O ₂	- 48 -
5.1.3	Provoz po opětovném navýšení koncentrace O ₂	- 50 -
5.2	Výsledky provozu modelu bez regulace pH (M2)	- 52 -
5.3	Posouzení vlivu pH na provoz reaktoru.....	- 54 -
5.4	Porovnání provozu M1 a M7	- 55 -
6	Závěr	- 57 -
7	Literatura.....	- 58 -

1 Úvod

Voda v přírodních ekosystémech má značnou samočisticí schopnost. Vysoká diverzita mikroorganismů, zejména bakteriálních, umožňuje efektivní rozklad a využití většiny znečišťujících látek, které unikají do vodního prostředí. Čistírny odpadních vod (ČOV) pomocí optimálního uspořádání jednotlivých stupňů čištění a zajištění příznivých podmínek pro biologický rozklad intenzifikují tento proces a dosahují vysoké účinnosti odstranění znečišťujících látek v krátkém čase. Tento způsob biologického čištění je efektivní při aplikaci na komunální odpadní vody, odpadní vody z potravinářské produkce, chovu hospodářských zvířat apod. Hlavním účelem této úpravy odpadních vod je výrazné snížení koncentrace ústrojných látek, makronutrientů (dusík, fosfor) a odstranění toxických polutantů, anorganických i organických. Poté se voda vrací zpět do recipientu. Odstraněné znečišťující látky a nutriety jsou inkorporovány do biomasy tvořící kal, který je následně rovněž biologicky v anaerobních podmínkách zpracováván a odvodňován. Určitým úskalím celého procesu je nakládání s tzv. kalovou vodou izolovanou z anaerobně stabilizovaného kalu. Tento roztok má specifické složení, zejména vysokou koncentraci amoniakálního dusíku (N-amon) a nízký poměr CHSK/N. Kalová voda je obvykle vracena do hlavní linky čištění, kde zatěžuje průběh procesu a náhlé zvýšení koncentrace N-amon může za určitých podmínek působit toxicky na organismy aktivovaného kalu. Objem kalové vody v porovnání s celkovým objemem vody upravované na ČOV odpovídá desetinám procenta, ve kterých je však koncentrováno 20 – 30% veškerého dusíku vstupujícího na čistírnu. To spolu se snahou vyhovět přísným imisním limitům stanoveným pro dusíkaté znečištění ukazuje na výhodnost úpravy kalové vody specifickými metodami mimo hlavní čisticí linku.

Zejména v posledních letech se vědecký zájem o problematiku čištění kalové vody výrazně zvýšil, což je reflektováno i počtem prací publikovaných ve vědeckých publikacích. V zásadě je možné tuto vodu upravovat metodami fyzikálně-chemickými nebo biologickými (biochemickými). Nitrifikace kalové vody spadá do druhé jmenované skupiny. Aplikace postupu nitrifikace/denitrifikace za účelem odstraňování dusíku z odpadní vody se v praxi nemusí omezovat jen na kalovou vodu z anaerobní stabilizace na ČOV, ale je možná i pro jiné vody podobného složení, jako je např. kalová voda z anaerobní digesce biomasy v bioplynových stanicích nebo specifické průmyslové odpadní vody.

Biologickou cestou je možné odstraňovat dusík z vody velmi efektivně, rozhodující jsou však podmínky v podobě fyzikálně-chemických vlastností vody, které ovlivňují činnost

mikroorganismů, a tedy i průběh a účinnost procesu nitrifikace. Mezi nejvýznamnější faktory mající vliv na nitrifikaci obecně, i v případě kalové vody jsou hodnota pH, zastoupení nedisociovaných forem dusíku, stáří kalu, teplota a koncentrace rozpuštěného O₂. Účelem studia těchto parametrů je nejen docílení maximální účinnosti, ale i možnost ovlivnění zastoupení výchozích produktů nitrifikace, dusitanů a dusičnanů. Hromadění dusitanů při nitrifikaci by totiž bylo z praktického hlediska velmi výhodné. Následná denitrifikace by mohla probíhat rychleji a s výrazně nižšími nároky na organický substrát, což by znamenalo výrazné snížení ekonomické nákladnosti provozu.

Cílem této práce je zhodnotit vliv koncentrace rozpuštěného kyslíku na průběh nitrifikace, její účinnost a především na zastoupení výchozích oxidovaných forem dusíku. Podrobný popis tohoto vlivu je zásadní z hlediska možné provozní aplikace při čištění kalové vody.

2 Cíle práce

Cílem této práce je vyhodnotit průběh procesu nitrifikace kalové vody při limitované koncentraci rozpuštěného kyslíku, dílčí cíle jsou pak následující:

- Popis působení různých koncentrací kyslíku na výskyt dusitanů a dusičnanů v odtoku z nitrifikačního systému
- Posouzení vlivu koncentrace kyslíku na rychlost odstraňování amoniakálního dusíku z kalové vody
- Zhodnocení možností hromadění dusitanů vlivem limitované koncentrace O_2 jako alternativního postupu biologického odstraňování dusíku z kalové vody.

3 Teoretická část

Teoretická část práce je věnována literárnímu přehledu problematiky zaměřenému na dusík v odpadních vodách, čištění odpadních vod a zejména na biologické odstraňování dusíku z kalové vody a popis faktorů ovlivňujících tento proces

3.1 Sloučeniny dusíku ve vodě

Dusík se řadí mezi hlavní biogenní prvky nebo tzv. makronutrienty. Je důležitou součástí organických látek na bázi aminokyselin, a proto je nepostradatelný pro živé organismy. Ve vodním prostředí se dusík vyskytuje v mnoha různých formách a jeho biologický cyklus je jedním ze základních kamenů výměny látek v rámci ekosystémů i celé biosféry. Základní formy dusíku a jejich vliv na vodní prostředí jsou popsány níže.

3.1.1 Cyklus dusíku

Do vody se dusík a jeho sloučeniny dostávají několika cestami. Je to například biologická fixace atmosférického N_2 , která je však vzhledem k silné trojně vazbě mezi atomy dusíku, a tudíž vysoké energetické náročnosti dosažitelná jen pro úzkou skupinu mikrobiálních vazačů dusíku jako např. sinice rodu *Anabaena* a *Aphanizomenon*, dále aerobní bakterie rodu *Azotobacter* a anaerobní *Clostridium* (Ambrožová, 2003).

Dalším zdrojem je rozklad odpadních produktů metabolismu organismů, či odumřelé biomasy. Organický dusík v nich obsažený je rychle mineralizován heterotrofními bakteriemi na amoniakální dusík procesem amonifikace. Konečným produktem metabolismu i rozkladu je dusík v podobě NH_3/NH_4^+ (N-amon). Zastoupení molekulové, či iontové formy závisí na hodnotě pH vodního prostředí. V aerobním prostředí je N-amon využit autotrofními organismy – rostlinami a bakteriemi. V případě rostlin je zdrojem dusíku, u tzv. nitrifikačních chemolitotrofních bakterií je pak při jeho oxidaci získávána energie. Nitrifikace N-amon probíhá ve dvou hlavních fázích. Prvním krokem je oxidace na NO_2^- (dusitany), tedy nitritace, a poté oxidace na NO_3^- (dusičnany), tzv. nitratice. Obě fáze zajišťují různé skupiny bakteriálních organismů. Dusičnanový dusík může být v aerobním prostředí vstřebáván zelenými rostlinami opět jako zdroj dusíku, či v anoxickém prostředí redukován chemoorganotrofními bakteriemi, kde plní úlohu finálního akceptoru elektronů (Ambrožová,

2003). Dusík je takto postupně redukován přes některé meziprodukty (NO_2 , N_2O) až na plynný N_2 . Proces biologické nitrifikace a denitrifikace tvoří osu této práce a bude podrobněji popsán v kapitole 3.2.3.

Dalšími přírodními zdroji mohou být oxidy dusíku uvolněné při požárech nebo vulkanické činnosti. Oxidace dusíku probíhá také při atmosférických výbojích. Sloučeniny dusíku se poté mokřým nebo suchým spadem dostávají přímo, či zprostředkovaně do vodního prostředí.

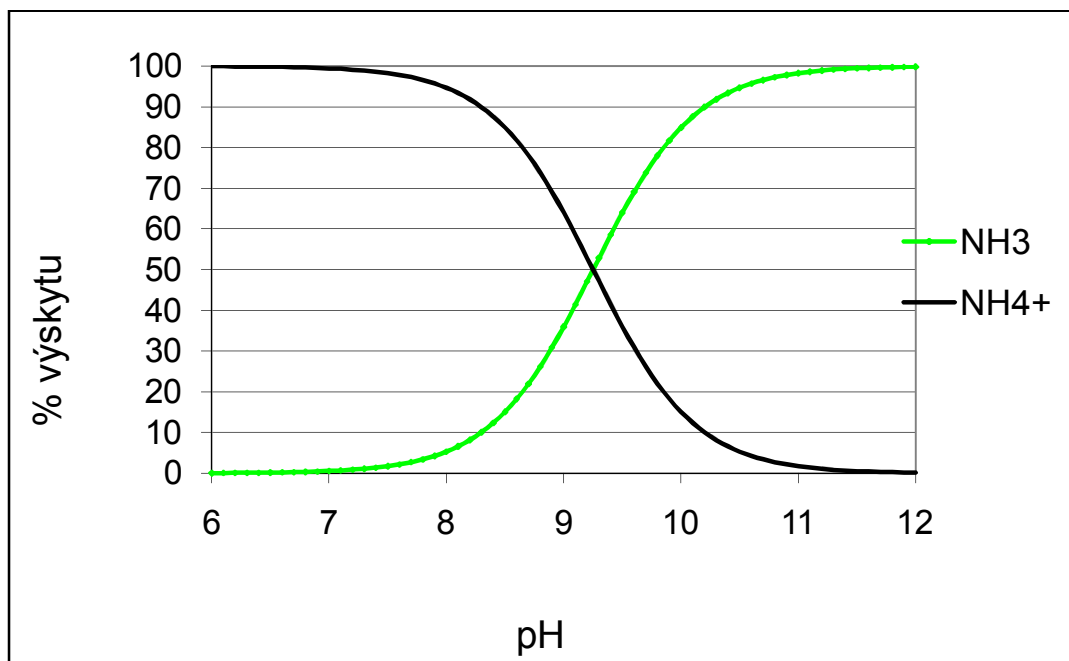
Z antropologického hlediska jsou hlavními zdroji dusíku v přírodních, povrchových i podzemních vodách odpadní vody (OV) charakteru komunálního i průmyslového, splachy z polí a vzdušné emise ze spalovacích a jiných průmyslových procesů.

3.1.2 Formy dusíku ve vodě

Zastoupení různých forem dusíku ve vodě závisí na mnoha parametrech, zejména oxidačně/redukční potenciál a s ním spojená dostupnost kyslíku a hodnota pH.

3.1.2.1 Amoniakální dusík

Amoniakální dusík (N-amon) se do povrchových vod dostává v zásadě pouze jako produkt rozkladu organických dusíkatých látek živočišného a rostlinného původu. Antropogenním zdrojem jsou zejména odpadní vody a splachy z polí hnojených dusíkatými hnojivy minerálního i organického původu, v podzemní vodě přítomnost N-amon obvykle indikuje fekální znečištění. Ve vodě tvoří N-amon hydrát $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, který snadno disociuje na NH_4^+ . Poměr iontové formy NH_4^+ a nedisociované formy NH_3 závisí na hodnotě pH a teplotě vody, přičemž podíl nedisociované formy stoupá spolu s pH a teplotou (viz Obr. 1). Například při pH 7 a teplotě 25 °C tvoří neiontová forma 0,58 % z celkového množství N-amon rozpuštěného ve vodě, při pH 8 je to 5,6 %. Jeho disociační konstanta, tedy pH, při kterém je zastoupení obou forem právě poloviční, je 9,23 při teplotě 25 °C. Průměrná koncentrace N-amon v povrchových vodách ČR činí 0,12 mg/l (Pitter, 1999).



Obr. 1 - distribuční graf NH₃/NH₄⁺ při 25°C

Volný amoniak je těkavý, parciální tlak NH₃ nad kapalinou při určité koncentraci N-amon v kapalině stoupá spolu s teplotou. Ve vodě za oxických podmínek podléhá N-amon velmi rychle biochemické oxidaci – nitrifikaci (viz kap. 3.2.3). Pro vodní organismy, zejména ryby a některé bezobratlé, je nedisociovaná část N-amon, tedy amoniak, vysoce toxická. Nejvyšší přípustná koncentrace pro lososovité a kaprovité ryby odpovídá 0,01 mg/l, respektive 0,05 mg/l. Hodnota LC₅₀ leží mezi 1 – 1,5 mg/l. Riziko otravy vodních živočichů amoniakem hrozí zejména při zvýšeném pH vodního prostředí např. vlivem intenzivní fotosyntézy, při níž dochází k narušení uhličitanové rovnováhy. Limit celkového N-amon pro povrchovou vodu, která neslouží vodárenským účelům je podle Nařízení vlády 82/1999 Sb., 2,5 mg/l, pro volný NH₃ pak 0,5 mg/l (Pitter, 1999)

3.1.2.2 Dusičnanový dusík

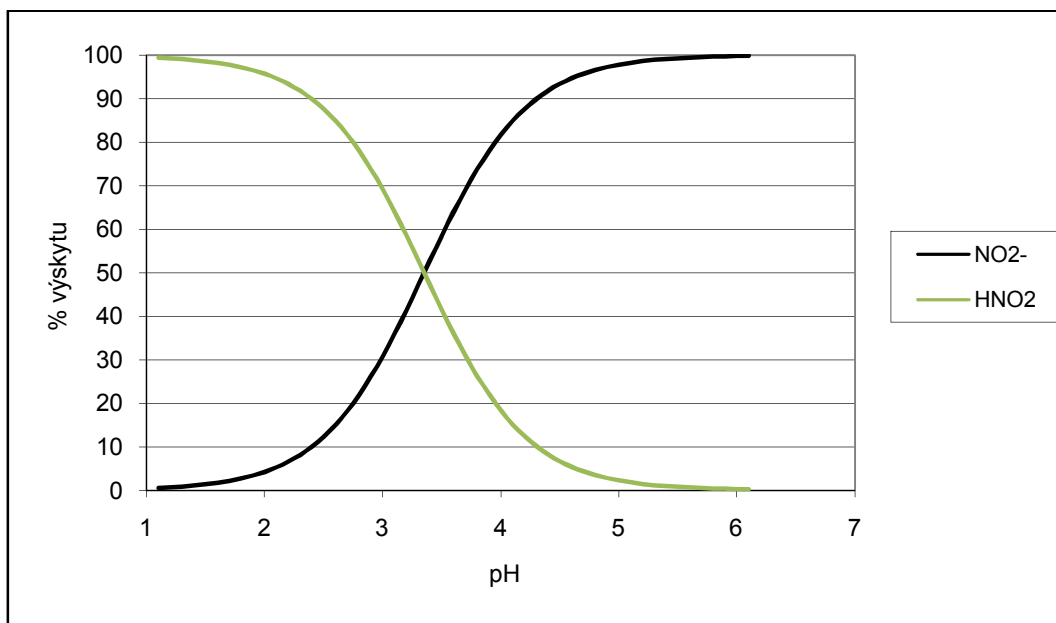
Dusičnanový iont je v přírodních vodách v naprosté většině původu organického, tzn. jako finální produkt nitrifikace N-amon. V minerálech jsou dusičnany obsaženy jen zřídka. Ve vodě se vyskytuje pouze jako jednoduchý anion NO₃⁻. Antropogenním působením se do povrchové vody dostává zejména z emisí oxidů dusíku, přičemž může docházet k acidifikaci, nebo spolu s odpadní vodou, či splachy z polí. Dusičnanový dusík je spolu s fosforem hlavním původcem přirozené a zejména antropogenní eutrofizace, tedy zvýšené koncentrace makronutrientů ve vodě. Distribuce dusičnanů je závislá zejména na charakteru půdního

podloží, rostlinném pokryvu, vegetačním období a dalších faktorech. Zásadně ji ovlivňuje intenzita zemědělské činnosti. Průměrná koncentrace v povrchových vodách značně kolísá. Pohybuje se od jednotek až po desítky mg/l N-NO₃⁻ ⁽¹⁾. Průměrná koncentrace odpovídá asi 5 mg/l N-NO₃⁻. Pro vodní organismy je jen mírně toxický, hodnota LC₅₀ pro ryby se pohybuje až v oblasti kolem 250 mg/l N-NO₃⁻. Nejvyšší přípustná koncentrace dusičnanů pro různé lososovité a kaprovité ryby odpovídá 4,5 mg/l, respektive 20 mg/l (Pitter, 1999). Limit N-NO₃⁻ pro povrchovou vodu, která neslouží vodárenským účelům je 11 mg/l, tedy při vyjádření hmotnostní koncentrace celého iontu 50 mg/l NO₃⁻ (Nařízení vlády 82/1999)

3.1.2.3 Dusitanový dusík

Původ dusitanového dusíku v odpadních vodách je v naprosté většině stejně jako v případě dusičnanů organický. Vzniká částečnou nitrifikací N-amon, či vzácněji naopak částečnou denitrifikací, tedy redukcí dusičnanového iontu. Dusitanový N se ve vodě podobně jako N-amon vyskytuje v disociované i nedisociované formě v závislosti na hodnotě pH, přičemž poměrné zastoupení nedisociované kyseliny dusité (HNO₂) stoupá s klesajícím pH. Při běžném pH povrchových vod je však naprostá většina dusitanového dusíku přítomna v iontové formě jako NO₂⁻. Disociační konstanta HNO₂/NO₂⁻ je 3,35 při teplotě 25 °C (viz Obr. 2).

¹⁾ Při popisování hmotnostní koncentrace sloučenin ve vodě se v odborné literatuře i legislativě používá forma vyjádření koncentrace jako hmotnost prvku ve sloučenině, tedy např. N-NO₃⁻ [mg/l, mmol/l], či hmotnost celé iontové formy např. jako NO₃⁻. Doporučuje se však pro zjednodušení používat první z uvedených způsobů, který umožňuje jednoduše sčítat koncentrace různých sloučenin téhož prvku



Obr. 2 - distribuční graf HNO₂/NO₂⁻ při 25°C

Dusitany jsou chemicky nestabilní, a proto v závislosti na redox potenciálu ve vodě snadno oxidují, či redukují. Jejich výskyt se obvykle omezuje pouze na stopové koncentrace. Průměrná koncentrace v povrchové vodě se pohybuje v setinách mg/l. Vyšší koncentrace dusitanů mohou způsobovat methemoglobinémii. Dusitany pronikají do krevní plazmy, dále do červených krvinek, kde se vážou na barvivo hemoglobin za vzniku methemoglobinu. Zvýšená koncentrace methemoglobinu u ryb se v krvi se projevuje hnědým zbarvením krve a žaber. Methemoglobin nemá schopnost přenášet kyslík, a tím se snižuje kapacita krve pro transport kyslíku. K této intoxikaci dochází zejména v biologicky silně zatížené vodě jako jsou rybníky, chovné nádrže apod., kde může dojít přechodně k nahromadění dusitanů jako meziproductů nitrifikace (Kroupová et al, 2005). Methemoglobinémie se může objevit i u lidí, a to zejména u novorozenců a kojenců, jejichž fetální hemoglobin váže dusitanový iont snadněji než hemoglobin starší populace. Zdrojem dusitanů je však v tomto případě redukce dusičnanů, která probíhá až v lidském organismu. Dusičnany pak mohou být organismem přijímány nejen pitnou vodou, ale i v potravě.

Pro povrchové vody bez vodárenského využití platí povolená koncentrace 0,05 mg/l N-NO₂⁻.

3.1.2.4 N₂ a N₂O

Původ elementárního dusíku v povrchové vodě je převážně atmosférický, uvolňuje se však i při biochemickém procesu denitrifikace (viz kap. 3.2.3.2). V široké oblasti hodnot pH i

oxidačně – redukčního potenciálu je molekulární dusík stabilní a ve vodě nemá hygienický ani technický význam. Koncentrace N_2 ve vodách se proto nestanovuje

Oxid dusný se do vody dostává při částečné denitrifikaci probíhající přirozeně, či při biologickém čištění OV(viz kap. 3.2.3.2). Dalším zdrojem jsou splachy z polí a spalování nejen fosilních paliv. Koncentrace N_2O v povrchových vodách se pohybuje jednotkách $\mu g/l$. Oxid dusný nemá ve vodách hygienický význam, je sledován zejména jako skleníkový plyn.

3.1.2.5 Organický dusík

Organický dusík je začleněn do biomasy. Do vody se dostává jejím rozkladem, či jako metabolický odpad. Jedná se zejména o aminokyseliny, nukleové kyseliny, močovinu a kyselinu močovou (Pitter, 1999). V přírodních i odpadních vodách je dostupný organický dusík, ať již v podobě odpadních produktů metabolismu, či odumřelé biomasy velmi rychle mineralizován chemotrofními bakteriemi procesem amonifikace za vzniku N-amon.

3.1.3 Eutrofizace

Jak již bylo poznamenáno, dusík patří mezi tzv. makronutrienty, tzn. základní prvky, jejichž přítomnost v prostředí je stěžejní pro vznik a tvorbu biomasy. Je součástí aminokyselin, potažmo bílkovin, tedy biopolymerů složených z aminokyselin spojených peptidovou vazbou. Ve vodním prostředí často bývá spolu s fosforem limitním prvkem, který určuje úživnost, tedy trofii vodního prostředí. Minerální dusík je vstřebáván autotrofními organismy zajišťujícími roli primárních producentů a inkorporován do biomasy. Potravním řetězcem se pak dostává do vyšších trofických úrovní.

Eutrofizace je zvyšování úživnosti vodního prostředí. Je možno rozlišit eutrofizaci přirozenou, kdy je vodní prostředí obohacováno vyluhováním makronutrientů (dusík, fosfor) z půdního a horninového prostředí, či rozkladem přirozeně se vyskytující biomasy. Dokladem toho je např. vyšší trofie na dolním toku řek, než na horním. Naproti tomu antropogenní eutrofizace je způsobována vlivem lidské činnosti, při které může docházet k únikům dusíku a fosforu do vodního prostředí. Jedná se o splachy z polí hnojených minerálními hnojivy, úniky odpadních tekutin z chovu hospodářských zvířat, hnojením chovných nádrží a zejména vypouštěním surových i čištěných odpadních vod často obsahujících vysoké koncentrace dusíku i fosforu.

Vodní prostředí s takto zvýšeným obsahem živin se stává ideálním pro fotosyntetizující bakterie (sinice) a eukaryotický fytoplankton. Na začátku vegetačního

období se tyto organismy přemnoží a svou činností ohrožují životní podmínky pro organismy vyšších trofických stupňů. V horní vrstvě vodní nádrže, tzv. epilimniu dochází k vysoké primární produkci. Ta je doprovázena vyčerpáním rozpuštěného kyslíku ze spodní části vodního sloupce (hypolimnia). Intenzivní fotosyntéza během dne asimiluje CO₂, což vychyluje uhlíčitánovou rovnováhu, a to vede ke značnému nárůstu hodnoty pH až k 10. V důsledku toho se mění poměr NH₄⁺/NH₃ ve prospěch volného amoniaku, který je silně toxický pro ryby i bezobratlé. Fotosyntetizující biomasa u hladiny snižuje průhlednost vody a po odumření zatěžuje vodní prostředí organickým materiálem. Po sedimentaci v hypolimniu dochází k jeho rozkladu, což dále spotřebovává kyslík, následkem čehož dochází ke snížení redox potenciálu a tvorbě toxických plynů jako např. H₂S (Ambrožová, 2003).

Nadměrný rozvoj fytoplanktonu ovlivňuje řadu fyzikálně-chemických i organoleptických vlastností vody. Je to zejména změna pH a jeho kolísání během dne a noci, ovlivnění koncentrace rozpuštěného O₂, snížení celkové mineralizace vlivem vyčerpání minerálních látek a hygienické problémy nejen při případném vodárenském využití, ale i v případě rekreace, což se týká zejména fyto toxinů, které jsou uvolňovány sinicemi (Ambrožová, 2003). Antropogenní eutrofizace ve svém důsledku negativně postihuje vodní ekosystémy (nejen sladkovodní, ale i mořské) a její snížení je jednou ze základních snah o trvale udržitelný rozvoj.

3.2 Čištění odpadních vod

V této kapitole bude stručně vyložena problematika čištění odpadních vod včetně dotčené legislativy a obecně popsán systém mechanicko-biologického čištění odpadní vody na čistírnách. V závěru kapitoly bude podrobněji vysvětlen termín kalová voda

3.2.1 Legislativa

Z hlediska odpadních vod existuje několik zásadních právních předpisů upravujících zřízení a zařízení kanalizací, vypouštění odpadních vod a emisní, či imisní limity řešící problematiku čištění odpadních vod.

Je to zejména Zákon č.254/2001 Sb. o vodách v platném znění (vodní zákon). V roce 2004 byla vydaná jeho euronovela zákonem č.20/2004 Sb. Tento zákon má za účel chránit povrchové a podzemní vody, stanovit podmínky pro její hospodárné využití a vytvořit podmínky pro zlepšení jakosti povrchových i podzemních vod.

Dále Zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů ve znění pozdějších předpisů. Tento zákon upravuje některé vztahy vznikající při rozvoji, výstavbě a provozu vodovodů a kanalizací sloužících veřejné potřebě. Na něj navazuje Vyhláška MZe č. 428/2001 Sb., kterou se provádí zákon č.274/2001 Sb., která byla později změněna Vyhláškou č. 146/2004 Sb. Vzhledem k OV upravuje zejména:

- plán kontrol míry znečištění OV a kalů,
- náležitosti smlouvy o dodávce vody a odvádění OV,
- technické požadavky na výstavbu vodovodů a kanalizací,
- náležitosti kanalizačního řádu,
- způsoby výpočtu srážkových vod, vypouštěných OV,

dále obsahuje 18 příloh, z nichž problematiku OV řeší příloha č. 10, kde jsou uvedeny technické ukazatele pro plán kontrol míry znečištění odpadních vod.

OV se týká také Vyhláška MŽP č.293/2002 Sb. o poplatcích za vypouštění OV do vod povrchových, která vymezuje zdroj znečištění a upravuje způsob stanovení míry znečištění.

Z hlediska provozu čistíren odpadních vod je zcela zásadní prováděcí předpis vodního zákona, Nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, které mění novela nařízení vlády č. 229/2007 Sb. Toto nařízení v souladu s právem Evropských společenství stanoví:

- ukazatele vyjadřující stav vody ve vodním toku,
- ukazatele a hodnoty přípustného znečištění povrchových vod,
- ukazatele a hodnoty přípustného znečištění odpadních vod,
- ukazatele a hodnoty přípustného znečištění odpadních vod pro citlivé oblasti a pro vypouštění odpadních vod do povrchových vod ovlivňujících kvalitu vody v citlivých oblastech,
- ukazatele a hodnoty přípustného znečištění pro zdroje povrchových vod, které jsou využívány nebo u kterých se předpokládá jejich využití jako zdroje pitné vody,
- ukazatele a hodnoty přípustného znečištění povrchových vod, které jsou vhodné pro život a reprodukci původních druhů ryb a dalších vodních živočichů,
- ukazatele a hodnoty přípustného znečištění povrchových vod, které jsou využívány ke koupání osob,
- náležitosti a podmínky povolení k vypouštění odpadních vod,

definuje důležité pojmy:

- emisní standardy - nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů znečištění odpadních vod uvedené v příloze č. 1 výše zmíněné vyhlášky (viz Tab. 1),
- emisní limity - nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů znečištění odpadních vod, které stanoví vodoprávní úřad v povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových⁽²⁾
- imisní standardy - nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů přípustného znečištění povrchových vod v jednotkách hmotnosti, radioaktivity nebo bakteriálního znečištění na jednotku objemu, které jsou stanoveny v příloze č. 3 k této vyhlášce,
- cílový stav jakosti vody ve vodním toku - stav splňující cíle ochrany vod uvedené v příloze č. 2 k tomuto nařízení,
- kombinovaným přístupem - způsob stanovení cílových emisních limitů při současném dodržení emisních a imisních standardů a cílového stavu vod ve vodním toku s přihlédnutím k nejlepším dostupným technikám ve výrobě a dostupným technologiím zneškodňování odpadních vod.

dále v souladu s právem ES vymezuje tzv. citlivé oblasti. Citlivá oblast je definována směrnicí 91/271/EHS o čištění městských odpadních vod. Jsou to vodní útvary (řeky nebo jejich úseky, jezera a další nádrže, pobřežní a mořské vody) v nichž vlivem vypouštění odpadních vod z aglomerací větších než 10 000 ekvivalentních obyvatel (EO)⁽³⁾ dochází buď k eutrofizaci vod, překročení limitních koncentrací dusičnanů nebo je ohroženo plnění cílů jiných směrnic Společenství. Podle tohoto předpisu spadají mezi citlivé oblasti všechny vody na území ČR.

²⁾ Vodoprávní úřad může např. pro dosažení vymezeného cílového stavu vodního toku zpřísnit emisní standardy pro vypouštění OV nařízením emisních limitů a stanovit lhůtu pro jejich dosažení v souladu s kombinovaným přístupem.

³⁾ EO – ekvivalentní obyvatel - rozumí se kategorie čistírny odpadních vod vyjádřená v počtu ekvivalentních obyvatel. Ekvivalentní obyvatel (EO) je definovaný produkcí znečištění 60 g BSK₅ za den. Počet ekvivalentních obyvatel se pro účel zařazení čistírny odpadních vod do velikostní kategorie vypočítává z maximálního průměrného týdenního zatížení na přítoku do čistírny odpadních vod během roku, s výjimkou neobvyklých situací, přívalových dešťů a povodní.

Tab. 1 – emisní standardy dusíkatých látek pro ČOV

EO	Emisní standardy			
	N-amon (mg/l)		N _{celk.} (mg/l)	
	prům.	max.	prům.	max.
<500	x	x	x	x
500 - 2000	20	40	x	x
2 001 - 10000	15	30	x	x
10 001 - 100 000	x	x	15	30
>100000	x	x	10	20

3.2.2 Mechanicko-biologické ČOV

OV vznikající lidskou činností je možné rozdělit na OV charakteru komunálního a průmyslové OV. První jmenované, tedy odpadní vody splaškové, mají víceméně stálé složení, jsou charakteristické velkou koncentrací organického znečištění, tedy vysokou hodnotou ukazatele CHSK (chemická spotřeba kyslíku), respektive BSK₅ (biologická spotřeba kyslíku), zvýšenou koncentrací dusíku a fosforu organického původu a vysokým obsahem nerozpuštěných látek (NL). Naproti tomu průmyslové OV mají často specifické složení, které souvisí se způsobem předchozího použití vypouštěné odpadní vody a typem průmyslové výroby. Způsob čištění OV proto vychází z jejich složení a obvykle probíhá postupně v soustavě rozdílných technologických procesů. Jednotlivé procesy na sebe navazují a tento sled se nazývá technologická linka čištění (Chudoba et al., 1991). Pro pochopení procesu odstraňování znečišťujících látek z OV bude v následující části stručně popsána struktura běžné mechanicko-biologické městské čistírny odpadních vod (ČOV). Čistící proces na ČOV probíhá ve dvou, respektive třech fázích. V první, neboli primární fázi dochází k mechanickému čištění OV. V rámci primárního stupně úpravy se dále rozlišuje fáze mechanického předčištění a mechanického čištění v usazovací nádrži. V sekundární fázi je následně OV čištěna biologicky, tedy pomocí směsné polykultury mikroorganismů. V terciální fázi, která nemusí být vždy přítomna, pak dochází k fyzikálnímu, biologickému, či chemickému dočištění OV za účelem odstranění zbytkového chemického, či biologického znečištění (Chudoba et al., 1991). Kal vznikající v různých fázích procesu je pak odváděn do tzv. kalového hospodářství, které je nejčastěji založeno na anaerobní stabilizaci kalu (viz kap. 3.2.2.4).

3.2.2.1 Primární fáze čištění

Surová odpadní voda přicházející z kanalizace je během mechanického předčištění zbavována zejména hrubých nerozpuštěných látek a nečistot, které by komplikovaly další proces čištění. Předčištění sestává z česlí a lapáků šterku a písku. Česle jsou lamely s různou hustotou (tzv. česlice), kterými je voda protékána. Zde se odstraňují v závislosti na hustotě česlic hrubé nečistoty. Česle jsou kombinovány s lapáky šterku a písku tedy nádržemi protékanými OV a oddělujícími hrubou nerozpuštěnou frakci na základě různých sedimentačních rychlostí. Po odstranění hrubých nečistot následuje vlastní mechanické čištění v usazovací nádrži, která může být pravoúhlá s horizontálním průtokem, či radiální s horizontálním nebo vertikálním průtokem. Zde sedimentují zejména nerozpuštěné organické partikule, které mají výrazně nižší hustotu, než převážně minerální nečistoty zachycené v lapácích písku. Ve specifických případech je usazovací nádrž vybavena i zařízením schopným odstraňovat plovoucí nečistoty, které stírá organické látky s hustotou nižší než voda z hladiny usazovací nádrže. Sediment vzniklý v primární nádrži se nazývá primární kal a je odváděn do kalového hospodářství (Chudoba et al., 1991.).

3.2.2.2 Sekundární fáze čištění.

Po mechanickém čištění je odpadní voda přiváděna na biologické aerobní čištění. To sestává z biologické jednotky a separační (dosazovací) nádrže. Biologická jednotka, tedy reaktor, je dvojího typu – aktivační nádrž s kulturou ve vzosu nebo biofilmový reaktor s kulturou přisedlou na nosiči. Biologické čištění OV provádějí mikroorganismy přítomné v médiu (OV) ve směsné polykultuře, tj. jako spektrum různých skupin mikroorganismů, jak eukaryotních, tak zejména prokaryotních, které využívají látky obsažené v odpadní vodě jako substrát pro výrobu energie i jako živiny. Při BČ nejprve organismy v aerobních podmínkách rozkládají a asimilují organické látky, přičemž z OV odstraní i část makronutrientů (dusík, fosfor). K jejich činnosti je zapotřebí velké množství kyslíku dodávané obvykle pneumatickou aerací vodního sloupce. Z vlastní biologické jednotky odchází vyčištěná OV se suspenzí vzniklé biomasy, tedy tzv. aktivovaného kalu do dosazovací nádrže. Zde je aktivovaný kal sedimentací oddělován od vyčištěné OV a v případě biologické jednotky typu aktivační nádrže částečně vracen zpět do reaktoru. Přebytečný (sekundární) kal je poté odváděn spolu s primárním kalem do kalového hospodářství.

Vyčištěná OV je pak z horní části vodního sloupce dosazovací nádrže odváděna do recipientu (Chudoba et al., 1991).

3.2.2.3 Terciární fáze čištění

Pokud nemá voda odtékající z dosazovací nádrže vyhovující parametry jednotlivé ukazatele znečištění, což je možné v případě recipientu se zvláště vysokou citlivostí, řadí se za sekundární fázi ještě terciární čištění. Nejčastěji používané metody jsou filtrace přes písek, či přes aktivní uhlí, chlorace, srážení fosforu a biologické dočištění (Švehla et al., 2007a) Při filtraci v pískových filtrech dochází k zachycování zbytkových nerozpuštěných látek a nežádoucí biomasy, uhlíková filtrace pak umožňuje odstranit i některé rozpuštěné organické látky, které nebylo možné rozložit biologicky. Chlorace se volí v případě nutnosti hygienického zabezpečení odtoku z ČOV. Zařazené srážení fosforu má za účel odstranit zbytkové koncentrace nežádoucího makronutrientu majícího potenciál eutrofizovat citlivý recipient. Biologické dočištění se provádí v tzv. stabilizačních nádržích, tedy rybnících s běžnou biotou. Zde se v průběhu vegetačního období spotřebovávají makronutrienty pro růst rostlinné biomasy a vlivem samočisticí schopnosti vody dochází k dalšímu rozkladu zbytkových organických látek (Švehla et al., 2007a).

3.2.2.4 Kalové hospodářství

Směs primárního a sekundárního kalu je nejprve zahuštěna na 4,5 – 7 % v zahušťovací nádrži. OV vzniklá odvodněním je odváděna zpět obvykle před sekundární čištění v hlavní čistírenské lince. Zahuštěný kal je poté odváděn do uzavřené vyhnivací, neboli metanizační nádrže. Zde dochází k rozkladu organických látek pomocí polykultury anaerobních mikroorganismů v mezofilních, či termofilních podmínkách. Anaerobní stabilizací vzniká jako finální produkt činnosti mikroorganismů bioplyn a stabilizovaná kalová suspenze. Bioplyn je jímán v plynojemu a využíván pro výrobu tepelné, či elektrické energie. Kalová suspenze je mechanicky odvodňována, přičemž se separuje kapalná fáze, tzv. kalová voda a odvodněný stabilizovaný kal. Stabilizovaný kal je použitelný jako hnojivo, pokud neobsahuje zvýšené koncentrace rizikových látek, jako jsou těžké kovy či persistentní organické polutanty (Chudoba et al., 1991).

3.2.2.5 Kalová voda

Kapalná fáze kalové suspenze, tedy kalová voda, se uvolňuje při zahuštění kalu. Vzhledem k tomu, že na výše popsaném typu ČOV probíhá zahušťování kalu ve třech různých fázích procesu čištění, tedy u tzv. primárního kalu odváděného z usazovací nádrže, přebytečného aktivovaného kalu čerpaného z dosazovací nádrže a anaerobně stabilizovaného kalu, je možné rozlišit i tři typy kalové vody (KV). KV vznikající při odvodnění surového primárního kalu a stejně tak KV ze zahuštění aktivovaného kalu svým složením odpovídají OV odcházející z primární, respektive sekundární fáze čištění, mohou se vracet před mechanický nebo biologický stupeň čištění, aniž by měly významný vliv na průběh čistírenských procesů v hlavní lince (Švehla et al., 2007a).

Zcela jiná je situace u posledního typu KV vzniklé odvodněním stabilizované kalové suspenze. Míra a snadný průběh oddělení KV od stabilizovaného kalu a tedy i její kvalita závisí na funkčnosti metanizační nádrže. Vzhledem k předchozí anaerobní úpravě kalu má tato kapalina specifické chemické složení. Obsahuje zejména vysoké koncentrace N-amon pohybující se mezi 400-700 mg/l (Chudoba et al., 1991), ale často až 1500 mg/l (Švehla, 2007b). Vysoké hodnoty N-amon. jsou důsledkem anaerobního rozkladu organické hmoty obsahující dusík (aminokyseliny, bílkoviny). Zatímco organický uhlík (C-org) je přeměněn na plynnou směs CH_4 a CO_2 , organický dusík (N-org) je převáděn na N-amon, který se koncentruje právě v KV. Typická pro ni je i vysoká koncentrace sloučenin fosforu. Naopak hodnota CHSK je po anaerobní stabilizaci vzhledem ke koncentraci dusíku nízká (Švehla, 2004). Hovoříme o nízkém poměru CHSK/N. Tento faktor může komplikovat další postup čištění KV (viz. kap. 3.3).

KV tvoří cca desetiny procenta celkového objemu čištěné OV (Chudoba et al., 1991). V tomto objemovém zlomku je však koncentrováno 20-30 % veškerého dusíku v čištěné OV (van Loosdrecht et Salem, 2005). Obvyklá varianta odstraňování, nebo lépe čištění KV je její odvádění zpět před aktivační nádrž hlavní linky čištění, obvykle během nočních hodin, kdy na ČOV klesá objemové zatížení působené OV. To však způsobuje vysoké objemové zatížení dusíkem, což posléze zpomaluje a znesnadňuje proces nitrifikace a denitrifikace v aktivační nádrži. Důsledkem je vyšší koncentrace dusíkatých látek v odtoku z ČOV. Z tohoto důvodu je

výhodnější čistit KV z anaerobní stabilizace odděleně. Varianty čištění KV ⁽⁴⁾ budou podrobněji diskutovány v kapitole 3.3.

3.2.3 Odstraňování dusíku z odpadní vody

Dusík se do OV dostává zejména ve formě odpadní organické hmoty se splašky produkovanými obyvateli napojenými na kanalizaci. Průměrná produkce dusíku na jednoho obyvatele a den v odpadní vodě odpovídá cca 11-12 g⁽⁵⁾ (Chudoba et al., 1991). N-org je již v kanalizaci rychle převáděn procesem amonifikace na N-amon. Většina dusíku obsaženého v OV se dostává až na ČOV ve formě N-amon. Snahou technologů na ČOV je dusík při čištění OV odstraňovat v co možná nejvyšší míře. Zásadních důvodů je hned několik. Vysoká koncentrace dusíku v odtoku z ČOV, potažmo v recipientu má potenciál působit eutrofizaci (viz kap. 3.1.3). Dusík v amoniakální formě je toxický pro vodní obratlovce i bezobratlé (viz kap. 3.1.2). Oxidace N-amon v recipientu spotřebovává velké množství rozpuštěného O₂, který potom není k dispozici vodní fauně (viz kap. 3.2.3). Vyšší koncentrace oxidovaných forem dusíku, zejména NO₃⁻ v pitné vodě získávané z recipientu může mít na za následek methemoglobinemii nebezpečnou zejména pro kojence (viz kap. 3.1.2.3). Dusík je možné z OV odstraňovat metodami fyzikálně – chemickými a biologickými (Chudoba et al., 1991). První jmenované jsou ekonomicky výhodné zejména v případě aplikace na specifické typy OV s vysokou koncentrací N-amon např. z průmyslových výroby a budou podrobněji popsány v kapitole 3.3. Pro čištění běžných komunálních OV je nejvíce používanou a zároveň nejprogresivnější možností metoda biologická (Švehla et al., 2007a).

Část dusíku, která přichází do biologické jednotky čištění (aktivační nádrž, či biofilmový reaktor) je spotřebována přímo asimilací do vznikající biomasy. Účinnost jeho odstranění asimilací je však nízká a navíc se dusík inkorporovaný v biomase aktivovaného kalu po anaerobní stabilizaci vrací spolu s KV zpět do hlavní linky čištění. Z tohoto důvodu je při biologickém čištění využíváno schopnosti specifických skupin bakteriálních mikroorganismů oxidovat N-amon a následně činností odlišných skupin mikroorganismů redukovat oxidované formy až na plynný N₂, který z nádrže samovolně uniká a nijak

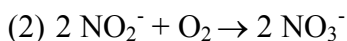
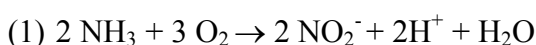
⁴⁾ Pokud bude v následujícím textu uváděna zkratka KV (kalová voda), bude tím míněna právě výše popsaná tekutina vznikající při odvodnění anaerobně stabilizované kalové suspenze

⁵⁾ K popisu průměrného množství znečištění připadajícího na obyvatele za časovou jednotku se používá parametr ekvivalentní obyvatel EO – [g/den]

nezatěžuje životní prostředí. Oba tyto procesy jsou nedílnou součástí koloběhu dusíku v přírodních vodách. V prvním případě je sloučenina dusíku využívána jako substrát, při jehož oxidaci organismus získává energii, ve druhém pak oxidovaná forma slouží jako akceptor elektronů při získávání energie rozkladem organického substrátu. Proces, při němž je N-amon oxidován, se nazývá nitrifikace a děj, při němž jsou vzniklé oxidované formy v anoxickém prostředí redukovány, je denitrifikace.

3.2.3.1 Nitrifikace

Nitrifikace probíhá v aerobních podmínkách ve dvou fázích. Při první dochází k oxidaci molekulárního NH_3 na NO_2^- a provádí ji nitritační bakterie v anglické literatuře označované souhrně jako Ammonia Oxidizing Bacteria–AOB, v české pak bakterie nitritační (viz rovnice 1). Patří mezi ně rody *Nitrococcus*, *Nitrosocystis*, *Nitrosospira* a *Nitrosomonas* (Chudoba et al., 1991). Ve druhé fázi je pak dusitanový iont dále oxidován na dusičnanový (NO_3^-) bakteriemi nitratačními (Nitrite Oxidizing Bacteria–NOB) (viz rovnice 2). Do této skupiny spadají např. rody *Nitrobacter* a *Nitrocystis*. Obě skupiny bakterií jsou chemolitotrofní, tzn. energii získávají z chemických reakcí a zdrojem uhlíku je CO_2 .



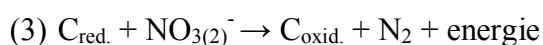
Proces nitrifikace je náročný na spotřebu kyslíku. Ze stechiometrických poměrů vyplývá, že oxidací 1 g N-amon na finální NO_3^- je spotřebováno 4,57 g O_2 . Zajištění dostatečné aerace v aktivační nádrži tvoří jednu z hlavních částí energetické spotřeby na ČOV. Při první fázi – nitritaci vzniká kyselina dusitá, která v závislosti na pH v aktivační nádrži takřka úplně, či zcela disociuje na dusitanový aniont a vodíkový kationt. Tím dochází k poklesu pH, což musí být při čištění OV v aktivační nádrži kompenzováno buď současně probíhající denitrifikací, nebo přidáváním alkalického činidla, např. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Švehla et al., 2007).

Nitrifikační bakterie tvoří asi 1 % celkové biomasy vznikající v biologické jednotce čištění OV (Chudoba et al., 1991). Jedná se o skupinu z čistírenského hlediska označovaných jako zachycené (z anglického „attached“), tzn. samy o sobě netvoří vločky jako vločkotvorné organismy, ale zachytávají se ve vnější vrstvě, kde následně nitrifikují (Růžičková, 2010, pers. comm.). Jejich růstové rychlosti jsou zhruba o řád nižší než v případě běžných organotrofní (organismů získávajících energii i C z organických látek) aktivovaného kalu (Chudoba et al., 1991). Pomalý růst nitrifikačních organismů také souvisí s jejich citlivostí

vůči fyzikálně-chemickým parametrům čištěné vody (Zábranská, 2010, pers. comm.), což bude podrobně probráno v kapitole. 3.3.3.

3.2.3.2 Denitrifikace

Proces denitrifikace, tedy redukce oxidovaných forem dusíku⁽⁶⁾ na N₂, či vzácněji při nízkém pH na N₂O (Wanner, 2010, pers. comm.) probíhá v anoxickém prostředí, tedy v redox potenciálovém rozmezí -50 až +50 mV. Dochází zde k oxidaci organického substrátu pomocí dusičnanů, respektive dusitanů a zisku energie. Schematický popis reakce odpovídá rovnici 3, rovnice 4 a 5 pak denitrifikaci metanolu pomocí dusičnanů, respektive dusitanů (Chudoba et al. 1991).



Na rozdíl od specializovaných pomalu rostoucích chemolitotrofních nitrifikačních organismů, je schopno denitrifikace cca 80% organismů běžně se vyskytujících v aktivovaném kalu. Jedná se o organotrofy např. z rodů *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Chromobacterium* aj. Patří do skupiny tzv. fakultativních anaerobů, tj. bakterií, které žijí v anaerobních i aerobních podmínkách a mají schopnost jako finální akceptor elektronů využívat kromě kyslíku i jiné látky, v tomto případě oxidovanou formu dusíku (Ambrožová, 2007). Proto je denitrifikace na rozdíl od nitrifikace proces rychlý a méně náročný na podmínky v aktivační nádrži i složení biomasy (Růžičková, 2010, pers. comm.).

V průběhu denitrifikace dochází k uvolňování iontů OH⁻, což může vést k výraznému zvýšení pH v reaktoru, např. v případě nízké zásadové neutralizační kapacity systému (Chudoba et al. 1991). Naopak v případě, kdy probíhá nitrifikace a denitrifikace v jedné biologické jednotce, ionty OH⁻ kompenzují ionty H⁺ vzniklé při předchozí nitrifikaci.

3.3 **Odstraňování dusíku z kalové vody**

Jak už bylo uvedeno v kapitole 3.2.2.5, kalová voda je obvykle vracena do hlavní linky čištění. To může komplikovat proces biologického odstraňování dusíkatých látek a

⁶⁾ V přírodních vodách i na ČOV je běžně redukována až finální forma nitrifikace NO₃⁻, stejným způsobem však organismy dovedou redukovat i meziprodukt - dusitany (NO₂⁻)

následné dodržení koncentračních limitů dusíkatého znečištění na odtoku z ČOV. Naproti tomu při oddělené úpravě kalové vody je možné dosáhnout odstranění větší části dusíkatého znečištění v ní obsaženém a teprve poté ji přivádět do hlavní linky čištění.

Pro separátní čištění KV a dalších odpadních vod s podobným složením je možno využít postupy fyzikálně-chemické a biologické. Mezi metody fyzikálně – chemické lze zařadit např. stripování molekulárního amoniaku z vody při zvýšené hodnotě pH a teploty, srážení Mg^{2+} solemi, či filtraci přes iontoměniče schopné zadržovat amoniak v iontové formě a další postupy (Thornton et al., 2007).

Technicky relativně jednoduchou a známou metodou odstraňování těkavých látek, mezi něž patří i amoniak, je stripování. Jedná se o proces, kterým jsou těkavé látky z kapaliny odháněny proudem procházejícího plynu, např. vzduchu. V případě odstraňování N-amon obsaženého v odpadní vodě, je nutné upravit hodnotu pH na 9,5 a více a zároveň zvýšit teplotu, čímž se docílí posunu poměru disociované a nedisociované formy N-amon (viz kap. 3.1.2.1). Amoniak se pak rozpouští ve vzduchových bublinách a uniká z čištěné vody. Unikající plynný amoniak je potom nutné jímat, či odsávat, aby se zamezilo jeho úniku do okolí. Nevýhodou tohoto postupu jsou vysoké náklady na technologické zajištění nutných parametrů (pH, teplota) a provoz (Švehla, 2004).

Rozšířenou technologií odstraňování N-amon z vody je také iontová výměna s použitím tzv. iontoměničů (ionexů). N-amon, zde pouze v iontové formě, je sorbován a koncentrován na matici iontoměniče. V tomto případě je jako ionexů možno využít specifických minerálů ze skupiny aluminosilikátů. V přírodní formě je to např. zeolit. Tento minerál je také možné chemicky upravit a zvýšit tak jeho sorpční kapacitu (Thornton et al. 2007). Iontová výměna s použitím přírodních, či umělých sorbentů je progresivní metodou při odstraňování N-amon z vody, nicméně v případě KV, která má vysoký obsah nerozpuštěných látek (viz Tab. 2, kap. 4.3), je nutné předcházet zarůstání a ucpávání iontoměniče např. předřazenou filtrací. Další náklady pak vznikají při regeneraci, respektive výměně vyčerpaného ionexu (Lee et al., 2006).

Pro odstraňování N-amon z OV se využívá také chemické srážení. Jeden z možných postupů je srážení iontu NH_4^+ pomocí iontů Mg^{2+} a PO_4^- . Vzniklá sraženina, hořečnat-amonný fosfát pak dobře sedimentuje a je možné ho jednoduše oddělit od vyčištěné vody (Li et al. 1999). Zjevnou nevýhodou je nutnost pořizování dávkovaných chemikálií

Fyzikálně – chemické metody vyžadují obvykle aplikaci reakčních činidel, či instalaci zařízení, která mohou zatěžovat čištěnou vodu nežádoucími látkami a zvyšují provozní a

v některých případech i investiční náklady těchto postupů. Nejvíce progresivním způsobem odstraňování dusíku z KV zůstává biologický postup, tedy využití mikroorganismů.

Biologické procesy jsou založené na biochemické přeměně ve vodě obsažených sloučenin dusíku. Základním, standardním procesem je aplikace nitrifikace/denitrifikace. Ta je umožněna využitím přirozené směsné kultury mikroorganismů. Postup svým průběhem odpovídá nitrifikaci a denitrifikaci v biologickém stupni čištění odpadních vod na hlavní lince ČOV.

Alternativní biologické procesy odstraňování N-amon z KV jsou založeny na modifikaci postupu nitrifikace/denitrifikace za účelem např. akumulace dusitanů (SHARON), či využívají zcela jiného biologického postupu umožněného specifickými skupinami mikroorganismů, které se však v přirozené směsné kultuře obvykle nenacházejí (ANAMMOX, CANON).

3.3.1 Biologické metody odstraňování dusíku

Separátním čištěním KV je možné dosáhnout výrazného snížení koncentrace dusíkatých látek na odtoku z ČOV. I voda silně zatížená N-amon (1 g/l a více) je vhodná pro biologickou úpravu. Vzhledem k pomalému růstu a citlivosti nitrifikačních mikroorganismů platí, že pro odstranění dusíku je stěžejní jeho první fáze, tedy nitrifikace. Zajistit denitrifikaci je následně relativně snadné v případě, že výrazně méně citlivé a rychleji rostoucí denitrifikační bakterie mají dostatek organického substrátu. To však může být v případě kalové vody problém. Přidávání externího substrátu, např. metanolu navyšuje náklady na provoz, což může vést ke snížení zájmu technologů ČOV o tento postup. Jedním z řešení, jak docílit úspor a urychlit odstraňování dusíku je metoda zkrácené nitrifikace/denitrifikace, při které dochází jen k první fázi oxidace N-amon na dusitany, které jsou v reaktoru kumulovány a následně v anoxickém prostředí redukovány (Švehla et Jeníček, 2004). Popsaný postup nitritace/denitritace přináší několik výhod. Vzhledem ke stechiometrickým poměrům při oxidaci na dusitany namísto dusičnanů a jejich následné redukci je v průběhu nitrifikace spotřeba O_2 nižší o 25 % a při denitrifikaci dochází k úspoře 40% organického substrátu, 63% nárůstu rychlosti konverze, 30% snížení objemu narostlé biomasy a 20% snížení emisí CO_2 (Turk and Mavinic, 1987, Peng and Zhu, 2006). Stejně jako u biologické úpravy odpadních vod v hlavní lince čištění, jsou průběh odstraňování dusíku a stabilita celého procesu závislé na podmínkách panujících v reaktoru, což je ještě umocněno specifickými fyzikálně-chemickými parametry KV (viz kap 3.2.2.5).

3.3.2 Alternativní metody biologického odstraňování N-amon z kalové vody

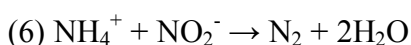
V minulých letech již byly vyvinuty specifické metody odstraňování N-amon z KV, které jsou dnes využívány v praxi. Je to zejména systém SHARON a perspektivní procesy založené na aplikaci chemolitotrofních organismů schopných odstraňovat dusík beze spotřeby organického substrátu procesem deamonifikace. Do této skupiny spadají systémy ANAMMOX, CANON, OLAND

3.3.2.1 SHARON

Patentovaný proces SHARON (Single reactor system for High activity Ammonium Removal Over Nitrite) uvedený do provozu v Nizozemí funguje jako nitritace/denitritace na principu chemostatu (doba zdržení aktivovaného kalu je totožná s hydraulickou dobou zdržení vstupní KV). Teplota reaktoru je udržována v rozmezí 30-40 °C. Nízké stáří kalu spolu s vyšším pH 7-8 vede ke zvýhodnění AOB a hromadění dusitanů, což vede ke snižování nákladů na následnou denitrifikaci (viz kap. 3.3.1) (van Kempen et al., 2001, van Loosdrecht et Salem 2005). Možnou nevýhodou je nutnost udržení relativně vysokých teplot, což může být zvláště v zimních měsících problematické bez dodávání tepla do nádrže.

3.3.2.2 ANAMMOX, CANON, OLAND

Tyto postupy využívají existence specifických skupin mikroorganismů, které jsou schopny provádět denitrifikaci bez organického substrátu. Dochází k tomu při oxidačně redukční biochemické reakci N-amon a dusitanů, při níž se uvolňuje elementární dusík a voda (rovnice 6, zjednodušená forma)



Tato reakce, tzv. deamonifikace probíhá v anoxických podmínkách a zajišťují ji bakterie z kmene *Planctomycetes*, a to zejména sladkovodní rody *Brocadia*, *Kuenenia*, *Anammoxoglobus* a mořský rod *Scalindua* (Mulder et al., 1989). K zajištění průběhu deamonifikace je nutné kultivovat vhodné organismy, které se běžně nevyskytují ve směsné polykultuře na ČOV a připravit jim vhodné podmínky. Odpadní voda znečištěná N-amon pak musí projít pouze částečnou nitritací na NO_2^- (NO_3^- nejsou pro deamonifikaci využitelné) např. systémem SHARON, avšak bez následné denitrifikace. Předčištěná voda má poté odpovídající poměr N-amon : NO_2^- přibližně 1:1, což je ideální pro následnou deamonifikaci systémem ANAMMOX (Anaerobic Amonia OXidation) probíhající v biofilmovém reaktoru

(van Dongen et al., 2001). Výhodou tohoto procesu je vysoká účinnost a nulová spotřeba organického materiálu. Nevýhodou nutnost kultivace a udržení skupin bakterií, které jsou citlivé na podmínky prostředí. Systémy OLAND (Oxygen Limited Aerobic Nitrification-Denitrification) a CANON (Completely Autotrophic Nitrogen Removal Over Nitrite) jsou pak modifikacemi procesu SHARON-ANAMMOX, při kterém probíhá částečná nitrifikace a následná deamonifikace v jednom reaktoru, obvykle biofilmovém, či s granulovanou biomasou. AOB na povrchu biofilmu nebo granule, který se nachází v aerobním prostředí s limitovanou koncentrací kyslíku, oxidují N-amon na NO_2^- . Uvnitř nárostu bakterií, kde jsou podmínky anoxické, pak dochází k deamonifikaci (Henze et al., 2008).

3.3.3 Faktory ovlivňující průběh nitrifikace kalové vody

Proces úplné i zkrácené nitrifikace je ovlivňován řadou faktorů, z nichž k nejdůležitějším patří hodnota pH čištěné vody, koncentrace rozpuštěného O_2 , zastoupení a koncentrace různých forem dusíku, doba zdržení aktivovaného kalu a teplota. 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, limitní hodnoty pH, afinitu k rozpuštěnému O_2 , různou citlivost k toxickým formám dusíku (NH_3 , HNO_2) a rozdílnou generační dobu, respektive rychlost nárůstu biomasy. Na základě těchto odlišností je možné docílit hromadění nitrifikačních organismů a potlačení růstu a činnosti bakterií nitrifikačních.

3.3.3.1 Vliv teploty na průběh nitrifikace

Teplota biologické soustavy a jejího okolí má vždy významný vliv na průběh a rychlost biochemických dějů v ní probíhajících. Organismy využívané při čištění OV v hlavní lince čištění mají teplotní optimum v oblasti psychrofilní až mezofilní, anaerobní rozkladači pak mezofilní až termofilní. Pro nitrifikační organismy leží optimální teplota v rozmezí 30-35 °C, přičemž při poklesu o 10 °C se nitrifikační rychlost snižuje přibližně o polovinu (Chudoba et al. 1991). Z technologického hlediska však může být problémem zvláště v zimních měsících udržet ideální provozní teplotu, nicméně nitrifikace probíhá i při teplotách kolem 10 °C. Nitrifikační rychlost je však výrazně nižší. Švehla et al. (2008) uvádí, že při poklesu teploty z hodnot okolo 25 °C na 10 °C se rychlost konverze N-amon snížila z hodnoty 1,6 kg N-amon/($\text{m}^3 \cdot \text{den}$) na 0,25 kg N-amon/($\text{m}^3 \cdot \text{den}$), tedy přibližně šestkrát. To by však v praxi znamenalo pouze nutnost konstrukce reaktorů s ekvivalentním násobkem objemu.

Vzájemně mírně odlišná teplotní optima mají také AOB a NOB. Zdá se, že teplota vyšší než 20 °C urychluje růst AOB, při nižší teplotě pak naopak NOB (Hao et al., 2002). Vyšší teplota v reaktoru by proto za určitých okolností mohla vést k pozitivní selekci AOB a následnému hromadění dusitanů, čehož využívá i proces SHARON (viz kap. 3.3.2.1). Nižší aktivita NOB při vyšších teplotách v reaktoru může však být způsobena také vyšší koncentrací volného NH₃, které inhibuje činnost NOB dříve než AOB (Anthonisen a kol. Abeling a Seyfried, 1992). Naopak Randall et Buth, (1984) či Chudoba et al., (1991) uvádí, že k akumulaci dusitanů vede spíše nižší teplota. Švehla et al. (2008) vliv teploty na akumulaci dusitanů nepotvrdili.

Teplota je jedním z hlavních faktorů ovlivňujících zejména rychlost nitrifikace. Aplikace různé teploty za účelem kumulace dusitanů je pravděpodobně efektivní jen spolu s dalšími faktory, které působí selekčně na činnost jedné ze skupin nitrifikačních bakterií (hodnota pH, stáří kalu, koncentrace NH₃, koncentrace O₂).

3.3.3.2 Vliv hodnoty pH na průběh nitrifikace

Stejně jako v případě teploty se liší optima u různých organismů i v případě hodnoty pH. Na pH závisí zejména enzymatická aktivita mikroorganismů využívaných na ČOV (Zábranská, 2010, pers. comm.). Optimální rozmezí hodnot pH pro zástupce AOB, rod *Nitrosomonas* leží mezi 7,9-8,2 a pro rod *Nitrobacter* ze skupiny NOB 7,2-7,7 (Chudoba et al.). Pitter (1999) a Ruiz et al., (2003) uvádí, že k inhibici nitrifikace dochází při poklesu pH k rozmezí 6,0-6,5.

Lze předpokládat, že pro účel nitrifikace KV s vysokou koncentrací N-amon, nejsou bakterie selektovány, či jejich činnost inhibována vlivem samotné hodnoty pH, tedy koncentrací H⁺ a OH⁻ iontů, ale spíše koncentrací nedisociovaných, toxických sloučenin dusíku, která je proměnlivá v závislosti právě na pH (viz kap. 3.1.2.1).

Vyšší pH v reaktoru silně zatíženým N-amon má za následek vyšší koncentraci volného NH₃. To vede k inhibici činnosti nitrifikačních bakterií, zejména NOB, které jsou schopny tolerovat koncentraci NH₃ o jeden až dva řády nižší než AOB. Vyšší pH mezi 7,5 -8,5 proto působí hromadění AOB a tím i dusitanů. Vzhledem k tomu, že první fáze nitrifikace uvolňuje do prostředí ionty H⁺, je hodnota pH v reaktoru snižována a pro udržení alkalického pH, které by zvýhodňovalo, ať už přímo či nepřímo, činnost AOB je nutno jeho hodnotu regulovat.

Při pH pod neutrální hodnotou v případě vyšší koncentrace dusitanů v reaktoru se objevuje nedisociovaná toxická 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 (Anthonisen et al., 1976).

3.3.3.3 Vliv stáří kalu a objemového zatížení na průběh nitrifikace

Stáří kalu je vlastně střední doba zdržení biomasy vznikající v reaktoru, objemové zatížení pak hmotnostní množství znečištění na jednotku objemu a času (viz kap. 4.4). Pro účinnost čištění OV je stáří kalu i objemové zatížení zásadní. Pro nitrifikační organismy v hlavní lince čištění se udává optimální stáří kalu 10 - 12 dní (Růžičková, I., 2010, pers. comm.). Maximální objemové zatížení systému při zachování vysoké účinnosti je tedy možné při udržování odpovídajícího stáří kalu. Pokud je doba zdržení nižší, než je generační doba organismů, dochází k jejich vyplavování ze systému a účinnost klesá.

Při odstraňování dusíku z KV je možné využít rozdílné generační doby AOB a NOB. NOB rostou pomaleji, proto nižší stáří kalu může vést k jejich vyplavení a následnému hromadění dusitanů v systému (Chudoba et al., 1991).

Uvádí se, že v těchto případech je vhodné za účelem akumulace dusitanů stáří kalu udržovat na hodnotách do dvou dnů (Galí et al., 2006). Z pokusu Fux et al. (2002) vyplývá, že při stáří kalu nižším než 1,2 dne při zachování objemového zatížení docházelo ke snižování účinnosti, což pravděpodobně znamená, že byly vyplavovány i rychleji rostoucí AOB.

Při vysokém objemovém zatížení nitrifikačního reaktoru dusíkem by mohla být důvodem akumulace dusitanů také prostá limitovaná aktivita nitratačních organismů, které „nestíhají“ zpracovat dusitany vznikající při činnosti nitrifikačních organismů schopných intenzivnější činnosti (Švehla, 2004).

3.3.3.4 Vliv koncentrace rozpuštěného O_2 na průběh nitrifikace

Koncentrace kyslíku v reaktoru při nitrifikaci je stěžejní parametr. Vzhledem k tomu, že při nitrifikaci dochází k oxidaci N-amon, musí probíhat v aerobních podmínkách. Jak již bylo uvedeno, nitrifikace je proces náročný na spotřebu kyslíku. Koncentrace kyslíku v reaktoru ovlivňuje zejména účinnost nitrifikace a aktivitu AOB a NOB. Při udržování hladiny rozpuštěného O_2 v reaktoru vyšší než 1,5 mg/l dochází k úplné nitrifikaci na dusičnany (Bae et al., 2002). Při poklesu koncentrace O_2 pod 0,5 mg/l zaznamenali Ruiz et al. (2003) pokles účinnosti odstraňování N-amon z KV. Měření Hanaki et al. (1990) naproti tomu

nezaznamenalo při shodné koncentraci O_2 žádný vliv na účinnost oxidace N-amon. Pracovali však s řádově nižším objemovým zatížením.

Hladina rozpuštěného kyslíku může mít zásadní vliv na aktivitu nitrifikačních bakterií a tedy na výsledné oxidované formy dusíku. NOB mají nižší afinitu vůči rozpuštěnému kyslíku než AOB (Guisasola et al., 2005). Jednou z možností, jak dosáhnout kumulace dusitanů, je proto omezení dostupnosti rozpuštěného O_2 snížením jeho koncentrace v reaktoru (Fux et al., 2006, Pollice et al., 2002, Ruiz et al., 2003). Rozpuštěný O_2 je přednostně spotřebováván na oxidaci N-amon, což při nedostatku kyslíku znevýhodňuje NOB (Ruiz et al., 2003). Saturační konstanta koncentrace rozpuštěného O_2 podle Mondova modelu pro AOB činí 0,3 mg/l, pro NOB pak 1,1 mg/l (Wiesmann, 1994), tzn. pro selekci AOB je vhodné zvolit koncentraci, která leží mezi těmito dvěma hodnotami. (Ruiz et al., 2003) uvádí, že koncentrace O_2 0,7 mg/l byla nejvýhodnější z hlediska akumulace dusitanů a zároveň neomezovala účinnost nitrifikačního reaktoru se vstupní kalovou vodou.

4 Metodika

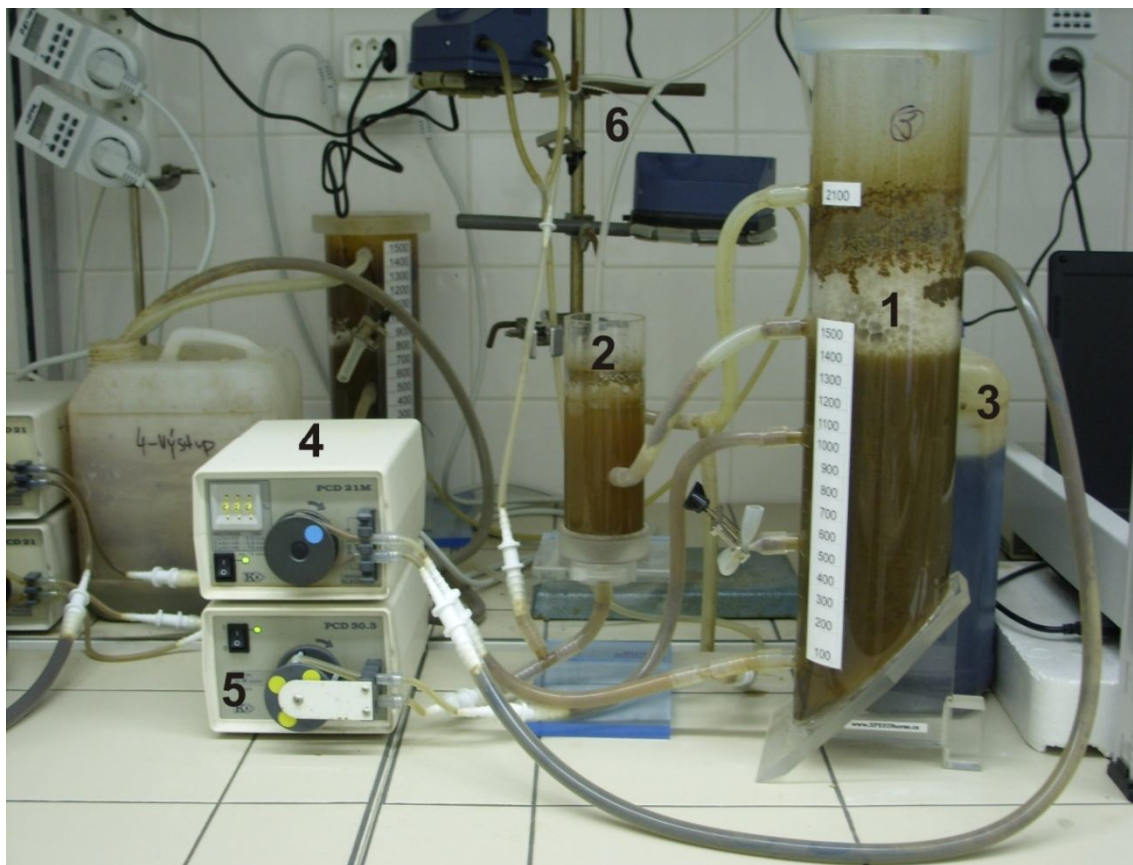
V této části práce bude popsán způsob zapojení modelových systémů reaktoru, jeho provoz a analytické metody, kterými byly zjišťovány z hlediska záměru práce klíčové parametry použité KV v průběhu procesu nitrifikace.

4.1 Modelové systémy

V laboratoři KAVR FAPPZ ČZU probíhá dlouhodobý výzkum biologických metod odstraňování N-amon z kalové vody a jiných odpadních vod s podobným složením, který je realizován na modelových systémech simulujících funkci nitrifikačních reaktorů při zpracování kalové vody. Systémy jsou tvořeny reaktory (nádoba z plexiskla) s pracovním objemem 1 až 2 litry a způsob provozu je pro jednotlivé modely upraven v závislosti na sledovaných faktorech. Do reaktorů je soustavou silikonových hadic přiváděna kalová voda dovážená z ÚČOV Praha. Transport tekutin zajišťují peristaltická čerpadla s nastavitelným režimem průtoku. V reaktorech je studován vliv výše uvedených parametrů na vzájemný poměr oxidovaných forem dusíku a na rychlost odstraňování N-amon, tedy na výkonnost reaktoru.

Pro účely této práce byly provozovány dva modely. Základem pro hodnocení vlivu O_2 na průběh nitrifikace byl model pracovně označený M1 a model s podobnými parametry provozu nazvaný M2, který byl v závěru práce použit pro porovnání s M1. Způsob zapojení a provozu modelů odpovídal reaktoru s kontinuálním průtokem na principu směšovací aktivace s dosazovací nádrží a zpětnou recirkulací aktivovaného kalu (ilustrační foto na Obr. 3). Stáří aktivovaného kalu nebylo záměrně limitováno, tzn. kal, který se dostává do dosazovací nádrže, se zde usazoval a byl kontinuálně odčerpáván zpět do aktivační nádrže. Ke ztrátám aktivovaného kalu pak docházelo pouze formou úniku neusazené biomasy do odtoku. Do reaktorů byla pomocí jiného peristaltického čerpadla s nastavitelným výkonem neustále přiváděna kalová voda, jejíž parametry jsou uvedeny v Tab. 2. Modely byly provozovány při laboratorní teplotě, která odpovídala rozmezí 22-25 °C, s průměrnou hodnotou 24 °C.

Vzorky pro rozbory byly odebírány z dosazovací nádrže a koncentrace jednotlivých forem dusíku byla po oddělení nerozpuštěné frakce s použitím odstředivky, příslušném ředění demineralizovanou vodou a přidání analytických činidel zjišťována spektrometrickou analýzou (viz kap. 4.2).

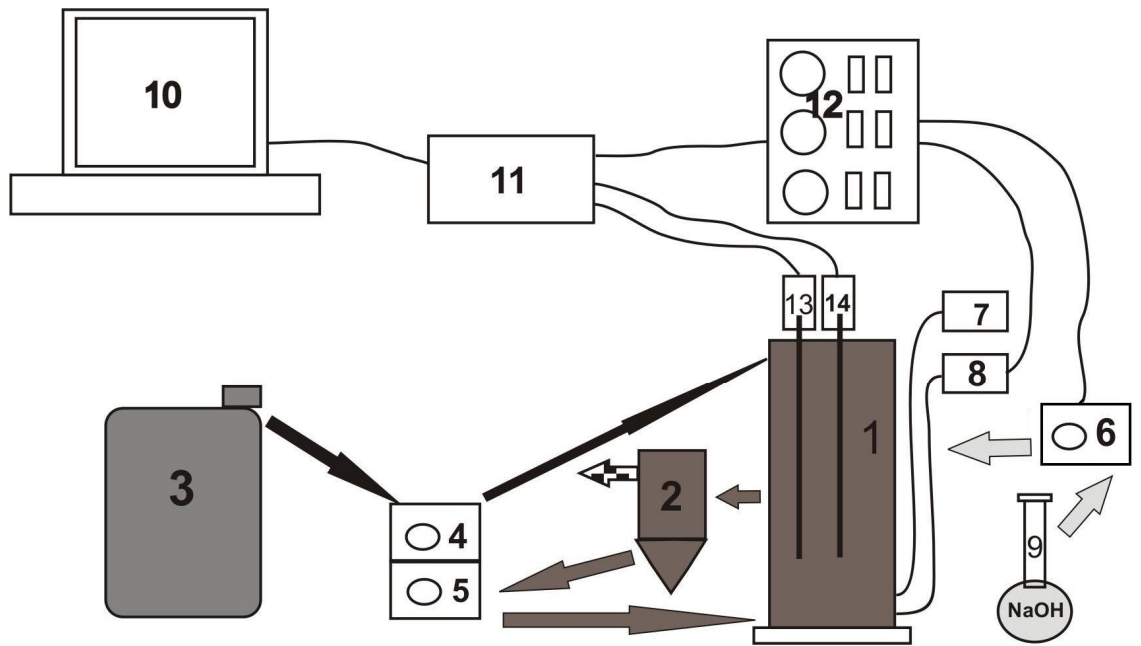


Obr. 3 – vizuální podoba modelového systému

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

4.1.1 Provoz systému s regulací pH (M1)

1. září 2009 byl spuštěn modelový systém M1 s pracovním objemem 1,5 l. Reaktor byl zaočkován 500 ml kultivačního média s funkční polykulturou mikroorganismů z jiného dříve provozovaného reaktoru, který vykazoval stabilní účinnost v kompletní nitrifikaci kalové vody na dusičnany. Objem reaktoru byl doplněn vodovodní vodou a připojen na měřicí a regulační systém Magic XBC, který umožňoval přesnou a okamžitou regulaci hodnoty pH a koncentrace O₂. Měřicí hlavice snímací sondy byla připojena na interface vybavený spínači se zásuvkami a propojený s počítačem. Zjištěné hodnoty byly kontinuálně zaznamenávány a při dosažení nastaveného limitu počítačem ovládaný spínač sepnutím umožnil nebo naopak vypnutím přerušil přívod energie do externích zařízení, jimiž byly v tomto případě aerátor a peristaltické čerpadlo dávkující NaOH (viz Obr. 4).



kalová voda
 cirkulace aktivovaného kalu
 regulace pH
 odtok

Obr. 4 – schéma zapojení systému Magic XBC a reaktoru M1

1) nitrifikační reaktor, 2) dosazovací nádrž, 3) zásobní nádoba na kalovou vodu, 4) peristaltické čerpadlo kalové vody, 5) peristaltické čerpadlo cirkulace aktivního kalu, 6) peristaltické čerpadlo regulující pH v reaktoru, 7) promíchávání reaktoru aerátorem, 8) aerace, 9) zásobní nádoba NaOH, 10) PC se systémem Magic XBC, 11) hlavice sond a interface, 12) automatické spínače zapojené do el. sítě, 13) pH elektroda, 14) O₂ elektroda

Tímto způsobem bylo možné neustále upravovat koncentraci kyslíku a hodnotu pH v reaktoru na potřebné hodnoty pouze změnou nastavení hystereze přímo na PC. Mísení a částečnou aeraci tekutiny v reaktoru zajišťovalo vzduchovací zařízení, které běželo neustále na snížený výkon, větší část aerace pak druhý motorek zapojený do počítačem ovládaného spínače. Celý osmiměsíční provoz modelu byl rozdělen na čtyři fáze:

1. fáze - zapracování
2. fáze – sledování funkce při nelimitované koncentraci O₂
3. fáze - sledování funkce při limitované koncentraci O₂
4. fáze – sledování funkce při opětném navýšení koncentrace O₂

Hladina rozpuštěného O₂ byla v první i druhé fázi provozu zahájené na konci listopadu nastavena na hodnotu 3 mg/l s hysterezí -1 až +1 mg/l, tzn. při poklesu rozpuštěného O₂ pod 2 mg/l spínač zapojil aeraci a naopak při zvýšení koncentrace O₂ nad 4 mg/l bylo vzduchování přerušeno. pH v reaktoru bylo udržováno dávkováním 10% roztoku

NaOH peristaltickým čerpadlem na hodnotě 7, hystereze -0,05 až +0,05. Spínač ovládal čerpadlo podobně jako v případě aerace.

Ve třetí fázi od konce ledna byla koncentrace O_2 snížena na hodnotu 0,7 mg/l s hysterezí -0,05 až +0,05, ostatní parametry zůstaly zachovány.

Čtvrtá fáze provozu byla zahájena na začátku března přerušáním limitace koncentrace kyslíku. Technické problémy s měřicím kyslíkovým čidlem nedovolovaly přesnou kontrolu a regulaci hodnoty O_2 , jeho hladina zjišťovaná přenosným oximetrem se pohybovala okolo 3-4 mg/l.

Průměrné hodnoty CHSK měřené ve vzorku odebraném z dosazovací nádrže M2 byly $CHSK_{ods.} = 760$ mg/l, $CHSK_{hom.} = 2020$ mg/l. Koncentrace sušiny aktivovaného kalu byla stanovena z rozdílu mezi veškerou sušinou a koncentrací rozpuštěných látek. Průměrné množství nerozpuštěných látek (NL) činilo 2,5 g/l, z čehož byla naprostá většina látek organických ($NL_{org.}$) 2,4 g/l.

4.1.2 Provoz systému bez regulace pH (M2)

Na jaře 2009 převzal řešitel této práce kontrolu nad modelem M2, který byl již dříve postaven za účelem sledování zejména vlivu koncentrace kyslíku na proces nitrifikace a výsledný poměr oxidovaných forem dusíku. Zapojení odpovídá Obr. 4, v tomto případě však bez napojení na PC a automatický měřicí systém. U modelu M2 byla regulována koncentrace rozpuštěného kyslíku v reaktoru pomocí regulace intenzity aerace prováděné akvariijními vzduchovacími motorky. Regulace byla prováděna pomocí škrtek, jimiž se mohla korigovat průchodnost silikonové hadičky vedoucí vzduch do reaktoru, a následně ověřována měřením koncentrace rozpuštěného O_2 . Tímto způsobem bylo možné udržet hladinu kyslíku v určitém rozmezí, a tím docílit relativně stálé koncentrace O_2 v případě, že nedocházelo ke změnám ostatních parametrů procesu (např. změna B_v , hodnoty pH aj.). Ty by v případě změny mohly způsobit jinou intenzitu spotřeby kyslíku, které při stejném nastavení intenzity aerace změní jeho koncentraci v reaktoru. Pro udržení stálé hladiny kyslíku v reaktoru byla proto nutná častá kontrola koncentrace O_2 a případně následná korekce intenzity aerace.

Provoz M2 byl zahájen výrazně dříve než M1. Primární snahou v tomto případě byla simulace takových podmínek, které by mohly vést k vytvoření optimální koncentrace dusitanové a amonné formy dusíku vhodné jako vstupní substrát pro následnou deamonifikaci (viz kap. 3.3.2.1). Pozdější zapojení M7 a jeho připojení na systém Gryf navíc bylo přímo navrženo pro sledování vlivu koncentrace kyslíku na nitrifikaci a umožňovalo lépe a přesněji

měřit a hodnotit průběh činnosti reaktoru a následně ji popisovat. I přesto je pro účely této práce možné porovnat průběh provozu obou modelů zejména vzhledem k působení koncentrace O₂ a maximální účinnosti při regulovaném a neregulovaném pH

Nastavení činnosti M2 bylo rozděleno do tří fází, podobně jako v případě M1. Model byl již dlouhou dobu před začátkem měření použitého pro účely této práce zapracován, proto v tomto případě odpovídá 1. fáze u M2 až 2. fázi u M1:

1. fáze – sledování funkce při nelimitované koncentraci O₂
2. fáze - sledování funkce při limitované koncentraci O₂
3. fáze – sledování funkce při opětovném navýšení koncentrace O₂

První fáze provozu začala v červnu 2009, koncentrace kyslíku byla v této době intenzivní aerací udržována na 5-6 mg/l. Druhá fáze začala na konci září snížením hladiny rozpuštěného O₂ na hodnoty pohybující se pod 0,5 mg/l. Ve třetí fázi zahájené v polovině února byla koncentrace O₂ navýšena na hodnotu odpovídající 1. fázi, tedy 5-6 mg/l.

Průměrné hodnoty CHSK měřené ve vzorku odebraném z dosazovací nádrže byly CHSK_{ods.} = 640 mg/l, CHSK_{hom.} = 1670 mg/l. Průměrné množství nerozpuštěných látek (NL) činilo 3,9g/l, z čehož NL_{org.} odpovídalo 2,4 g/l.

4.2 Analytická stanovení

V současné době je v laboratoři provozováno sedm modelů pracujících v různých specifických režimech. Od jara 2009 do jara 2010 byla analytická stanovení sledovaných parametrů prováděna zejména řešitelem a spolupracovnicí Bc. Zuzanou Tomáškovou. Předchozí měření obstarávali Ing. Dagmar Endrlová a Ing. Luděk Fidrhel. U modelů byly měřeny tyto parametry:

- teplota [°C]
- hodnota pH
- koncentrace rozpuštěného O₂ [mg/l]
- koncentrace různých forem dusíku, tedy N-amon, N-NO₃⁻ a N-NO₂⁻ [mg/l]
- hodnoty NL, RL [mg/l]
- CHSK (chemická spotřeba kyslíku) [mg/l]

Laboratoř byla pro tato měření vybavena vším potřebným vybavením:

- spektrofotometr HACH DR/4000
- měřicí systém Magic XBC, měřicí hlavice a elektrody pro zjišťování hodnoty pH a koncentrace O₂, firmy GRYF HB, spol. s.r.o.

- přenosný pH-metr WTW pH 340i
- přenosný oxi-metr WTW oxi 340i
- odstředivka- Hettlich-Rotina 420
- sušárna-BMT typ ECOCELL
- elektrická muflová pec-ELSKLO spol. s.r.o., typ Omron MF5/1100 °C/2,3 kW
- analytické váhy DENVER INSTRUMENT SL-234 a SL-2002
- laboratorní sklo, automatické pipety, potřebné chemikálie a další laboratorní vybavení

Základní měřené hodnoty, tedy hodnota pH, koncentrace O₂, teplota reaktoru a stanovení N-amon ze vstupní kalové vody a všech sledovaných forem dusíku z dosazovací nádrže byly zaznamenávány jednou týdně, další parametry, tzn. hodnota CHSK vzorků z dosazovací nádrže a stanovení sušiny pak obvykle 1x za dva až tři týdny.

4.2.1 Měření hodnoty pH, koncentrace O₂ a teploty

Tyto základní fyzikálně-chemické parametry byly měřeny při každé analýze činnosti jednotlivých modelových systémů. Hodnota pH byla zjišťována přenosným pH-metrem WTW pH 340i následujícím způsobem. Elektroda pH metru byla vyjmuta z ochranného pouzdra s roztokem KCL (3 M/l) a ponořena přímo do měřené kapaliny. Po ustálení (cca 30-60 s) byla hodnota pH odečtena a zaznamenána. Podobně byla zjišťována i koncentrace O₂ přenosným oxi-metrem WTW oxi 340i. Doba ustálení zde byla poněkud delší (více než 60 s). Tímto zařízením byla současně měřena i teplota v kapalině.

4.2.2 Stanovení koncentrace sloučenin dusíku

Pro účely stanovení koncentrace různých forem dusíku byly ještě před aplikací specifických analytických metod odebrány vzorky (v případě M1 a M7 z dosazovacích nádrží) a následně odstředěny na odstředivce Hettlich-Rotina 420 po dobu 12 min při 9500 ot./min. Tím bylo dosaženo oddělení a usazení nerozpuštěné frakce od vzorku, který poté obsahoval jen rozpuštěné látky. Teprve poté byl vzorek připraven na spektrometrickou analýzu.

4.2.2.1 Stanovení N-amon

Koncentrace amoniakálního dusíku byla stanovována jak pro vstupní hodnotu (vstup) surové kalové vody, tak pro výstupní hodnotu (výstup) po průchodu reaktorem a měřena na spektrofotometru HACH DR/4000 prostřednictvím absorbance při vlnové délce $\lambda = 655$ nm. Použitá analytická metoda je založena na reakci amoniaku, chlornanu a salicylanu (Horáková et al., 2003).

Vzhledem k vysokým koncentracím N-amon v KV je odstředěný vzorek nejprve ve třech, respektive čtyřech krocích zředěn demineralizovanou vodou do poměru 1:1000 v případě výstupu a do poměru 1:5000 pro vstup. Ze zředěného vzorku v baňce o objemu 50 ml je pipetou odebráno 10 ml a následně je ke zbylým 40 ml přidáno indikační činidlo tvořené 4 ml vybarvovacího činidla a 4 ml roztoku dichlorisokyanatanu sodného. Poté je baňka protřepána a doplněna demineralizovanou vodou po rysku. Minimální doba nutná k vybarvení vzorku je 60 min. Barva v závislosti na koncentraci N-amon přechází od žlutozelené až po tmavě zelenou. Absorbance se následně měří v kyvetách optické dráhy 1 cm, nulovým vzorkem je demineralizovaná voda. Rozsah možného měření je 0,1- 1,5 mg/l N-amon.

4.2.2.2 Stanovení N-NO₂⁻

Dusitanový dusík byl stanovován spektrofotometricky na základě absorbance při vlnové délce $\lambda = 540$ nm po zabarvení indikátorem tvořeným směsí kyseliny sulfanilové a N-(1-naftyl) – ethylendiamindihydrochloridem (Horáková et al., 2003). Postup ředění je podobný jako v případě N-amon, ke 40 ml zředěného vzorku je přidán 1 ml indikátoru, protřepán v baňce a dolit demineralizovanou vodou. Minimální doba nutná k vybarvení vzorku je 20 min. Zbarvení je v závislosti na koncentraci mírně narůžovělé až sytě růžové. Vzorek je měřen v kyvetě optické dráhy jednoho palce, nulovým vzorkem je demineralizovaná voda. Rozsah měření 0,025 – 0,15 mg/l N-NO₂⁻, tzn. v případě koncentrace v primárním vzorku v řádu stovek mg odpovídalo následné ředění 1:10 000.

4.2.2.3 Stanovení N-NO₃⁻

Dusičnanový dusík byl stanovován spektrometricky absorbcí při $\lambda = 410$ nm v kulaté vialce o průměru 16 mm. Analytická metoda vychází z návodu firmy HACH. Rozsah měření 0-35 mg/l. K 10 ml vzorku v odpovídajícím ředění, obvykle 1:10 až 1:100 bylo přidáno 0,4 g močoviny pro zamezení zkreslení výsledku působením vysoké koncentrace

dusitanů. Po rozpuštění močoviny bylo 1 ml vzorku odpipetováno do zkumavky s reakčním roztokem firmy HACH. Zkumavka byla následně promíchána a použita jako nulová hodnota pro zjištění absorbance. Potom byl do zkumavky přidán další reaktant ve formě prášku a obsah promíchán způsobem hlava-pata. Po uplynutí 5 min byla změřena absorbance vzorku, jehož barva bývá v závislosti na koncentraci dusičnanů čirá až sytě žlutá.

4.2.3 Stanovení CHSK

Hodnota CHSK byla stanovována spektrofotometricky modifikovanou dichromanovou semimikrometodou. U vzorku byla měřena absorbance při $\lambda = 600$ nm. Byly sledovány hodnoty CHSK odstředěného vzorku (CHSK_{ods.}) a homogenizovaného vzorku (CHSK_{hom.}) (Horáková et. al., 2003). Postup stanovení CHSK uvádějí Horáková et al. (2003) – do kulaté vialky 16 mm bylo odpipetováno 2,5 ml vzorku. Ředění vzorku se pohybovalo mezi poměry 1:2 až 1:10 pro CHSK_{hom} a 1:5 až 1:20 pro CHSK_{ods.} Poté bylo ke vzorku pístovými dávkovači přidáno 1,5 ml oxidačního roztoku (směs K₂Cr₂O₇, H₂SO₄ a HgSO₄) a 3,5 ml katalyzátorového roztoku (směs H₂SO₄AgSO₄). Směs byla následně promíchána způsobem hlava – pata. Následně byl vzorek mineralizován 120 min při 150°C. Po ochlazení byl vzorek znovu promíchán a poté vložen do spektrofotometru. Nulová hodnota absorbance byla dána demineralizovanou vodou. Barva vzorku přecházela v závislosti na hodnotě CHSK od světle žlutohnědé až po zelenou. Rozmezí měření byl 50 – 800 mg/l. U naměřené hodnoty CHSK_n byla výpočtem kompenzována chyba stanovení způsobená oxidací dusitanů obsažených ve vzorku. Pro eliminaci interference dusitanů byla výsledná hodnota CHSK počítána podle následujícího vzorce (rovnice 7):

$$(7) \text{ CHSK [mg/l]} = \text{CHSK}_n - (1,1422 \cdot \text{N} - \text{NO}_2^- \text{ [mg/l]})$$

4.2.4 Stanovení sušiny

Pro stanovení koncentrace aktivovaného kalu či KV byly ve vzorcích sledovány koncentrace veškerých látek (VL), rozpuštěných látek (RL), nerozpuštěných látek (NL) a následně byl zjišťován poměr organických a anorganických látek v uvedených kategoriích. Celé stanovení probíhalo následujícím způsobem:

Do předem zvažované hliníkové misky bylo odpipetováno přesné množství homogenizovaného vzorku v případě VL, odstředěného (12 min, 9500 ot./min) pro RL. Vzorek se odpařil do sucha na vodní lázni a poté se dosoušel při 105 °C po dobu 2 hodin. Poté byla zjištěna jeho hmotnost na analytických vahách firmy Denver Instrument SL-234 při

vážení v gramech s přesností na čtyři desetinná místa. Obsah VL, respektive RL byl dán rozdílem hmotností původní prázdně hliníkové misky a misky obsahující sušinu vzorku. Obsah celkových NL byl vypočten rozdílem VL a RL.

Stanovení organických látek se poté provádělo metodou ztráty žiháním, kdy je předem zvážený vzorek vystaven vysoké teplotě a veškeré organické látky v něm obsažené jsou oxidovány a převedeny do plynné formy. Pro účely tohoto měření bylo použito muflové pece, kde byl vzorek po dobu 1 hodiny vystaven teplotě 550 °C. Z rozdílu hmotností původně homogenizovaného vzorku před a po provedení ztráty žiháním je vypočtena koncentrace veškerých organických látek (VL org.), v případě odstředěného vzorku pak koncentraci rozpuštěných organických látek (RL org.). Rozdíl ztrát žiháním homogenizovaného a odstředěného vzorku odpovídá koncentraci nerozpuštěných organických látek (NL org.).

Zbytek po žihání odpovídá koncentraci anorganických látek. Zbytek po žihání odstředěného vzorku odpovídá koncentraci rozpuštěných anorganických solí (RAS) (Horáková et al., 2003).

4.2.5 Stanovení parametrů kalové vody

KV byla periodicky přivážena v kanystrech z ÚČOV Praha cca jednou měsíčně. Poté byl proveden její rozbor, přičemž byla zjišťováno pH, koncentrace N-amon, celkový dusík ($N_{\text{celk.}}$), celkový fosfor ($P_{\text{celk.}}$), $KNK_{4,5}$, $KNK_{6,5}$, CHSK a sušina. pH, N-amon, sušina a CHSK byly měřeny způsobem popsáním výše, analýza ostatních parametrů byla prováděna následujícím způsobem.

4.2.5.1 Stanovení celkového dusíku

Celkový dusík byl stanovován spektrofotometricky při vlnové délce $\lambda = 410$ nmv kulatých vialkách podle návodu firmy. Obvyklé ředění vzorku odpovídalo poměru 1:100 K průběhu stanovování byly používány dvě zkumavky, z nichž jedna obsahovala vzorek a druhá demineralizovanou vodu. Prvním krokem je vsypání práškového reagentu „Total Nitrogen Persulfate“ do každé ze zkumavek. Do jedné z nich bylo odpipetováno 2ml vzorku a do druhé 2 ml demineralizované vody pro slepé stanovení. Takto připravené zkumavky byly promíchány a na 30 minut mineralizovány při teplotě 105 °C. Do ochlazených zkumavek byl následně vsypán „Reagent A“ a po 3 minutách „Reagent B“. Po každé aplikaci reagentu byly zkumavky promíchávány. Po uplynutí 2 minut od posledního kroku bylo ze obou zkumavek odpipetováno 2 ml reálného i slepého vzorku do zkumavek s roztokem „Reagent C“ a opět

promícháno. Po 5 minutách byla měřena absorbance oproti nulové hodnotě slepého vzorku. Intenzita žluté barvy signalizovala koncentraci celkového dusíku. Rozmezí měření je 0 – 25 mg/l.

4.2.5.2 Stanovení celkového fosforu

Stanovení celkového fosforu se provádělo spektrofotometricky při vlnové délce $\lambda = 890$ nm v kulatých vialkách podle návodu firmy HACH. Do předpřipravených zkumavek firmy HACH bylo odpipetováno 5 ml vzorku. Obvyklé nutné ředění odpovídalo poměru 1:100. Poté byl přisypán reagent „Potassium Persulfate“ a zkumavka byla promíchána. Vzorek ve zkumavce byl následně mineralizován při 150 °C po 30 min. Po nutném ochlazení byly ke vzorku pipetou odměřeny 2 ml reagentu „Sodium Hydroxide“. Po tomto kroku byl vzorek použit jako nulová hodnota. Posledním krokem bylo vsypání práškového reagentu „PhosVer 3“. Po uplynutí 2 minut byla měřena absorbance vzorku. Modré zbarvení signalizovalo koncentraci celkového fosforu. Rozmezí měření je 0 – 35 mg/l PO_4^{3-} .

4.2.5.3 Stanovení kyselinové neutralizační kapacity (KNK)

KNK (v mmol/l) udává množství jednosytné silné kyseliny (v tomto případě 0,1M HCl) potřebné k dosažení určité hodnoty pH sledované vody. Standardně udávanou hodnotou pro přírodní i odpadní vodu je $\text{KNK}_{4,5}$, tzn. množství jednosytné kyseliny, která je spotřebována k poklesu pH ve zkoumaném vzorku na hodnotu 4,5. V praxi se jedná o vyčerpání pufrční kapacity zkoumaného vzorku, která je dána především uhličitanovou rovnováhou. Hodnota KNK byla stanovována titračně. Do 100 ml vzorku (10 ml kalové vody a 90 ml demi vody) byly přidány 3 kapky indikátorového roztoku methylové oranže a vzorek byl následně titrován do cibulové barvy (Horáková et al., 2003). Pro účely tohoto měření byla stanovována nejen $\text{KNK}_{4,5}$, ale i $\text{KNK}_{6,5}$, která lépe vystihuje pufrční kapacitu KV při nitrifikaci, kdy se mezní hodnota pH pohybuje často právě kolem 6,5.

4.3 Vlastnosti použité kalové vody

Vlastnosti kalové vody jsou z velké části závislé na způsobu provozování anaerobní stabilizace kalu na ÚČOV Praha. Jednotlivé parametry kalové vody, jejich rozsah a průměrné hodnoty za období jaro 2009 – jaro 2010 jsou uvedeny v tabulce č. 2.

Tab. 2 – fyzikálně-chemické parametry KV

pH	N _{celk} (mg/l)	P _{celk.} (mg/l)	N-amon (mg/l)	KNK _{4,5} (mmol/l)	KNK _{6,5} (mmol/l)	CHSK _{ods.} (mg/l)	CHSK _{hom.} (mg/l)
8,4	1100	40	1300	102	55	1470	2430
VL (g/l)	RL (g/l)	NL (g/l)	VLorg. (g/l)	RLorg. (g/l)	NLorg. (g/l)	VLanorg. (g/l)	RAS (g/l)
3,24	2,01	1,23	2,24	1,18	1,22	1,04	0,95

4.4 Použité výpočty technologických parametrů

Při popisu jednotlivých parametrů provozu modelových systémů byly použity výpočty pro zjištění hodnoty objemového zatížení dusíkem, hydraulické doby zdržení, účinnosti odstraňování N-amon a objemová rychlost odstraňování dusíkatého znečištění:

Hydraulická doba zdržení kalové vody (Θ) je uváděna ve dnech (nebo hodinách), A definována poměrem objemu nádrže (reaktoru) V k přítoku kalové vody Q_1 :

$$\Theta = V / Q_1$$

Objemové zatížení (B_V) je definováno jako hmotnostní množství znečišťujících látek přivedené do m^3 nádrže za den. Počítá se podle vzorce:

$$B_{V-N-amon} = Q_1 \cdot \rho_1 / V = \rho_1 / \Theta; [kg/m^3 \cdot den],$$

kde ρ_1 je koncentrace znečišťujících látek v kalové vodě vyjádřená nejčastěji hodnotou N-amon a Q_1 – přítok kalové vody (m^3 /den)

Objemová rychlost odstraňování znečištění (r_v) je definována jako hmotnostní množství znečišťujících látek odstraněné v m^3 aktivační nádrže za den, popř. za hodinu. Počítá se podle vzorce:

$$r_v = (\rho_1 - \rho_2) / \Theta; [kg/m^3 * den],$$

kde ρ_1 má stejný význam jako v předchozím případě, ρ_2 je odtoková koncentrace

Účinnost převedení N-amon na oxidované formy (účinnost odstraňování N-amon) je uváděna v procentech (%) a definována jako součet koncentrací $N-NO_2^-$ a $N-NO_3^-$ poměrem k sumě výstupních hodnot koncentrací všech forem dusíku

$$E (N-NO_2- a N-NO_3-) = [(N-NO_2^- + N-NO_3^-) / \Sigma N] * 100$$

Účinnost převedení N-amon na jednu z oxidovaných forem je uváděna v procentech (%) a definována jako podíl koncentrace $N-NO_2^-$, respektive $N-NO_3^-$ k sumě výstupních koncentrací N

$$E N-NO_2 (N-NO_3^-) = (N-NO_2^- (N-NO_3^-) / \Sigma N) * 100$$

5 Výsledky a diskuze

V následujícím textu bude podrobně popsán průběh provozu obou modelů a výsledky měření. Následuje posouzení vlivu koncentrace rozpuštěného kyslíku na průběh nitrifikace, její účinnosti a zastoupení oxidovaných forem ve vyčištěné KV. Oba modely budou následně porovnány a v závěru bude vyhodnocena závislost a propojení sledovaných ukazatelů s kontrolovaným parametrem – koncentrací rozpuštěného kyslíku.

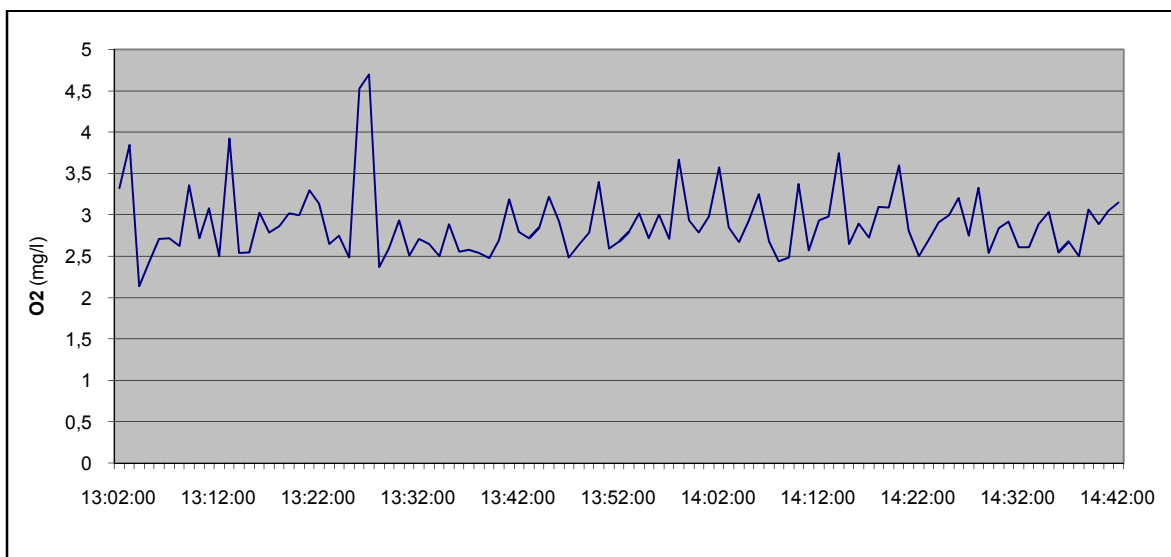
5.1 Výsledky provozu modelu s regulací pH (M1)

V následujícím textu budou popsány výsledky měření provozu M1 doplněné grafy.

5.1.1 Provoz bez limitace O₂

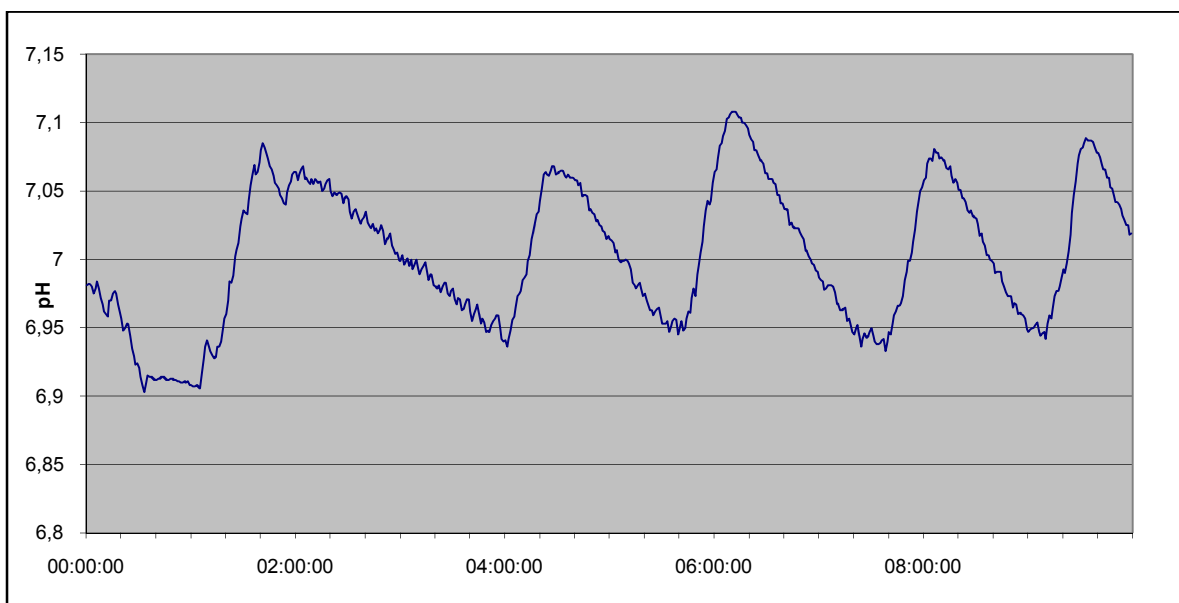
Pro první fázi provozu, tedy pozvolné zapracování reaktoru, bylo zvoleno nízké zatížení odpovídající cca 0,15 kg N-amon/(m³*d). Po necelém měsíci byla zátěž zdvojnásobena a v průběhu října postupně navýšena na 0,5 kg N-amon/(m³*d). Během listopadu se zatížení reaktoru dále zvyšovalo na cílovou hodnotu pohybující se kolem 1,5 kg N-amon/(m³*d). Cílové zatížení bylo zvoleno podle měření Švehla et Jeníček (2004), kteří u podobně provozovaného reaktoru zjistili nejvyšší hodnoty objemového zatížení, jež zároveň nesnižovaly účinnost oxidace N-amon, na cca 1,6 kg/(m³*den). Druhá fáze stabilního provozu beze změn nastavených parametrů pak probíhala další dva měsíce. Účinnost nitrifikace se během obou provozních fází pohybovala mezi 95 % až 99,8 % s výjimkou prvních cca dvou týdnů po zapracování reaktoru. Rychlost odstraňování N-amon při nejvyšším zatížení odpovídala 1,4 až 1,5 kg N-amon/(m³*d).

Hladina O₂ byla dlouhodobě udržována na průměrné hodnotě 2,85 mg/l, která byla výsledkem původního nastavení hystereze (viz kap. 4.1.1). 90 % kontinuálně zaznamenávaných hodnot leželo v intervalu 1,9 – 3,8 mg/l (viz Obr. 5).



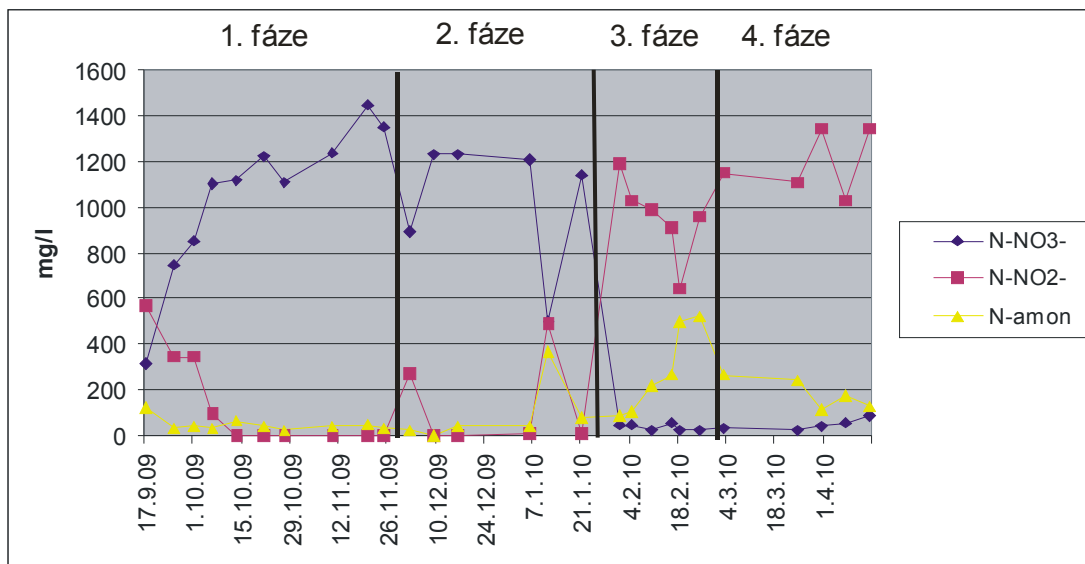
Obr. 5 – kolísání koncentrace O_2 v reaktoru vlivem činnosti nitrifikačních bakterií (časová osa grafu zobrazuje krátký interval vyjmutý z dlouhodobých měření).

Aktivitu nitrifikačních organismů je možné nepřímou pozorovat jak z průběhu křivky koncentrace kyslíku (Obr. 5), tak i z kolísání pH (Obr. 6). U prvního grafu je zřejmé, jak rychle po spuštění aerace a navýšení koncentrace O_2 docházelo k jejímu následnému poklesu v důsledku intenzivní činnosti nitrifikačních organismů. Podobný průběh má i křivka hodnoty pH, kde po jeho navýšení způsobeném dodáním zásaditého činidla následoval postupný pokles daný uvolňováním H^+ iontů při nitrifickaci. Tvar křivky pH a četnost poklesů pak souvisí zejména s objemovou rychlostí odstraňování N-amon. Koncentrace kyslíku byla v rámci stejného časového intervalu výrazně proměnlivější než pH. Časová osa má v prvním případě cca 100 min, u grafu hodnot pH pak více než 9 hodin.



Obr. 6 – kolísání koncentrace pH v reaktoru

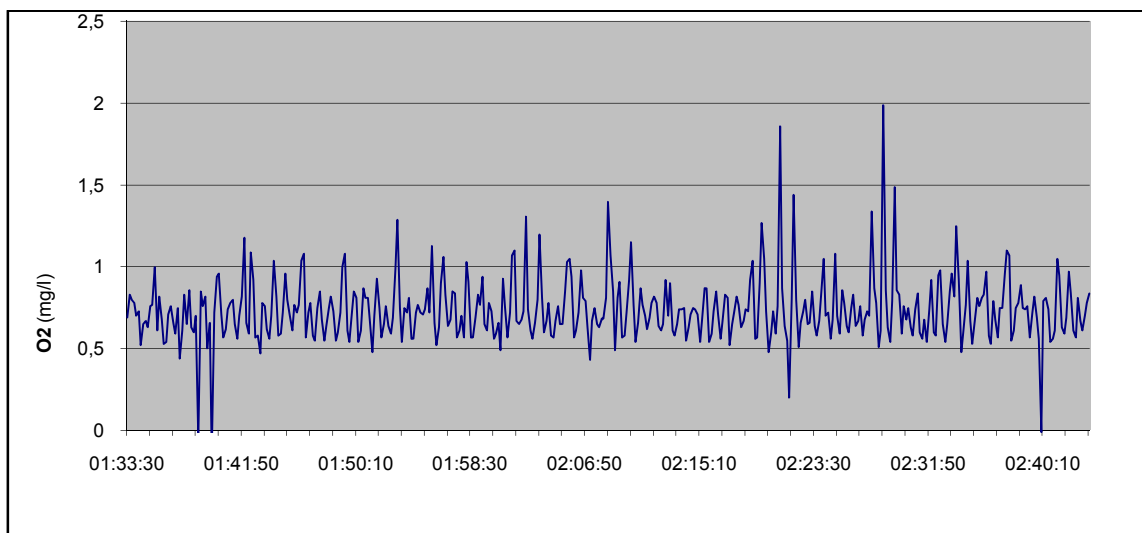
Výsledným produktem nitrifikace byl ve větší části první fáze a v celé druhé fázi provozu při stabilních podmínkách takřka výhradně dusičnanový dusík, dusitanová forma byla zastoupena nejvýše v jednotkách promile. Výjimkou je období na přelomu listopadu a prosince 2009, kdy v důsledku technických problémů krátce poklesla intenzita aerace (viz Obr.7).



Obr. 7 – zastoupení jednotlivých forem dusíku ve vzorcích z dosazovací nádrže

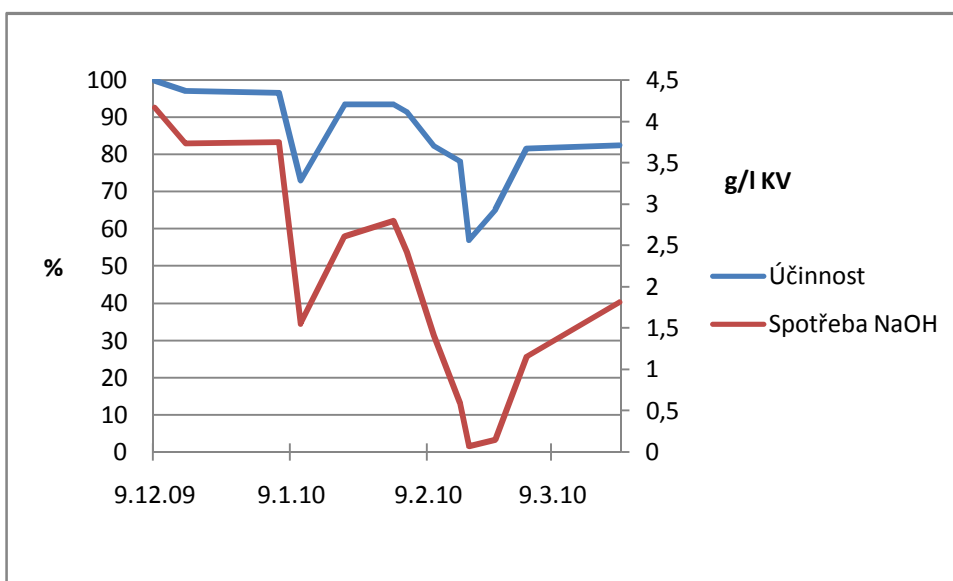
5.1.2 Provoz s limitovanou koncentrací O₂

Na začátku třetí fáze provozu modelu v lednu 2010 byla skokově snížena koncentrace O₂ na hodnotu 0,7 mg/l s hysterezí -0,05 až +0,05 (viz kap 4.1.1). Ačkoli při takto nízké koncentraci je z technického hlediska problematické docílit v reaktoru neměnnou hladinu O₂, podařilo se udržet 90 % naměřených hodnot v intervalu mezi 0,51 a 1,05 mg/l, přičemž průměrná hodnota odpovídala 0,73 mg/l (viz Obr. 8).



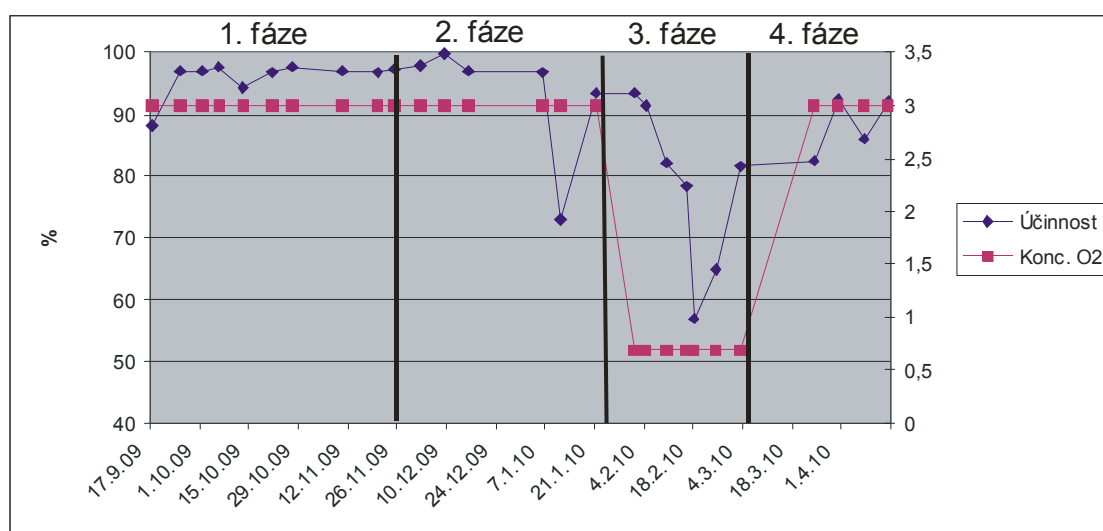
Obr. 8 - Kolísání koncentrace O₂ v reaktoru

Důsledkem snížení hladiny O₂ byl rapidní nárůst koncentrace dusitanů v reaktoru na úkor dusičnanů, jejichž zastoupení kleslo pod 10 %, následně během dalšího týdne pod 5 % a pod touto hranicí se pohybovala po celou dobu třetí fáze měření (viz Obr. 7). Účinnost při stávající zátěži pohybující se okolo 1,5 kg N-amon/(m³*d) začala mírně klesat. V průběhu dvou týdnů se snížila pod 90 % a posledních šest týdnů provozu ve 3. fázi se pohybovala mezi 60 a 80 % (viz Obr. 10). Pokles účinnosti byl úměrný snížení spotřeby NaOH, které kompenzovalo pokles pH způsobený uvolňováním H⁺ iontů při nitrificaci (viz Obr. 9). Při vysoké účinnosti ve druhé fázi měření byla spotřeba NaOH kolem 4 g/l KV, při poklesu na 80% to již byl jen cca 1 g/l KV. V období, kdy se účinnost dostávala k 60 %, byla spotřeba NaOH zanedbatelná, protože 50-60% účinnosti lze dosáhnout v reaktoru i bez regulace pH (viz kap. 5.2).



Obr. 9 - Korelace účinnosti se spotřebou zásaditého činidla uvedenou v g/l KV

Rychlost odstraňování N-amon se v návaznosti na pokles účinnosti také snížila na míru 0,9 až 1,2 kg/(m³*d). Pokles účinnosti oxidace N-amon, ke kterému došlo ve třetí fázi provozu reaktoru, se lišil od zjištění Ruiz et al. (2003), kteří při srovnatelných podmínkách provozu nezaznamenali žádné snížení účinnosti oproti plné nitrifikaci bez limitace O₂. V případě jejich měření byl zaznamenán pokles účinnosti až při koncentraci O₂ pod hodnotou 0,5 mg/l. Z provedených měření je zřejmé, že za výše popsanych provozních podmínek hraniční koncentrace rozpuštěného O₂, která inhibuje činnost NOB, ale je plně dostačující pro AOB a zároveň nesnižuje účinnost oxidace N-amon, bude ležet výše než 0,7 mg/l. Je však také možné, že za daných podmínek není možné regulací hladiny O₂ inhibovat činnost NOB a zároveň udržet míru účinnosti srovnatelnou s úplnou nitrifikací při nelimitované koncentraci O₂.



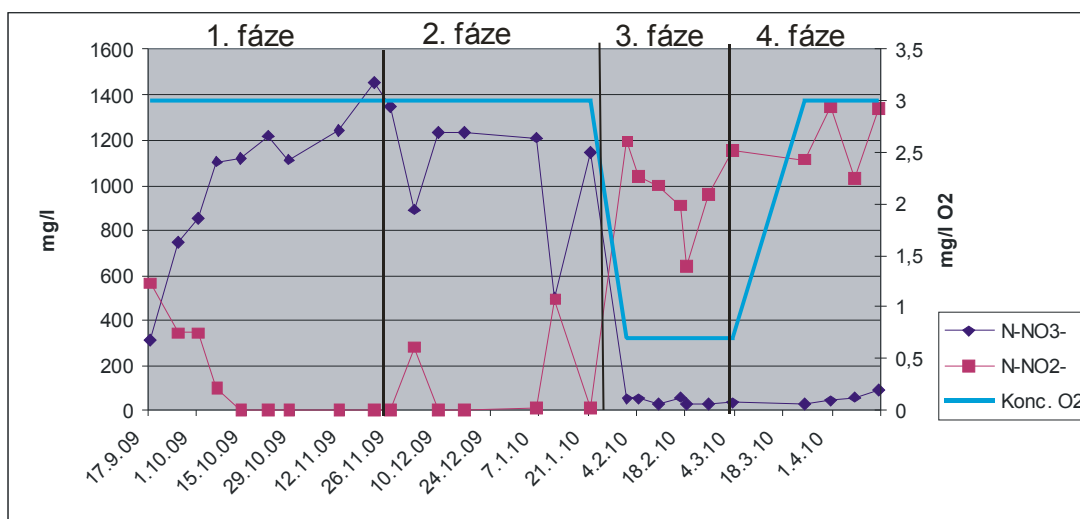
Obr. 10 – závislost účinnosti nitrifikace na objemovém zatížení⁽⁷⁾

5.1.3 Provoz po opětovném navýšení koncentrace O₂

Ve čtvrté fázi po opětovném navýšení koncentrace kyslíku v reaktoru bylo sníženo zatížení reaktoru o cca 30%. Tím bylo dosaženo stabilizace odstraňování N-amon, jehož průběh byl zkomplikován několikadenní nerovnoměrnou aerací způsobenou výpadkem kyslíkového čidla. Výsledkem bylo navýšení účinnosti procesu, která byla v závěru 4. fáze

⁷⁾ Křivka koncentrace kyslíku je v tomto i v následujících případech u M1 uváděna v podobě přednastavených hodnot. Reálné hodnoty neustále periodicky kolísaly v malém intervalu okolo nastavené hladiny (viz Obr. 5 a 8)

vyšší než v závěru 3. fáze, kdy reaktor dlouhodobě stabilně oxidoval N-amon na dusitany při limitovaném přísunu kyslíku. Nelimitovaná koncentrace kyslíku se tedy projevila zvýšením účinnosti nitrifikace. Na druhou stranu zatím ani po více než měsíci provozu při vysoké koncentraci kyslíku nedošlo ke zvýšení produkce NO_3^- , která by zajistila nitrataci na dusičnany. Toto zjištění naznačuje, že dlouhodobé (v tomto případě cca 5 týdnů) působení selekčního tlaku v podobě limitované koncentrace kyslíku ve 3. fázi působí výrazné snížení, až inhibici činnosti NOB, která přetrvává i při následném odstranění selekčního tlaku opětovným navýšením koncentrace O_2 (viz Obr. kyslík). Přitom vzhledem k chemickým ukazatelům (zastoupení NO_3^-) docházelo k nitrataci, i když jen v řádech několika málo procent z celkového množství oxidovaného dusíku, po celou dobu 3. fáze (viz Obr. 11), což znamená, že NOB z reaktoru nemohly zcela vymizet.



Obr. 11 – zastoupení oxidovaných forem v dosazovací nádrži v závislosti na koncentraci kyslíku

Popsání a objasnění tohoto aspektu by mohlo vést k dosažení dlouhodobého hromadění dusitanů při zachování vysoké účinnosti konverze N-amon. Reaktor by mohl být v tomto případě provozován podobným způsobem jako popisovaný M1, tedy aktivační nádrž s kontinuálním přítokem. V průběhu dlouhodobého provozu by se střídala fáze s limitovaným přísunem kyslíku s fází bez limitace. Zjistit, jestli je možné provozovat takto navržený reaktor za účelem dlouhodobého hromadění dusitanů a popsat optimální délku limitované i nelimitované fáze by mohlo být cílem dalšího dlouhodobého měření např. pro diplomovou práci.

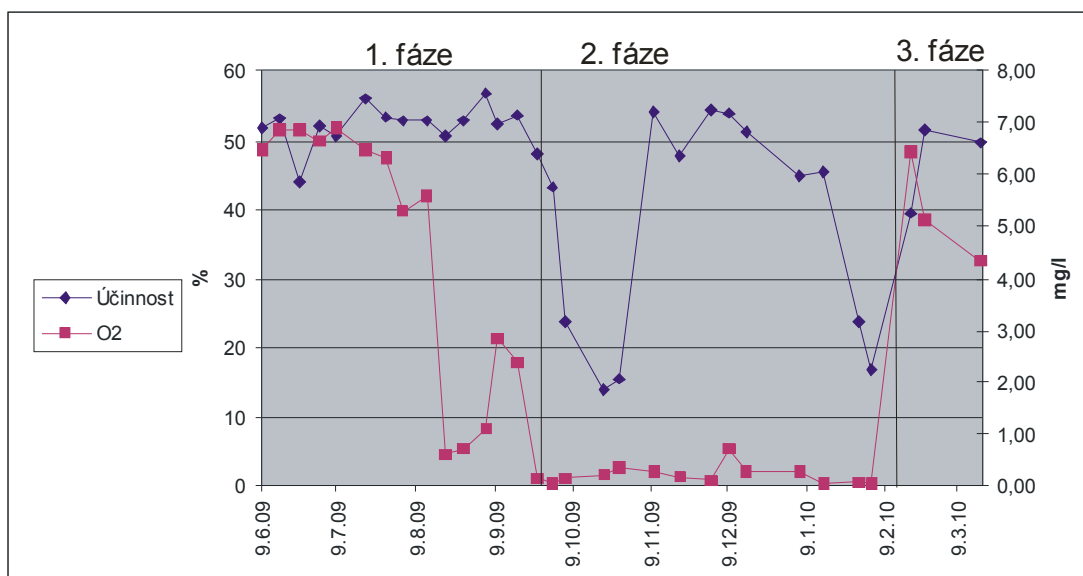
5.2 Výsledky provozu modelu bez regulace pH (M2)

Výsledková část systému M2 je výrazně kratší, než v případě M1, proto následující text nebyl rozdělen do jednotlivých kapitol, ale svou posloupností odpovídá uspořádání diskutovaných výsledků M1.

Průběh provozu M2 byl rozdělen na 3. fáze. V 1. fázi byl reaktor provozován při nižším objemovém zatížení cca 0,25 kg/(m³*den), které bylo postupně navyšováno na 0,78 kg/(m³*den). Koncentrace kyslíku nebyla limitována. Účinnost odstranění N-amon se pohybovala nad 50%.

K významnému poklesu účinnosti na cca 15% došlo vlivem snížení koncentrace kyslíku na začátku 2. fáze měření, tzn. na konci září. Účinnost se postupně začala zvyšovat, přičemž koncentrace O₂ zůstala velmi nízká (obr. 12). Průměr koncentrací kyslíku změřených za toto období činil cca 0,2 mg/l. Tato hodnota by pravděpodobně nebyla dostačující pro uspokojivou aktivitu AOB (Ruiz et al., 2003). Zjištěná průměrná hladina však není směrodatná vzhledem ke značnému kolísání koncentrace O₂ (naměřené hodnoty se pohybovaly v rozmezí 0,1 – 0,8 mg/l) a to se odráželo i ve změnách účinnosti, které ale nejsou interpretovatelné pomocí lineární závislosti se zjištěnou hladinou O₂. Tento vztah dokresluje i viditelné zvýšení účinnosti odstraňování N-amon spojené s vyšší naměřenou hodnotou koncentrace O₂ (cca 0,8 v období kolem poloviny prosince).

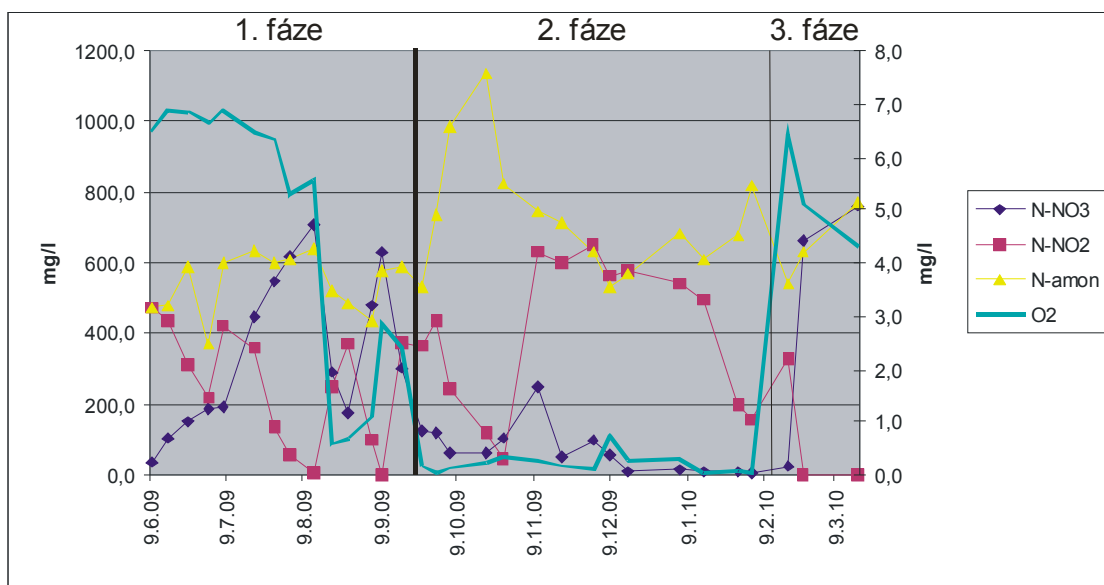
Stanovení koncentrace O₂ je za daných podmínek však pouze orientační, protože bylo zjišťováno periodicky na rozdíl od M1, kde byly hodnoty zaznamenávány kontinuálně.



Obr. 12 - závislost účinnosti oxidace N-amon na koncentraci O₂

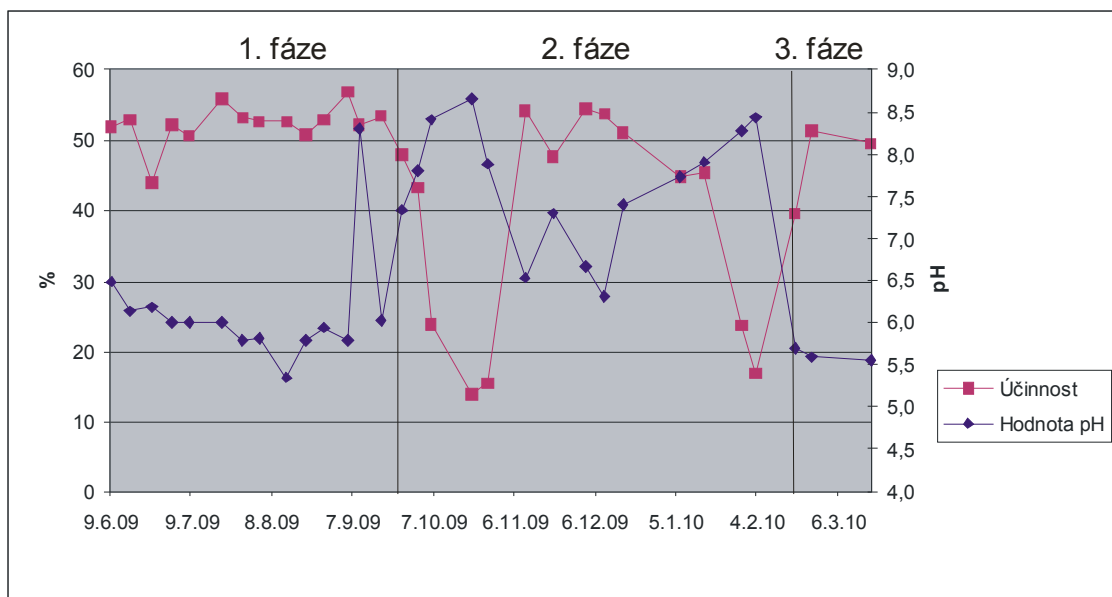
Třetí fáze provozu byla zahájena v polovině února 2010 zvýšením hladiny O_2 na původní hodnoty kolem 6 mg/l. Záhy došlo ke zvýšení účinnosti na více než 50 %.

Zastoupení oxidovaných forem v průběhu jednotlivých fází provozu M2 je zobrazeno na Obr. 13. Při nelimitované koncentraci kyslíku probíhá nitrifikace s účinností vyšší než 50%, přičemž prakticky veškerý oxidovaný N-amon je převáděn na NO_3^- . Po snížení koncentrace O_2 došlo k poklesu nitratace a v reaktoru převážila forma NO_2^- . NOB však byly v reaktoru přítomné po celou dobu 2. fáze a reagovaly i na mírný vzestup hladiny rozpuštěného O_2 zvýšením podílu NO_3^- v reaktoru. Ve 3. fázi NOB velmi rychle zvýšily aktivitu a prakticky veškerý dusitanový dusík převáděly na dusičnany.



Obr. 13 – rozdělení forem N v závislosti na koncentraci O_2

Hodnota pH v reaktoru se pohybovala v rozmezí 5,5 – 8,5, přičemž nízké pH ukazuje na vyšší účinnost, naopak vysoké pH blíží se pH vstupní KV signalizuje inhibici procesu nitrifikace (viz Obr. 14).



Obr. 14 – vztah mezi účinností a hodnotou pH

5.3 Posouzení vlivu pH na provoz reaktoru

Popsání vlivu pH na nitrifikaci není primárním zaměřením této práce, přesto je zde uvedeno pro dokreslení průběhu nitrifikace a vysvětlení inhibičního dopadu faktorů ovlivněných hodnotou pH (nedisociované formy N) i pH samotného na nitrifikaci. U M1 bylo pH řízeně regulováno, což vliv těchto faktorů zeslabuje. Z grafu lze vyčíst, že maximální účinnosti je dosahováno při pH od 5,5 do 6,5. Zde se výsledky této práce odlišují od výsledků Ruiz et al (2003) kteří uvádějí inhibici činnosti nitrifikačních bakterií již při pH kolem 6,5. Důvodem pravděpodobně bude fakt, že hodnota pH v reaktoru klesá pod 6 pouze v případech, kdy nitrifikace probíhá až na dusičnany. Při těchto podmínkách pravděpodobně dochází k zastavení nitrifikace vlivem inhibičního tlaku samotného pH, které již leží mimo interval tolerance pro nitrifikační mikroorganismy (Zábranská, 2010, pers. comm.). Pokud dochází k hromadění dusitanů v reaktoru, zastavuje se nitrifikace na nejvyšší možné účinnosti při pH kolem 6,5. To je pravděpodobně způsobeno inhibičním tlakem nedisociované HNO_2 , která se v reaktoru v důsledku hromadění dusitanů v řádech stovek mg/l (100 – 1000 mg/l) při tomto pH pohybuje v koncentracích o rozmezí 0,2 – 2 mg/l. Anthonisen et al. (1976) uvádí v souvislosti s inhibicí procesu nitratace hodnoty koncentrace HNO_2 0,2 – 2,8 mg/l. Pokud se při tomto způsobu provozu reaktoru dostává pH k hodnotám 7 - 8, značí to zpomalení, či zastavení nitrifikace, tedy uvolňování H^+ iontů, což může být způsobeno např. přetížením reaktoru, či nedostatkem rozpuštěného O_2 .

5.4 Porovnání provozu M1 a M7

Oba modely byly provozovány v podobném režimu střídání fází s limitovanou a nelimitovanou koncentrací O_2 . U M1 bylo však možné kontinuálně sledovat koncentraci kyslíku, což výrazně zvyšovalo spolehlivost naměřených dat. Zásadním rozdílem byla regulace pH v M1 oproti M2, kde pH nebylo regulováno. M1 byl také vystaven vyššímu objemovému zatížení. Průměrné B_v u M1 bylo $1,25 \text{ kg}/(\text{m}_3 \cdot \text{den})$ a průměrné B_v u M2 odpovídalo $0,5 \text{ kg}/(\text{m}_3 \cdot \text{den})$. Maximální hodnota B_v (M1) dosahovala $1,5 \text{ kg}/(\text{m}_3 \cdot \text{den})$, B_v (M2) byla $0,8 \text{ kg}/(\text{m}_3 \cdot \text{den})$.

Jedním z důsledků regulované hodnoty pH u M1 byla vysoká účinnost odstraňování N-amon až 98%. Při neutrální hodnotě pH byl také minimalizován vliv nedisociovaných toxických forem dusíku na nitrifikační biomasu. V případě reaktoru M2 se maximální účinnost konverze N-amon pohybovala mezi 50 – 60 %, protože v případě dostačující koncentrace O_2 byla limitována právě poklesem pH (viz kap. 5.3). U M2 bylo také možné zřetelně sledovat vliv toxických forem N, zejména HNO_2 , na průběh biochemické oxidace N-amon, kdy při hromadění dusitanů docházelo k zastavení další nitritace již při pH kolem 6,5.

Oba reaktory reagovaly na limitaci kyslíku podobně, tedy hromaděním dusitanů. V případě M2 zůstávala účinnost konverze N-amon na oxidované formy při oxidaci na dusičnany a dusitany víceméně stejná (cca 50 %), pokud hladina rozpuštěného O_2 nepoklesla na hodnoty nižší, než cca $0,5 \text{ mg}/\text{l}$, kdy se pravděpodobně koncentrace kyslíku stala limitujícím faktorem i pro AOB. U M1 došlo vlivem limitace kyslíku nejen k hromadění dusitanů, ale později i k postupnému snížení účinnosti, která ale během 3. fáze při limitovaném O_2 přesto nepoklesla pod nejvyšší účinnost M2. Je velmi pravděpodobné, že to bylo dáno vyšší průměrnou koncentrací O_2 u M1, regulace pH v tomto případě již víceméně nehrála roli, což se při takto nízké účinnosti odráželo i na prakticky nulové spotřebě NaOH (viz Obr. 9).

Zásadní rozdíl pak byl v zastoupení oxidovaných forem v závěrečné fázi provozu obou modelů, kdy byla navýšena koncentrace O_2 na míru pokrývající nároky AOB i NOB. V obou případech byly NOB přítomny v reaktoru i při provozu s limitovanou koncentrací O_2 , což se odrazilo na přítomnosti nízkých koncentrací dusičnanů v reaktorech. Po navýšení hladiny rozpuštěného kyslíku v M2 došlo v období dvou týdnů mezi jednotlivými měřeními ke zvýšení aktivity NOB, které záhy převáděly takřka veškeré dusitany na finální formu nitrifikace, tedy dusičnany a reaktor se tím vrátil do stavu před započítáním limitace O_2 . Časový interval, za který reálně došlo k opětovnému zvýšení koncentrace NO_3^- byl pravděpodobně

výrazně nižší vzhledem ke zcela opačným hodnotám dusitanů a dusičnanů ve dvou po sobě následujících měřeních. Naproti tomu po zvýšení koncentrace kyslíku u M1 začala stoupat účinnost, ale NOB přítomné v reaktoru svou aktivitu nezvýšily a nadále oxidovaly pouze minimum dusitanů. Vysvětlení tohoto rozdílu není jasné. Může to být způsobeno např. různým zatížením obou modelů, či specifickým vlivem činnosti AOB, nebo jejich metabolitů na NOB při relativně stabilním, neutrálním pH, svou roli zde mohou hrát i další faktory.

6 Závěr

Sledováním laboratorních modelů byl potvrzen předpoklad, že koncentrace rozpuštěného kyslíku je jedním z hlavních faktorů ovlivňujících zastoupení oxidovaných forem jako výsledných produktů biochemického procesu nitrifikace kalové vody. Při stabilní hodnotě pH přijatelné pro obě skupiny dusík oxidujících bakterií a absencí jiných limitujících faktorů je pak zastoupení těchto forem zcela jednoznačně ovlivněno koncentrací kyslíku v reaktoru. Regulací hodnoty tohoto parametru je tedy možné ovlivnit poměr výsledných oxidovaných forem a umožnit cílené hromadění dusitanů, které při následné denitrifikaci urychluje proces odstraňování dusíku a snižuje spotřebu externího organického substrátu.

Na druhou stranu snížení koncentrace O_2 na hodnotu 0,7 mg/l, která umožnila potlačení aktivity NOB vedla v případě reaktoru s regulovanou hodnotou pH při $B_v = 1,5$ kg N-amon/($m^3 \cdot \text{den}$) k výraznému poklesu účinnosti konverze N-amon na oxidované formy z původních 98 % na 60 – 70 %. U reaktoru s neregulovaným pH a nižším objemovým zatížením se účinnost pohybovala kolem 50 % v případě úplné nitrifikace i v případě limitované koncentrace kyslíku umožňující dosažení hromadění dusitanů. Pokles účinnosti se u tohoto reaktoru pravděpodobně objevil až při výrazně nižší koncentraci O_2 (0,5 mg/l a méně) než je zapotřebí k inhibici nitratačních bakterií, což bylo způsobeno především rozdílným objemovým zatížením obou reaktorů

Možností, jak docílit vysoké účinnosti oxidace N-amon a zároveň hromadění dusitanů v reaktorech s kontinuálním průtokem a vratným aktivovaným kalem, by mohlo být střídání fází s limitovanou a nelimitovanou koncentrací kyslíku. Vyhodnocení optimální délky jednotlivých fází a ostatních podmínek případné provozní aplikace by bylo vhodným námětem pro další výzkum.

Oddělená biologická úprava kalové vody s limitovanou koncentrací O_2 by při provozní aplikaci s využitím poznatků získaných v rámci této práce mohla vést k výraznému snížení zátěže dusíkatými látkami v hlavní čistící lince na městských i průmyslových ČOV.

7 Literatura

- Abeling, U., Seyfried, C.F 1992. Anaerobic-aerobic treatment of high strength ammonium wastewater - nitrogen removal via nitrite. *Water Science Technology*, 26, 1007-1015.
- Ambrožová J. 2003. Aplikovaná a technická hydrobiologie. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 226 s.
- Ambrožová, J. 2007. Encyklopedie hydrobiologie. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha
- Anthonisen, A.C., Loehr, R.C., Prakasam, T.B.S., Srinath, E.G 1976. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal Water Pollution Control Federation*, 48 (5), 835-852.
- Bae W., Baek S., Chung J., Lee Y. 2002. Optimal operational factors for nitrite accumulation in batch reactors. *Biodegradation* 12, 359-366.
- Fux, Ch., Boehler, 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, 295-306.
- Galí, A., Dosta, J., Macé, S. and Mata-Álvarez, J. 2006. Start-up of a biological Sequencing Batch Reactor to treat supernatant from anaerobic sludge digester. *Environ. Technol.* 27, 891–899.
- Guisasola, A., Jubany, I., Baeza, J.A., Carrera, J., Lafuente, J. 2005. Respirometric estimation of the oxygen affinity constants for biological ammonium and nitrite oxidation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80, 388-396.
- Hanaki, K., Wantawin, C. and Ohgaki, S. 1990. Nitrification at low levels of dissolved oxygen without organic loading in a suspended-growth reactor. *Water Research*, 24, 297–302.
- 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, 4839-4849.
- Henze, M., van Loosdrecht, M.,C.,M. 2008. Biological wastewater treatment: principles, modelling and design [online]. [cit 2010-3-20]. Dostupné z <http://books.google.cz/books?id=41JButufnm8C&pg=PA149&lpg=PA149&dq=oland+deammonification&source=bl&ots=nPI_n-

DH5k&sig=NWhEvTpJZE5HbVVKG_rfEW_G00o&hl=cs&ei=foPAS-
_XApy80gSd0LCeCQ&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=2&ved=0CAsQ6A
EwAQ#v=onepage&q=oland%20deammonification&f=false>

- Horáková, M. a kolektiv. 2003. Analytika vody. VŠCHT, Praha, 335 s.
- Chudoba, J., Dohányos, M., Wanner, J. 1991. Biologické čištění odpadních vod. STNL, Praha, 465 s.
- Kroupová, H., Máchová, J., Svobodová, Z. 2005. Nitrite influence on fish: a review. Vet. Med. – Czech, 50, 461-471.
- Lee, S., Maken, S., Jang, J., Park, K., Park, J. 2001. Development of physicochemical nitrogen removal process for high strength industrial wastewater. Water Research, 40, 975-980.
- Li, X., Z., Zhao, Q., L., Hao, X., D. 1999. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. Waste management, 19, 409 – 415.
- Mulder, A. 1989. Anoxic ammonia oxidation of wastewater. (Gist-Brocades N. V., Neth.). Ep 327184. p. 11.
- Nařízení č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. Dostupný také z www: < http://eagri.cz/public/eagri/legislativa/ostatni/Legislativa-ostatni_uplna-zneni_narizeni-vlady-2003-61-ukazatele-znecisten.html>
- Nařízení vlády 82/1999 Sb., kterým se stanoví ukazatele a hodnoty přípustného stupně znečištění vod. Dostupný také z www: <<http://www.sagit.cz/pages/sbirkatxt.asp?zdroj=sb99082&cd=76&typ=r>>.
- Nařízení vlády 229/2007 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. Dostupný také z www: < <http://www.sagit.cz/pages/sbirkatxt.asp?zdroj=sb99082&cd=76&typ=r>>
- Peng, Y., Zhu, G. 2006. Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. Appl. Microbiol. Biotechnol., 73, 15-26.
- Pitter, P. 1999. Hydrochemie. SNTL, Praha, 565 s.
- Pollice, A., Tandoi, V., Lestingi, C. 2002. Influence of aeration and sludge retention time of ammonium oxidation to nitrite and nitrate, Water Res., 36, 2541-2546.

- Randall C.W., Buth D. 1984. Nitrite build-up in activated sludge resulting from temperature effects. *Journal Water Pollution Control Federation*, 56, 1039-1044.
- Ruiz, G., Jeison, D., Chamy, R. 2003. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Water Res.*, 37, 1371-1377.
- Růžičková, I., pers. comm., březen 2010
- Směrnice Rady 91/271/EHS ze dne 21.května 1991 o čištění městských odpadních vod. Dostupný také z www:
< http://iris.env.cz/AIS/web-pub2.nsf/cz/smernice_odpadni_vody
- Švehla, P. 2004. Oddělené biologické čištění kalové vody. *Doktorská disertační práce*, VŠCHT, Praha, 131 s.
- Švehla P., Jeníček P. 2004. Vliv provozních podmínek na průběh procesu nitrifikačního / denitrifikačního při odděleném zpracování kalové vody. *Sborník přednášek konference Odpadové vody 2004*, 175-182, Tatranské Zruby, 20.-22.10. 2004.
- Švehla, P., Tlustoš, P., Balík J. 2007 a. *Odpadní vody*. ČZU, Praha, 107 s.
- Švehla P., Jeníček P., Zábranská J., Dohányos M., Habart J. 2007 b. Technologické varianty odděleného čištění kalové vody postupem nitrifikačního/denitrifikačního. *Sborník z konference Odpadní vody 2007.*, 193-200, Brno, 18.-20. 9. 2007.
- Švehla P., Jeníček P., Kocourková L., Habart J., Hanč A. (2008). Vliv teploty na průběh nitrifikačního odpadních vod s vysokým obsahem amoniakálního dusíku. *Sborník z konference Odpadové vody 2008.*, 238-245, Štrbské Pleso, 15.-17. 10. 2008.
- Thornton, A., Pearce, P., Parsons, S.A. 2007. Ammonium removal from digested sludge liquors using ion exchange. *Water Res.*, 41, 433 – 439.
- Turk, O., Mavinic, D.S. 1987. Benefits of using selective inhibition to remove nitrogen from highly nitrogenous Wales. *Environ. Technol. Lett.*, 8, 419-426.
- Van Kempen, R., Mulder, J.W., Uijterlinde, C.A., Loosdrecht M.C.M. 2001. Overview: full scale experience of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering. *Water Sci. Technol.*, 44, 145-152.
- Van Dongen, U., Jetten, M.S.M and Van Loosdrecht, M.C.M. 2001. The SHARON-Anammox process for treatment of ammonium rich wastewater. *Water Sci. Technol.*, 44,153–160.

- van Loosdrecht, M.C.M., Salem, S. 2005. Biological treatment of sludge digester liquids. Proceedings of IWA Specialized Conference “Nutrient management in wastewater treatment and recycle Streams”, Krakow, Poland, 13-22.
- Vyhláška Ministerstva životního prostředí 293/2002 Sb., o poplatcích za vypouštění odpadních vod do vod povrchových. Dostupný také z [www: <http://www.vakinfo.cz/legislativa/pravni-predpisy-pro-vodni-hospodarstvi-v-aktualnim-zneni/vyhlaska-c-293-2002-sb>](http://www.vakinfo.cz/legislativa/pravni-predpisy-pro-vodni-hospodarstvi-v-aktualnim-zneni/vyhlaska-c-293-2002-sb)
- Vyhláška č. 428/2001 Sb. kterou se provádí zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích). Dostupný také z [www: < http://www.tzb-info.cz/t.py?i=294&t=15>](http://www.tzb-info.cz/t.py?i=294&t=15)
- Wanner, J., pers. comm., březen 2010
- Wiesmann, U. 1994. Biological nitrogen removal from wastewater. Adv. Bioch. Eng. Biotechnol., 51, 113–154.
- Zábranská, J., pers. comm., únor 2010
- Zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon). Dostupný také z [www: < http://eagri.cz/public/eagri/legislativa/pravni-predpisy-mze/tematicky-prehled/Legislativa-MZe_uplna-zneni_zakon-2001-254-viceoblasti.html>](http://eagri.cz/public/eagri/legislativa/pravni-predpisy-mze/tematicky-prehled/Legislativa-MZe_uplna-zneni_zakon-2001-254-viceoblasti.html)
- Zákon č. 274/2001 Sb. o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích). Dostupný také z [www: < http://www.sagit.cz/pages/sbirkatxt.asp?zdroj=sb99082&cd=76&typ=r>](http://www.sagit.cz/pages/sbirkatxt.asp?zdroj=sb99082&cd=76&typ=r)