

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



Průběh nitrifikace odpadní vody v závislosti na vstupní
koncentraci amoniakálního dusíku

Diplomová práce

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

Konzultant: Ing. Josef Radechovský

Autor práce: Bc. Zuzana Schusterová

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Průběh nitrifikace odpadní vody v závislosti na vstupní koncentraci amoniakálního dusíku vypracovala samostatně a použila jen pramenů, které cituji a uvádím v příložené bibliografii.

V Praze dne:

Poděkování

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucímu práce panu Ing. Pavlu Švehlovi, Ph.D. za odborný dohled, cenné rady a za trpělivost při zpracovávání diplomové práce.

Dále chci poděkovat Ing. Josefu Radechovskému a Ing. Heleně Hrnčířové za pomoc při získávání dat pro experimentální část práce a přátelské prostředí při práci v laboratoři.

Poděkování patří také mé rodině, která mě po celou dobu studia finančně a především psychicky podporovala.

Souhrn

Metoda nitritace/denitritace patří k netradičním biologickým postupům čištění odpadních vod. Využitím netradičních biologických postupů při čištění odpadních vod je možné dosáhnout významné úspory nákladů. Předložená diplomová práce se zabývá vlivem koncentrace amoniakálního dusíku (N-amon) na průběh čištění odpadní vody. Cílem práce je vyhodnotit vliv koncentrace N-amon v čištěné vodě na průběh nitrifikace za specifických podmínek. Důraz je kladen na zastoupení konečných produktů procesu a na účinnost odstranění N-amon. Práce navazuje na již probíhající experiment, jehož cílem bylo dosáhnout akumulace dusitanů v průběhu procesu a provedení čištění odpadní vody metodou nitritace/denitritace. V průběhu procesu byla postupně snižována koncentrace N-amon v odpadní vodě. V rámci této práce jsou řešeny relativně nízké vstupní koncentrace N-amon v rozsahu $75 - 150 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, při kterých se předpokládá, že by mohlo dojít k nestabilitě průběhu čištění. Respektive k transformaci zkrácené nitrifikace do formy standardní nitrifikace. To se projeví nárůstem koncentrace dusičnanů v systému. Bude probíhat kompletní nitrifikace, čímž dojde ke zvýšení spotřeby kyslíku a organického substrátu potřebného pro denitrifikaci.

V rámci laboratorního experimentu byl provozován model čištění odpadní vody. Reaktor s čištěnou vodou byl umístěn v klimatizovaném boxu s udržovanou teplotou $15 \text{ }^\circ\text{C}$. Aktivační proces probíhal v biologickém reaktoru se semikontinuálním průtokem (SBR). V rámci experimentu byla pro čištění použita kalová voda z anaerobní stabilizace kalu získaná z ÚČOV (Ústřední čistírna odpadních vod) Praha. Tato voda byla ředěna na požadovanou koncentraci N-amon dle etapy experimentu ($150, 75 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$). Koncentrace rozpuštěného kyslíku nebyla během experimentu limitována, pohybovala se v rozmezí $5 \text{ až } 10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. V průběhu experimentu nebylo regulováno pH aktivační směsi. Objemové zatížení systému bylo udržováno cca na $0,2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$.

Byla potvrzena hypotéza, že po snížení vstupní koncentrace N-amon dojde k narušení akumulace dusitanů a nárůstu koncentrace dusičnanů mezi konečnými produkty. Sedmdesát jedna dní po poklesu vstupní koncentrace N-amon ze $150 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ na $75 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ došlo k nárůstu zastoupení dusičnanů mezi oxidovanými formami na odtoku z 30% na 50 %, po dalších 29 dnech bylo již zastoupení dusitanů zanedbatelné a v systému probíhala standardní nitrifikace s dusičnany jako konečným produktem.

Klíčová slova:

nitrifikace, dusitany, dusičnany, FA, FNA, koncentrace amoniakálního dusíku, teplota, SBR

Summary

Method nitrification/denitrification belong to non-traditional biological wastewater treatment processes. Using non-traditional biological processes in wastewater treatment, it is possible to achieve significant cost savings. This thesis examines the influence of the concentration of ammonia nitrogen (N-amon) on the course of the purification of waste water. The aim is to evaluate the effect of the concentration of N-amon in purified water on the course of nitrification under specific conditions. Emphasis is placed on the representation of end products of the process and the efficiency of removal of N-amon. The work builds on an ongoing experiment aiming to achieve accumulation of nitrite during the design process and waste water treatment method nitrification/denitrification. During the process has been progressively reduced concentrations of N-amon in the effluent. In this work are solved relatively low initial concentration of N-amon in the range of 75 - 150 mg·l⁻¹, which implies that it could become unstable during purification. Or to transform short-cut nitrification in the form of standard nitrification. This is shown by the increase in nitrate concentration in the system. It is a complete nitrification, thus increasing oxygen consumption and organic substrate required for denitrification.

Under laboratory experiment was run the model waste water. The reactor with purified water was placed in a conditioned temperature controlled box 15 ° C. The activation process was conducted in a biological sequencing batch reactor (SBR). As part of the experiment was used for wastewater treatment from sludge anaerobic sludge stabilization obtained from the ÚČOV Praha. This was diluted with water to the desired concentration of N-amon according stages of the experiment (150, 75 mg·l⁻¹). The dissolved oxygen concentration during the experiment was not limited, ranged from 5 to 10 mg·l⁻¹. In The progress of the experiment was controlled pH activation mixture. Bulk loading system was maintained around 0.2 kg·m⁻³·d⁻¹.

Confirmed the hypothesis that the reduction in the concentration of input N-amon there is very distortion accumulation of nitrite and nitrate concentrations increase between the final products. Seventy-one days after the decrease in initial concentration of N-amon of 150 mg·l⁻¹ at 75 mg·l⁻¹ increased representation of nitrates oxidized forms between the effluent from 30% to 50% after a further 29 days was already represented of nitrites negligible and the system was standard nitrification with nitrates as the final product.

Keywords:

nitrification, nitrite, nitrate, FA, FNA, the concentration of ammonia nitrogen, temperature, SBR

Obsah

1 Úvod.....	9
2 Cíl práce.....	10
3 Literární rešerše.....	11
3.1 Odpadní voda.....	11
3.1.1 Charakter znečišťujících látek	11
3.1.2 Odstraňování znečišťujících látek z odpadních vod.....	12
3.2 Sloučeniny dusíku v odpadních vodách.....	14
3.2.1 Amoniakální dusík.....	14
3.2.2 Dusitanový dusík.....	15
3.2.3 Dusičnanový dusík.....	15
3.2.4 Nedisociované formy dusíku a jejich vliv na nitrifikační organismy.....	16
3.2.4.1 Volný amoniak.....	16
3.2.4.2 Volná kyselina dusitá	17
3.3 Koloběh dusíku v životním prostředí	17
3.4 Odstraňování sloučenin dusíku z odpadních vod.....	19
3.4.1 Nitrifikace.....	19
3.4.2 Denitrifikace.....	21
3.4.3 Netradiční biologické postupy odstraňování dusíku z odpadních vod.....	22
3.4.4 Nitritace/denitritace.....	23
3.4.5 Nitritace/deamonifikace.....	24
3.5 Selektivní inhibice NOB.....	25
3.6 Faktory ovlivňující průběh nitritace.....	25
3.6.1 Hodnota pH.....	25
3.6.2 Koncentrace rozpuštěného kyslíku.....	26
3.6.3 Teplota.....	26
3.6.4 Doba zdržení kalu.....	27
3.6.5 Zastoupení jednotlivých forem dusíku.....	27
3.6.6 Způsob průtoku čištěné odpadní vody - SBR (Sequencing batch reactor).....	27
3.7 Legislativa.....	28
4 Materiál a metody.....	30
4.1 Laboratorní model	30
4.2 Analytická stanovení	33
4.3 Složení kalové vody použité k testům.....	33
4.4 Průběh kinetického testu.....	34
4.5 Přístroje a zařízení	35
4.6 Analytické rozbory vzorků.....	36

4.6.1 Měření teploty, pH a koncentrace rozpuštěného kyslíku.....	36
4.6.2 Měření koncentrace jednotlivých forem dusíku (N-amon, N-NO ₂ ⁻ , N-NO ₃ ⁻)	36
4.6.3 Měření chemické spotřeby kyslíku (CHSK _{Cr}).....	37
4.6.4 Stanovení VL, NL, RL, ZŽ a rozpuštěných anorganických solí (RAS).....	37
4.7 Výpočty základních parametrů průběhu čištění odpadní vody	38
4.7.1 Hydraulická doba zdržení (Θ)	38
4.7.2 Objemové zatížení (Bv).....	38
4.7.3 Účinnost odstranění znečištění (E).....	38
4.7.4 Zastoupení dusitanů mezi oxidovanými formami dusíku na konci cyklu SBR (%-N-NO ₂ ⁻).....	39
4.7.5 Aktuální koncentrace FA a FNA.....	39
4.7.6 Výpočet koncentrace N-amon a N-NO ₂ ⁻ v reaktoru na počátku cyklu	39
(CN-amon, CN-NO ₂ ⁻).....	39
5 Výsledky.....	40
5.1 Shrnutí jednotlivých etap experimentu.....	40
5.1.1 Naměřené hodnoty pH	40
5.1.2 Zastoupení jednotlivých forem dusíku ve výstupu a množství vstupního N-amon. .41	
5.1.3 Zastoupení dusitanů mezi konečnými produkty procesu.....	42
5.1.4 Koncentrace CHSK ve vstupu a výstupu	43
5.1.5 Účinnost odstranění CHSK a N-amon.....	43
5.1.6 Objemové zatížení reaktoru.....	44
5.1.7 Koncentrace FA a FNA.....	44
5.2 První etapa experimentu (vstupní koncentrace N-amon 150 mg·l ⁻¹).....	45
5.2.1 pH.....	46
5.2.2 Zastoupení jednotlivých forem dusíku ve výstupu a množství vstupního N-amon. .46	
5.2.3 CHSK vstup a výstup.....	48
5.2.4 Účinnost odstranění CHSK a N-amon.....	49
5.2.5 Koncentrace FA a FNA v reaktoru.....	50
5.2.6 Kinetický test	50
5.3 Druhá etapa experimentu (vstupní koncentrace N-amon 75 mg·l ⁻¹)	52
5.3.1 pH.....	52
5.3.2 Zastoupení jednotlivých forem dusíku ve výstupu a množství vstupního N-amon. .53	
5.3.3 CHSK vstup a výstup.....	54
5.3.4 Účinnost odstranění CHSK a N-amon.....	55
5.3.5 Koncentrace FA a FNA v reaktoru.....	56
5.3.6 Kinetický test.....	56
5.4 Třetí etapa experimentu (vstupní koncentrace N-amon 75 mg·l ⁻¹)	57
5.4.1 pH.....	58
5.4.2 Zastoupení jednotlivých forem dusíku ve výstupu a množství vstupního N-amon. .58	

5.4.3	CHSK vstup a výstup.....	60
5.4.4	Účinnost odstranění CHSK a N-amon.....	61
5.4.5	Koncentrace FA a FNA.....	62
5.4.6	Kinetický test.....	62
5.5	Čtvrtá etapa experimentu (vstupní koncentrace N-amon 75 mg ^{·l}).....	64
5.5.1	pH.....	64
5.5.2	Zastoupení jednotlivých forem dusíku ve výstupu a koncentrace vstupního N-amon	65
5.5.3	CHSK vstup a výstup.....	66
5.5.4	Účinnost odstranění CHSK a N-amon.....	66
5.5.5	Koncentrace FA a FNA v reaktoru.....	67
5.5.6	Kinetický test.....	68
6	Diskuze	69
6.1	Změny pH.....	69
6.2	Zastoupení N-NO ₂ ⁻ a N-NO ₃ ⁻ ve výstupu.....	69
6.3	Účinnost odstranění CHSK.....	71
6.4	Účinnost odstranění N-amon.....	71
6.5	Koncentrace FA a FNA.....	71
6.6	Teplota.....	72
6.7	Pokračování výzkumu.....	73
7	Závěr.....	74
8	Seznam použité literatury.....	75
9	Seznam použitých zkratk a symbolů.....	83
10	Samostatné přílohy.....	85

1 Úvod

Vstupní koncentrace amoniakálního dusíku při čištění odpadních vod významně ovlivňuje průběh celého procesu nitrifikace při čištění odpadních vod (OV). Maximální míra zatížení systému amoniakálním dusíkem musí korespondovat s rychlostí růstu bakterií oxidujících amoniakální dusík na dusitany (Wyffels et al., 2004). V současné době činí čistírnám odpadních vod (ČOV) velký problém vysoká koncentrace amoniakálního dusíku a nízký poměr chemické spotřeby kyslíku k obsahu celkového dusíku (CHSK/N) v některých průmyslových odpadních vodách (POV) a v kalové vodě z anaerobní stabilizace kalu. Protože POV a kalová voda jsou většinou čištěny s komunální odpadní vodou, dochází tak k narušení průběhu čištění a může dojít i k překračování limitů koncentrace sloučenin dusíku na odtoku z ČOV. V dnešní době se využívá netradičních biologických postupů (nitritace/denitritace, nitritace/deamonifikace) za účelem odstranění N-amon. Netradiční biologické postupy jsou v podstatě zkrácením nitrifikace o fázi nitratace (oxidace dusitanů na dusičnany). Výhodou provádění zkrácené nitrifikace je úspora organického substrátu a nižší spotřeba kyslíku oproti tradičnímu aktivačnímu systému (Jeníček et al., 2001a). Netradiční biologické postupy umožňují také dostat stále přísnějším limitům znečištění na odtoku, kterým často současné ČOV nejsou schopny vyhovět. Netradiční biologické postupy je možné v praxi využít, pro průmyslové odpadní vody. Proces probíhá uspokojivě za vyšších teplot, které vykazují a při vysokých koncentracích amoniakálního dusíku na vstupu (Hellings et al., 1998).

Nabízí se otázka, lze-li těchto procesů využít i pro standardní technologické podmínky tj. cca 20 °C, koncentrace N-amon do 100 mg. Došlo by tak významnému snížení provozních nákladů ČOV. Tato diplomová práce se zabývá průběhem zkrácené nitrifikace při těchto technologických podmínkách - teplota do 15 °C, obsah N-amon 150 a 75 mg·l⁻¹, koncentrace rozpuštěného kyslíku 5 až 10 mg·l⁻¹, neregulované pH, objemové zatížení 0,2 kg·m⁻³·d⁻¹ a hydraulická doba zdržení 18; 9,8; 9,2; 9; 17,3 hodin.

2 Cíl práce

Cílem práce je vyhodnotit vliv koncentrace amoniakálního dusíku v čištěné vodě na průběh nitrifikace za specifických podmínek. Důraz je kladen na zastoupení konečných produktů procesu a na účinnost odstranění amoniakálního dusíku.

Hypotéza

Základní hypotézou práce je předpoklad, že po snížení vstupní koncentrace amoniakálního dusíku pod určitou mez dojde ke zvýšení aktivity nitratačních organismů a následnému zvýšení zastoupení dusičnanů mezi konečnými produkty nitrifikačního procesu.

3 Literární řešerše

3.1 Odpadní voda

Odpadní vodou nazýváme vodu, která byla použita k nějakému účelu, kterému již nemůže sloužit a je proto nutné jí vhodným způsobem upravit, aby nedocházelo k znečišťování životního prostředí. Odpadní voda má vlivem jejího původního užití změněné některé vlastnosti, může jít o změny fyzikální, chemické a biologické, které mohou negativně ovlivnit životní prostředí.

Zákon č. 150/2010 Sb. O vodách definuje odpadní vody jako vody použité v obytných, průmyslových, zemědělských, zdravotnických a jiných stavbách, zařízeních nebo dopravních prostředcích, pokud dojde jejich použitím ke změně jakosti i jiné vody z těchto zařízení, které mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod. Odpadní vody jsou i průsakové vody z odkladišť, s výjimkou vod, které jsou zpětně využívány pro vlastní potřebu organizace, a vod, které odtékají do vod důlních, dále jsou odpadními vodami průsakové vody ze skládek odpadu.

3.1.1 Charakter znečišťujících látek

Obecně lze látky znečišťující vodu rozdělit na rozpuštěné a nerozpuštěné. Rozpuštěné látky můžeme dále dělit na rozpuštěné organické látky, ty mohou být buď biologicky rozložitelné, nebo biologicky nerozložitelné. Příkladem biologicky rozložitelného rozpuštěného organického znečištění mohou být cukry a mastné kyseliny, příkladem biologicky nerozložitelného znečištění např. azobarviva. Další skupinou znečišťujících látek v odpadních vodách jsou těžké kovy. Nerozpuštěné znečišťující látky také dělíme na organické a anorganické a dále na usaditelné a neusaditelné. Jako příklad lze uvést písek, který je usaditelný a příklad neusaditelného znečištění brusný prach. Nerozpuštěné organické látky dělíme na biologicky rozložitelné př. škrob, bakterie, biologicky nerozložitelné př. papír, plast, usaditelné př. celulóza, neusaditelné, koloidní a plovoucí. Další skupinou znečišťujících látek v odpadních vodách jsou těžké kovy. (Chudoba et al., 1991).

3.1.2 Odstraňování znečišťujících látek z odpadních vod

Odpadní vody se výrazně liší svým charakterem, ten je určen jejich původem a účelem, ke kterému byly použity. Obecně odpadní vody můžeme rozdělit na splaškové, průmyslové, srážkové, balastní a městské. Každý jednotlivý typ odpadní vody má charakteristický obsah znečišťujících látek, proto je třeba k tomuto faktu přihlédnout při jejich čištění. K čištění odpadních vod dochází v technologických linkách ČOV. Technologická linka je sled jednotlivých procesů čištění, které jsou vhodně umístěny za sebou, tak, aby docházelo k co nejefektivnějšímu odstraňování znečišťujících látek z odpadní vody dle jejího charakteru. Chudoba et al. (1991) uvádí také požadavky, které musí být při čištění odpadních vod splněny.

1. Proces musí být účinný
2. Proces musí být ekonomicky přijatelný
3. Proces by neměl být příliš energeticky náročný
4. Během procesu by se do čištěné odpadní vody neměly vnášet další znečišťující látky

Dále v této kapitole popíšeme průběh čištění na středních a velkých ČOV. Obvykle jsou za střední a velké čistírny odpadních vod označovány čistírny s kapacitou vyšší než 5000 EO (ekvivalentní obyvatel). Technologická linka těchto čistíren začíná předčištěním, které se skládá z lapáku štěrku, kde dochází k sedimentaci částic těžších než voda. Následují česle, kde dochází k odstraňování plovoucích nečistot. Na některých ČOV jsou zařazovány česle dvoje, jemné a hrubé. Nejprve zařazujeme hrubé česle, jako ochranu česlí jemných. Poté čištěná voda protéká lapákem písku, zde dochází k sedimentaci částic, které nebyly odstraněny v lapáku štěrku, toho je docíleno nižší průtočnou rychlostí. Dříve byl jako poslední proces předčištění zařazován lapák tuku, dnes se dává přednost jeho odstraňování přímo v provozech se zvýšenou produkcí tuků. Předčištění je velice důležité, vzhledem k tomu, že při něm dochází k odstraňování částic, které by mohly v dalším procesu čištění činit potíže (Chudoba et al., 1991).

Mechanické čištění probíhá v usazovacích nádržích, probíhá zde sedimentace částic, které nebyly zachyceny lapáky šterku a písku. Kal zde vznikající nazýváme kalem primárním. Primární kal obsahuje 54 g tuhých látek na obyvatele za den, obsah organických látek v sušině kalu je 70 % až 75 % (Imhoff, 1984). Zároveň se sedimentací dochází k odstraňování látek lehčích než voda, ty jsou stírány z hladiny a odváděny do kalového hospodářství.

Po předčištění a mechanickém čištění přichází na řadu biologické aerobní čištění. Při biologickém aerobním čištění čištěnou vodu zbavujeme biologicky rozložitelných organických látek, dochází také k odstraňování sloučenin dusíku (N) a fosforu (P). Organické látky obsažené v OV slouží jako substrát pro růst mikroorganismů, díky jejich růstu je čištěná voda zbavována znečišťujícími látkami. Mikrobiální kultura, díky které dochází k čištění OV, zahrnuje bakterie, houby, kvasinky, plísně, prvoky a další organismy. Proces aerobního biologického čištění (aktivační proces) probíhá v takzvaných aktivačních nádržích. Po proběhnutí aktivačního procesu je nutné narostlou biomasu z čištěné vody separovat. Separace probíhá v dosazovacích nádržích. Dosazovací nádrže jsou obdobou nádrží usazovacích, také zde probíhá sedimentace kalu, s tím rozdílem, že zde vznikající kal nazýváme kalem sekundárním (aktivovaným). Při čištění odpadních vod připadá na jednoho obyvatele za den 25 g až 31 g tuhých látek v aktivovaném kalu (Chudoba et al., 1991). Alternativou, klasické aktivační nádrže jsou biofilmové reaktory, ve kterých biomasa není volně suspendována ale je umístěna na nosiči, kterým čištěná voda protéká.

. Účinnost procesu čištění velkou měrou závisí na účinnosti dosazovacích nádrží. V důsledku špatné funkce dosazovacích nádrží může docházet k překročení limitů na odtoku z ČOV. Prevencí před únikem zbytkového znečištění a splnění legislativních limitů na odtoku z ČOV je terciární čištění neboli dočištění. K terciárnímu čištění se nejčastěji používá dočišťování ve stabilizačních nádržích, filtrace, chlorace a adsorpce na aktivním uhlí. Bývá využíváno hlavně na ČOV, z kterých odtok ústí do recipientu s malým průtokem, dále v horských oblastech, při epidemiích atp.

3.2 Sloučeniny dusíku v odpadních vodách

V odpadních vodách stanovujeme celkový dusík (N-celk), tento parametr získáme součtem všech organických (N-org) a anorganických (N-anorg) forem dusíku. Z hlediska čištění odpadních vod je nejdůležitější anorganickou formou dusíku N-amon, který je v odpadních vodách nejvíce zastoupen. Dalšími anorganickými formami dusíku v OV je dusitanový (N-NO₂⁻) a dusičnanový dusík (N-NO₃⁻). Kromě těchto hlavních anorganických forem dusíku se v odpadních vodách můžeme setkat také s kyanidy (CN⁻) a thiokyanatany (SCN⁻). Organické formy dusíku v odpadních vodách nejčastěji nacházíme ve formě močoviny, bílkovin, nukleových kyselin, aminokyselin, nito- a nitriososloučenin atd. (Chudoba et al., 1991).

3.2.1 Amoniakální dusík

Amoniakální dusík vzniká z organických sloučenin obsahujících organický dusík působením bakterií, při procesu biologické aerobní amonifikace. Amoniakální dusík se ve vodách vyskytuje ve dvou formách, disociované formě (NH₄⁺) a nedisociované formě (NH₃). Vliv na zastoupení NH₄⁺ a NH₃ v odpadní vodě má především pH a teplota odpadní vody. Poměru 1:1 nabývají při pH 9,3 a teplotě 20 °C. Klesne-li pH pod hodnotu 9,3 převažuje disociovaná forma N-amon, stoupne-li pH nad hodnotu 10, převažuje forma nedisociovaná. (Anthonisen et al., 1976). Vysoké koncentrace nedisociované formy N-amon (FA-Free Ammonia) mají inhibiční vliv na nitrifikační organismy především na rody *Nitrosomonas* a *Nitrobacter* (Anthonisen et al., 1976). Tuto problematiku podrobněji proberu v kapitole Volný amoniak č. 3.2.4.1. Kromě možného negativního vlivu na průběh nitrifikace, působí nedisociovaná forma N-amon toxicky i na vodní organismy (Pitter, 1999).

Koncentrace N-amon v odpadních vodách je velice proměnlivá, výše koncentrace závisí především na původu a charakteru odpadní vody. Průmyslové odpadní vody mají vyšší koncentrace N-amon danou především odvětvím průmyslu z kterého daná odpadní voda pochází (zpravidla X0 – X00 mg·l⁻¹, ale i X000 mg·l⁻¹). V komunální vodě bývá koncentrace N-amon ve srovnání s průmyslovou odpadní vodou stabilnější (X0 mg·l⁻¹). Na velké části ČOV v ČR jsou komunální a průmyslové odpadní vody čištěny společně (městská OV). V tomto případě se množství N-amon v odpadní vodě odvíjí od typu průmyslového provozu

a velikosti obce. Velikostí obce je do určité míry dána spotřeba vody, kterou se průmyslová voda naředí.

3.2.2 Dusitanový dusík

Dusitany vznikají v odpadních vodách vlivem působení nitrifikačních organismů konkrétně rodů *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrosospira* a *Nitrosocystis* (AOB-Ammonia Oxidising Bacteria), které oxidují amoniakální dusík. Jedná se o první fázi nitrifikace, v druhé fázi dochází k oxidaci dusitanů na dusičnany. Aby mohlo dojít k proběhnutí kompletní nitrifikace, je nutné zajistit dostatečné množství kyslíku. V povrchových vodách nacházíme maximálně stopová množství dusitanů. Ve vodách odpadních a průmyslových může koncentrace dusitanů přesáhnout $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (Pitter, 2009). V systému SBR je koncentrace dusitanového dusíku významným faktorem inhibujícím činnost nitrifikačních bakterií (Radechovský et al. 2013).

3.2.3 Dusičnanový dusík

Dusičnany v odpadních vodách vznikají v druhé fázi nitrifikace oxidací dusitanů za pomoci nitrifikačních bakterií (NOB–Nitrite Oxidising Bacteria). K nitrifikačním rodům bakterií řadíme rod *Nitrobacter* a *Nitrocystis*. Do podzemních vod se také dostávají používáním dusíkatých hnojiv. Znečištěné vody obsahují až $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, ve vodách neznečištěných se koncentrace dusičnanů pohybuje v $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (Lellák a Kubíček, 1992).

Vyhláškou č. 252/2004 Sb. je stanoven jejich maximální obsah v pitných vodách na $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Tato hodnota výrazně překračuje hodnotu, která je vhodná pro kojence tj. $15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Ti jsou při překročení této hodnoty u jim podávané pitné vody ohroženi methemoglobinémií. Dusičnany jsou ve střevech vlivem bakterií redukovány na dusitany, po vstřebání do krevního oběhu dochází vlivem dusitanů k přeměně hemoglobinu na methemoglobin, jehož schopnost přenášet kyslík je velice omezená. Může docházet k nedostatečnému zásobení tkání kyslíkem, které se projevuje modráním rtů a kůže a může při dlouhodobém užívání závadné vody vést až k poškození orgánů a udušení (Kožíšek, 2005).

Dusičnany mírně toxicky působí také na NOB a AOB, což může narušovat průběh čištění OV. Silně toxicky působí na vodní organismy, je proto nutné, aby čištěná odpadní voda byla podrobena následné denitrifikaci, aby nedocházelo k jejich výskytu v odtoku z ČOV. V průběhu denitrifikace dochází k redukci dusičnanů na elementární dusík působením heterotrofních bakterií. (Anthonisen et al., 1976). Denitrifikace bude podrobněji probrána v kapitole Denitrifikace č. 3.5.2.

3.2.4 Nedisociované formy dusíku a jejich vliv na nitrifikační organismy

Nedisociované formy N-amon a $N-NO_2^-$ spolu s dalšími faktory působí významně při inhibici NOB. Další faktory působící na inhibici NOB uvádím v kapitolách Selektivní inhibice NOB č. 3.5.6. a Faktory ovlivňující průběh nitritace č. 3.7. Jedná se o produktovou inhibici, jelikož je způsobována nárůstem koncentrace forem dusíku, které se účastní průběhu nitrifikace. Nedisociované formy dusíku působí inhibičně i na AOB. Pokud hladina nedisociované formy N-amon překročí určitou úroveň dochází k inhibici AOB. AOB jsou však zpravidla vůči těmto vlivům ve srovnání s NOB odolnější. Tato kapitola se věnuje jednotlivým nedisociovaným formám dusíku.

3.2.4.1 Volný amoniak

Nedisociovaná forma amoniaku je označována zkratkou FA (Free ammonia). Koncentrace volného amoniaku prokazatelně působí inhibičně na činnost nitrifikačních mikroorganismů. Výrazně odolnější vůči jeho působení jsou nitritační mikroorganismy. U obou skupin nitrifikačních mikroorganismů může při dlouhodobém působení FA docházet ke vzniku rezistence Radechovský et al., (2013). Vyšší citlivosti NOB na působení FA je využíváno při procesu zkrácené nitrifikace zvláště v systému SBR. Problematika je podrobněji popsána v kapitolách 3.4 Selektivní inhibice NOB a 3.5.6 Způsob průtoku čištěné odpadní vody-SBR. Množství FA v systému ovlivňuje především pH a teplota (Bae et Park, 2009). Pro tuto práci je důležitým faktorem především pH. Josep et al. (2010) ve své práci zjistili, že inhibiční vliv FA na AOB je silnější pokud je v systému omezená koncentrace celkového anorganického uhlíku.

3.2.4.2 Volná kyselina dusitá

Volná kyselina dusitá (FNA - Free Nitrous Acid) je nedisociovanou formou N-NO_2^- ; tato forma dusitanového dusíku má spolu s jinými faktory výrazný vliv na inhibici NOB. FNA vzniká v průběhu oxidace N-amon, narůstá tedy její koncentrace v reaktoru a zároveň dochází k poklesu pH vlivem uvolňování H^+ . Uvolňování H^+ je patrné z rovnice č. 1 v kapitole Nitritace/denitritace č. 3.3.4. Důležitým faktorem ovlivňujícím koncentraci FNA je také teplota, při vyšších teplotách proces nitritace probíhá rychleji, rychleji tedy vzroste koncentrace FNA v systému. Teplotní podmínky v průběhu experimentu byly stabilní ($15\text{ }^\circ\text{C}$), nedocházelo tak k žádným změnám v rychlosti průběhu procesu ani ke změnám vlivu teploty na koncentraci FNA. Citlivost nitrifikačních mikroorganismů (AOB a NOB) na koncentraci FNA je různá (Radechovský et al., 2013). Tito autoři Fux et Siegrist, (2004); Vadivavelu et al. (2006a); Tan et al. (2008); Tora et al. (2010) se shodují, že při koncentraci FNA v intervalu $0,42\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ až $1,72\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ dochází k poklesu aktivity AOB o 50 %. Inhibice NOB nastává v rozmezí koncentrací FNA $0,011\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ až $0,07\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (Zhang et al., 2010) a kompletní inhibice nastává při koncentraci $0,026\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ až $0,22\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (Vidavel et al., 2006b).

3.3 Koloběh dusíku v životním prostředí

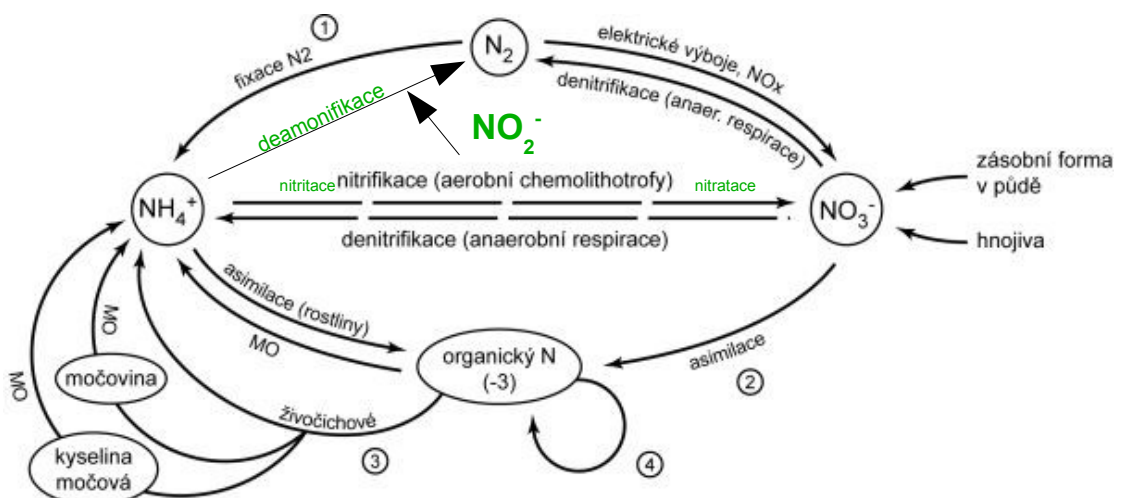
Koloběh dusíku v životním prostředí úzce souvisí s obsahem dusíku v odpadních vodách. Ve schématu na konci kapitoly jsou zeleně zvýrazněny procesy stěžejní pro problematiku čištění odpadních vod a téma této práce.

Dusík spolu s dalšími prvky (uhlíkem, vodíkem, fosforem a kyslíkem) patří mezi hlavní makrobiogenní prvky. Dusík ve formě inertního plynu N_2 , je hlavní složkou atmosféry (79 %). Plynný dusík dokáží biologicky fixovat pouze některé sinice, bakterie nebo aktinomycety (Allan, 1995). Zmíněné mikroorganismy tvoří důležitou spojnicí mezi hlavním zdrojem dusíku na Zemi (plynným N_2) a ostatními organismy, které jsou schopné přijímat pouze dusík v anorganické formě (N-amon, N-NO_2^- a N-NO_3^-) (Vitousek et Horwath, 1991). Lellák et Kubiček (1992) dělí mikroorganismy schopné vázat atmosferický dusík na dvě skupiny. První skupina jsou symbioticky vázající mikroorganismy, do této skupiny patří bakterie rodu *Rhizobium*, žijící na kořenech rostlin z čeledi *Fabaceae*. Do druhé skupiny

fixátorů patří bakterie rodu *Azobacter* a *Clostridium* dále sinice rodu *Anabaena*, tuto skupinu nazývají volně žijícími fixátory.

Nejdůležitější procesy v koloběhu dusíku jsou fixace (symbiotická, nesymbiotická), mineralizace (amonifikace), nitrifikace a denitrifikace. Během amonifikace je organicky vázaný dusík mineralizován chemoorganotrofními mikroorganismy na amoniak. Při nitrifikaci dochází k oxidaci amoniaku na dusitany (nitritace) a dále na dusičnany (nitratice). Nitrifikaci provádí autotrofní i heterotrofní mikroorganismy. První fázi nitrifikace (nitritaci) umožňují chemolitotrofní organismy AOB (viz. kapitola Dusitanový dusík č. 3.2.2). Druhé fáze nitratice se účastní mikroorganismy skupiny NOB (viz. kapitola Dusičnanový dusík č. 3.2.3). Heterotrofní nitrifikace jsou schopny mikroorganismy např. rodu *Pseudomonas* nebo *Bacillus*. Redukci produktů nitrifikace denitrifikací na plynný dusík umožňují mikroorganismy rodu *Nitrosomonas*, *Nitrosospira*, *Azotobacter*, ale i *Pseudomonas*, *Bacillus* a *Micrococcus* a mikroskopická vláknitá houba rodu *Fusarium* (Lellák et Kubíček, 1992). Procesy nitrifikace, denitrifikace, deamonifikace budou podrobněji probrány v kapitole Nitritace/deamonifikace č. 3.5.5, vzhledem k jejich významu pro tuto práci.

Vlivem člověka je globální cyklus dusíku velmi ovlivněn. Nárůst vstupů dusíku do koloběhu je uskutečňován používáním dusíkatých hnojiv, spalováním fosilních paliv, nárůstem pěstování bobovitých rostlin, spalováním biomasy a chovem dobytka. Dochází tak k uvolňování N_2O do atmosféry, který je 300x účinnějším skleníkovým plynem než methan a oxid uhličitý (Horwath et Bringezu, 2009).



Obrázek č. 1: Koloběh dusíku v životním prostředí

Sloučeniny dusíku z odpadních vod odstraňujeme z několika důvodů. Jedním z nich je vysoká spotřeba kyslíku na biochemickou oxidaci amoniakálního dusíku. Vyčerpá-li se rozpuštěný kyslík na oxidaci N-amon, sníží se obsahu kyslíku v recipientu a vzniká riziko úhynu ryb a jiných vodních živočichů. Dalším důvodem je nebezpečí vzniku methemoglobinémie u kojenců v souvislosti s vysokým obsahem dusitanů nebo dusičnanů v pitné vodě. Velmi aktuální je také riziko eutrofizace povrchových vod a toxické účinky nedisociované formy amoniakálního dusíku (NH_3) (Chudoba et al., 1991).

Odstraňovat sloučeniny dusíku z odpadních vod lze fyzikálně-chemickými procesy nebo procesy biologickými. Fyzikálně-chemické procesy jsou často finančně nákladné a dochází k zanášení dalších chemikálií do OV. K fyzikálně-chemickým metodám patří oddestilování z alkalického prostředí, stripování vzduchem nebo parou (Bonmati et Flotats, 2003), destilace a sedimentace (Battistoni et al., 1998), reverzní osmóza a membránová absorpce, mokrá oxidace vzduchem (Deiber et al., 1997) atd.

Biologické procesy zahrnují aerobní a anoxické procesy, během nichž dochází nejprve k oxidaci amoniakálního dusíku přes dusitany až na dusičnany (nitrifikace), poté dochází k redukci dusičnanového dusíku až na dusík elementární (denitrifikace) (Chudoba et al., 1991).

3.4.1 Nitrifikace

Nitrifikace je dvoustupňový aerobní proces, který probíhá díky působení litotrofních organismů tzv. nitrifikačních bakterií (Chudoba et al., 1991). Litotrofní organismy využívají jako zdroj uhlíku oxid uhličitý, pro zdárný průběh nitrifikace tudíž není zapotřebí organický substrát. Jak již bylo zmíněno výše, první stupeň nitrifikace (nitritace) probíhá za účasti AOB, tato skupina je zastoupena rody *Nitrosomonas*, *Nitrococcus*, *Nitrospira* a *Nitrocystis*. V průběhu nitritace dochází k oxidaci N-amon na dusitany. Druhý stupeň nitrifikace (nitratice) je umožněn činností NOB reprezentovaných rody *Nitrobacter* a *Nitrocystis*. Během nitratice jsou dusitany oxidovány na dusičnany. Obě skupiny nitrifikačních bakterií vykazují pomalý růst, nitratační však za určitých podmínek (nižší koncentrace kyslíku, změny teploty, zvýšení pH a následně zvýšení koncentrace FA) rostou o něco pomaleji, to může být mimo jiné příčinou hromadění dusitanů v průběhu nitrifikace. Chudoba et al. (1991) uvádějí, že obsah nitrifikačních bakterií v sušině aktivační směsi se pohybuje kolem 1 %

a že na oxidaci 1 g N-amon spotřebují 4,57 g kyslíku. Jedním z faktorů majících vliv na rychlost nitrifikace, je obsah rozpuštěného kyslíku. Ideální pro optimální průběh nitrifikace je koncentrace rozpuštěného kyslíku neklesající pod $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Klesne-li koncentrace rozpuštěného kyslíku pod tuto hranici, hrozí akumulace dusitanů a případné zastavení dalšího průběhu nitrifikace (Chudoba et al., 1991). Hodnota pH je dalším faktorem ovlivňujícím rychlost a průběh nitrifikace. Chudoba et al. (1991) uvádí optimální hodnoty pH pro rod *Nitrosomonas* v rozmezí 7,9 až 8,2 a pro rod *Nitrobacter* 7,2 až 7,6. Uvádí také, že zvýšení hodnoty pH může mít za následek akumulaci dusitanů. Avšak i snížením pH pod optimální hodnoty dochází k akumulaci FNA a dochází k inhibici nitrifikace (Anthonisen et al., 1976). Další faktory ovlivňující rychlost nitrifikace jsou teplota, stáří a zatížení kalu a složení odpadních vod. Pro ideální průběh nitrifikace jsou nejvhodnější teploty mezi $28 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $32 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Klesne-li teplota o $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$, rychlost nitrifikace se sníží přibližně o polovinu. Co se týče složení odpadních vod, ohrozit průběh nitrifikace může zejména obsah těžkých kovů, kyanidů, thiokyanatanů a dále meziproductů nitrifikace jako je FA a FNA (Chudoba et al., 1991).

V některých situacích dochází k inhibici nitrifikace, kdy dojde k jejímu zastavení ve fázi nitritace a nedochází k následné nitrataci tedy přeměně dusitanů na dusičnany. K tomu může dojít například, je-li příliš vysoká koncentrace amoniaku, dusitanů nebo nedostatečné množství kyslíku, vliv má také pH roztoku. Vlivem vysoké koncentrace amoniakálního dusíku dochází k inhibici činnosti rodů *Nitrobacter* a *Nitrocystis* (NOB), nemůže tedy docházet k oxidaci dusitanů na dusičnany a dusitany jsou akumulovány (Anthoniosen et al., 1976). Inhibice nitrifikace lze využít k úspoře organického substrátu a snížit množství energie potřebné k dodávání kyslíku. Tuto možnost podrobněji proberu níže.

3.4.2 Denitrifikace

Denitrifikace je anoxický proces, který probíhá díky činnosti heterotrofní bakterií, řadíme k nim rody *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Chromobacterium*, *Denitrobacillus* a další (Chudoba et al., 1991). Při denitrifikaci dochází k redukci dusitanů a dusičnanů na elementární dusík (N_2) nebo na oxid dusný (N_2O). Proces denitrifikace je velice citlivý na změny pH, denitrifikace bezproblémově probíhá v mezích pH 6 až 9. Na hodnotě pH také závisí množství vznikajících oxidů dusíku. Pokud dojde k nadávkování většího množství organického substrátu (methanolu) pH vzroste a je nutné do systému dávkovat kyselinu chlorovodíkovou (HCl), aby nedošlo ke zvýšení pH nad únosnou mez (8,0) kdyby došlo

k zastavení procesu. K narušení procesu dochází také tehdy, je-li dodávka metanolu nedostatečná, pak dochází k nárůstu koncentrace dusičnanů, pH klesá a je nutné do systému dodat hydroxid sodný (NaOH). Pro některé odpadní vody je velkým problémem nedostatek organického substrátu, který denitrifikační bakterie potřebují, proto je v některých případech nutné organický substrát dodávat nejčastěji ve formě metanolu. Dávkování tekutých zdrojů organického substrátu je náročné na zkušenosti a vzdělání personálu ČOV, při špatném dávkování může dojít k druhotnému znečištění čištěné vody. Alternativou je používání pevných zdrojů organického substrátu (bavlna, pšeničná sláma). Tato metoda je vhodná hlavně pro podzemní vody dále upravované na vodu pitnou (XuMing et JianLong, 2008).

Proces denitrifikace můžeme rozdělit na nitrátovou asimilaci a nitrátovou disimilaci. Při nitrátové asimilaci bakterie využívají oxidované formy dusíku k redukci na amoniak a následnému zabudování dusíku do své biomasy. Při nitrátové disimilaci bakterie využívají dusičnanový dusík jako konečný akceptor elektronu. Rod *Pseudomonas*, je schopen účastnit se jak nitrifikace (jako akceptor elektronu využívá kyslík), tak i denitrifikace (Chudoba et al., 1991).

Při denitrifikaci dochází k uvolňování hydroxidového aniontu (OH^-), čímž může docházet k zvyšování pH čištěné vody. Probíhá-li zároveň s denitrifikací nitrifikace, při níž vznikají kyseliny, je tento vliv vyrovnán. Rychlost denitrifikace je podobně jako nitrifikace ovlivněna teplotou, pH a složením čištěné vody atp. (Chudoba et al., 1991).

3.4.3 Netradiční biologické postupy odstraňování dusíku z odpadních vod

Využitím netradičních biologických postupů v praxi, by bylo možné významně snížit náklady na čištění odpadních vod, při využití těchto postupů není tak vysoká spotřeba organického substrátu potřebného k denitrifikaci, který je nezřídka nutné do systému dodávat ve formě např. methanolu. Netradiční biologické postupy jsou vhodné zejména pro OV s nízkým poměrem CHSK/N a nízkým obsahem organických látek např. kalová voda (Chudoba et al., 1976) . Princip netradičních biologických postupů spočívá v úpravě technologických podmínek, s cílem dosáhnout zkrácení nitrifikace. Při zkrácené nitrifikaci probíhá pouze první fáze nitrifikace (oxidace N-amon na dusitany). Fáze nitratace (oxidace dusitanů na dusičnany) neprobíhá, systém má nižší spotřebu kyslíku (cca 25 %). Při následujícím procesu denitritace není tak vysoká spotřeba organického substrátu (ušetřeno cca 40 %), jako při úplné denitrifikaci (Turk et Mavinic, 1989).

Aby proces zkrácené nitrifikace probíhal, je nutné řídit podmínky, při kterých nitritace/denitritace (oxidace N-amon na NO_2^- , následuje redukce NO_2^- na N_2) případně nitritace/deamonifikace (oxidace N-amon na NO_2^- , vzniklé NO_2^- reaguje s N-amon, vzniká N_2 a voda) probíhá, tak aby nedošlo k inhibici činnosti AOB a NOB (Aslan et Dahab, 2011). Mikroorganismy musí být přizpůsobeny vysokým koncentracím N- NO_2^- a nižšímu pH. Při nitritaci je uvolňován H^+ (viz. rovnice č. 1, v kapitole Nitritace/deamonifikace č. 3.5.4), důsledkem je pokles pH systému. Pokud by pH kleslo na úroveň, kdy by mohl být ohrožen průběh procesu je nutné systém neutralizovat přidáním zásady (např. NaOH). Většina studií byla provedena při vyšších teplotách, protože optimální teplota pro rychlý růst AOB je více než 25 °C, a s koncentrací rozpuštěného kyslíku v rozmezí 1-1,5 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (Aslan et Dahab, 2011). Porovnáme-li rychlost růstu AOB a NOB při 20 °C, AOB rostou výrazně rychleji než NOB (Hellings et al., 1998; Persson et al., 2013). Při nízkých koncentracích rozpuštěného kyslíku není N-amon odstraňován dostatečně (Ge et al , 2010, 2012.;Peng a Ge , 2011). Nové studie se zaměřují na možnost využít netradiční biologické postupy při nižších teplotách. Vezmeme-li v úvahu, že při nízkých teplotách mají NOB vyšší růstovou aktivitu než AOB, je aplikace netradičních biologických postupů za nižších teplot značně ztížena.

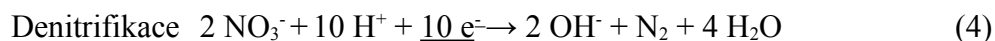
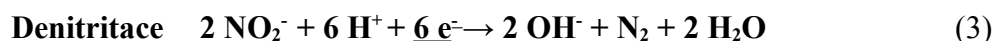
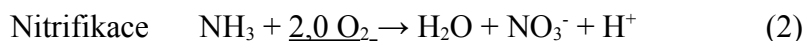
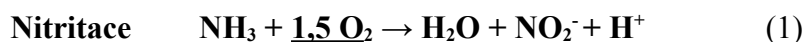
Jak zmiňují výše, mnoho prací se věnuje zkrácené nitrifikaci při vyšších teplotách (30 °C až 35 °C) a koncentraci rozpuštěného kyslíku 1-1,5 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Aslan et Dahab (2011) ve své práci potvrdili, že proces zkrácené nitrifikace lze uspokojivě aplikovat při teplotě

19 °C ± 1 °C, pokud je zároveň limitována koncentrace rozpuštěného kyslíku do 1 mg·l⁻¹. Při experimentu udržovali pH na hodnotách 7 až 7,5, pomocí hydroxidu sodného. Při vstupní koncentraci N-amon 100 mg·l⁻¹ dochází ke zpomalení oxidace N-amon ve srovnání s vyššími vstupními koncentracemi (150, 200 mg·l⁻¹). Pokus probíhal v modelu SBR a doba zdržení kalu v případě nižší koncentrace N-amon byla 168 hodin.

Níže podrobněji představím dvě užívané metody netradičních biologických postupů, existují však ještě další, které není nutné podrobněji představovat, jako příklad uvádím autotrofní denitrifikaci se sulfidickou sírou jako donorem elektronu.

3.4.4 Nitritace/denitritace

Jak již bylo zmíněno výše proces nitritace/denitritace je jedním z netradičních biologických postupů, odstraňování sloučenin dusíku z odpadních vod. Zavedením užívání tohoto postupu do praxe, lze ušetřit náklady na dodávání organického substrátu potřebného pro denitrifikaci a množství dodávaného kyslíku. Z níže uvedených rovnic je patrná úspora kyslíku a organického substrátu ve srovnání s klasickým postupem nitrifikace/denitrifikace.



Procesu nitritace/denitritace využívá model SHARON (Single reactor systém for High activity Ammonium Removal Over Nitrite) jedná se o reaktor, který funguje jako chemostat. Doba zdržení kalu je v tomto reaktoru shodná s hydraulickou dobou zdržení odpadní vody. Reaktor pracuje při stálém pH (cca 7), při vysokých teplotách 30 °C až 40 °C a pro vysoké koncentrace amoniakálního znečištění. Nejdůležitějším parametrem fungování tohoto systému je právě doba zdržení kalu, při které jsou AOB zvýhodněny oproti NOB, které při krátké době zdržení kalu nestačí narůst (Shalini and Joseph, 2012). Nitritaci/denitritaci však lze využít i při nízkých teplotách (do 20 °C) a pro nízké koncentrace N-amon ve vstupní odpadní vodě, za předpokladu limitovaného přísunu kyslíku (do 1 mg·l⁻¹) (Aslan et Dahab, 2011; Qiao

et al., 2009). Jianlong et Ning (2004) provedli experiment při koncentraci rozpuštěného kyslíku $1,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a teplotách $12 \text{ }^\circ\text{C}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.5 Nitritace/deamonifikace

Další netradiční biologický postup čištění odpadních vod je proces nitritace/deamonifikace. Principem nitritace/deamonifikace je bio-chemická reakce, při které reaguje amonný iont s dusitanovým iontem za vzniku elementárního dusíku a vody viz. zjednodušená rovnice č. 5 níže. Proces je umožněn činností chemolitotrofních organismů, není tedy nutné dodávat organický substrát (Kartal et al., 2010; Persson et al., 2013).



Proces nitritace/denitritace aplikovali při čištění odpadních vod Persson et al. (2013), kdy využili model ANAMMOX (anoxic ammonium oxidation) při nízkých teplotách $13\text{-}19 \text{ }^\circ\text{C}$. Při těchto teplotách proces fungoval uspokojivě, při snížení teploty na $10 \text{ }^\circ\text{C}$, byl systém nestabilní. Autoři provedli analýzu mikrobiálního zastoupení v systému při snížené teplotě a nezjistili výrazné změny. V biofilmu byl nejvíce zastoupen rod *Brocadia*, na rozhraní voda-biofilm *Nitrosomonas*, ale i menší množství *Brocadia*. Nízké zastoupení zaznamenali u rodů *Nitrobacetr* a *Nitrospira*. Tato analýza signalizuje, že i při snížení teploty, jsou více zastoupeny mikroorganismy skupiny AOB, nitratace stále probíhá v nízké míře a systém ANAMMOX je i nadále funkční.

Úspěchu také dosáhl experiment nitritace-ANAMMOX provozovaný v laboratorním modelu SBR při teplotě $12 \text{ }^\circ\text{C}$ a nízké vstupní koncentraci N-amon, který uskutečnil Hu et al., (2013).

Zmíním také systém CANON (Completely Autotrophic N-removal Over Nitrite) a systém OLAND (Oxygen – Limited Autotrophic Nitrification – Denitrification). Systém CANON lze úspěšně provozovat i při nízkých teplotách za předpokladu, že je omezen přísun kyslíku. U tohoto systému činí problémy zanášení reaktoru biomasou (Zhaozhi et al., 2012).

3.5 Selektivní inhibice NOB

Chceme-li v průběhu čištění odpadní vody trvale zachovat zkrácenou nitrifikaci, musíme udržet trvalou inhibici činnosti NOB a zároveň zachovat intenzivní činnost AOB. V životním prostředí i při konvenčním čištění odpadních vod je tento jev nežádoucí. Akumulace dusitanů při konvenčním čištění OV by působila inhibičně na činnost denitrifikačních mikroorganismů, denitrifikace by řádně neproběhla, dusitany by kontaminovali recipient a hrozil by úhyn vodních živočichů. Postup je však možné využít ke zkrácení nitrifikace a úspoře provozních nákladů. Trvalé inhibice NOB je možno dosáhnout několika způsoby, kolísáním pH, kolísáním koncentrací FA a FNA, limitováním koncentrace rozpuštěného kyslíku, krátkou dobou zdržení kalu v kombinaci s vysokou teplotou, provoz v systému SBR (Baeet al., 2002). Důležitou podmínkou, je udržet výše zmíněné hodnoty inhibující činnost NOB na úrovni, při které nedojde k inhibici činnosti AOB, aby nedošlo ke zpomalení procesu (Xie et al., 2012). Anthonisen et al., (1976) uvádějí, že minimální koncentrace při kterých dojde k inhibici NOB je $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ FA a $0,28 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ FNA. Nejvhodnějším řešením je kombinace více faktorů, což mimo jiné umožňuje udržet hodnoty inhibičních vlivů na minimu, které neovlivňuje činnost AOB (Radechovský et al., 2011).

3.6 Faktory ovlivňující průběh nitritace

Průběh a úspěšnost nitritace závisí na mnoha faktorech, tyto faktory spolu navzájem souvisí a jsou neoddělitelné. Hlavní z těchto faktorů jsou hodnota pH v systému čištěné vody, koncentrace rozpuštěného kyslíku, teplota, zastoupení jednotlivých forem dusíku, doba zdržení a zatížení kalu, složení odpadní vody.

3.6.1 Hodnota pH

V průběhu procesu nitritace se uvolňuje H^+ , v důsledku toho může docházet ke snižování pH v systému. Výrazné snížení pH může vést až k inhibici činnosti AOB a narušení průběhu procesu. NOB jsou k nižšímu pH tolerantnější, rod *Nitrobacter* toleruje hodnotu pH až 7,2 na rozdíl od rodu *Nitrosomonas*, který má spodní hranici 7,9. Pitter (2009) uvádí možnost inhibice nitritace při hodnotách pH pod 6 a nad 9.

3.6.2 Koncentrace rozpuštěného kyslíku

Množstvím dodávaného kyslíku je do určité míry možno proces nitritace řídit, tak aby nedošlo k nežádoucímu nárůstu dusičnanů a k poklesu koncentrace dusitanů, které chceme dosáhnout. Průběh nitritace a vliv koncentrace rozpuštěného kyslíku na její průběh zmiňují také v kapitole Nitritace/denitritace č. 3.3.4. Minimální množství kyslíku do systému dodáváno být musí, aby proběhla oxidace N-amon na dusitany. Příliš nízká koncentrace rozpuštěného kyslíku může zpomalit průběh nitritace (Guo et al., 2009). Aslan et al. (2009) uvádějí jako limitní hodnotu pro činnost AOB koncentraci rozpuštěného kyslíku $0,3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a pro NOB $1,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Aby nedošlo k nárůstu NOB a byla zachována činnost AOB je vhodné zvolit jako minimální koncentraci rozpuštěného kyslíku koncentraci mezi výše zmíněnými hodnotami. Guisasola et al. (2005) uvádějí saturační kyslíkovou konstantu pro AOB ($K_{\text{OAOB}} = 0,7 \text{ mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$).

3.6.3 Teplota

Vliv teploty na průběh nitritace je patrný hlavně na rychlosti procesu. Chudoba et al. (1991) uvádějí, že nitrifikace probíhá v rozmezí $5 \text{ }^\circ\text{C}$ až $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Při vyšších teplotách probíhá rychleji, při teplotě $5 \text{ }^\circ\text{C}$ je velice pomalá. Různým způsobem na odlišné teploty reagují také NOB a AOB. Při vysokých teplotách (nad $25 \text{ }^\circ\text{C}$) se významně zvyšuje rychlost růstu AOB, u NOB není při vzrůstající teplotě zrychlení růstu tak významné. Tohoto faktu využívá mnoho systémů, avšak dnes je snahou spíše snižování nákladů, tedy snaha provádět proces pokud možno za co nejnižší teploty. Pokud proces probíhá při atmosferických teplotách, není nutné zahřívání systému a tím výrazně klesají náklady na čištění OV.

3.6.4 Doba zdržení kalu

Významným faktorem ovlivňujícím průběh nitrifkace je také doba zdržení kalu. Je známo, že NOB rostou pomaleji než AOB, proto je možné využít tohoto faktu, k vyplavování NOB ze systému a tím zabránit průběhu nitrifkace. Je nutné zvolit optimální dobu zdržení, pokud by doba zdržení byla příliš krátká, docházelo by také k vyplavování AOB a nitrifkace by neprobíhala vůbec. Doba zdržení musí být taková, aby NOB ještě nestačili narůst, ale došlo k růstu AOB (Duan et al., 2013). Optimální doby zdržení pro růst AOB využívá např. systém SHARON zmiňovaný výše v kapitole Nitrifkace/denitrifkace č. 3.5.4

3.6.5 Zastoupení jednotlivých forem dusíku

Zastoupení forem dusíku hraje stěžejní roli především při fungování systému SBR. V průběhu procesu dochází ke změnám v koncentraci FA a FNA hlavně vlivem pH. Na začátku procesu je pH vyšší, převládá vliv FA, jak bylo zmíněno výše v průběhu nitrifkace klesá pH a spolu s ním klesá i inhibiční vliv FA. S poklesem pH naopak vzrůstá inhibiční vliv FNA (Radechovský et al., 2011).

3.6.6 Způsob průtoku čištěné odpadní vody - SBR (Sequencing batch reactor)

Systém SBR funguje jako spojení aktivační a dosazovací nádrže. Systém pracuje ve čtyřech cyklech, napouštění OV, aerace, usazování, čerpání vyčištěné vody. Při čerpání vyčištěné vody je v nádrži ponechán aktivovaný kal. V systému SBR je dosahováno významně větší úspěšnosti udržení zkrácené nitrifkace (selektivní inhibice NOB) oproti aktivačnímu systému s kontinuálním průtokem, kde se hydraulická charakteristika blíží ideálnímu promíchávání. Předpokládá se, že lepší udržení inhibice NOB je způsobeno kolísáním koncentrace FA a FNA, toto kolísání je zapříčiněno poklesem pH v průběhu procesu nitrifkace. Na začátku procesu je nejvyšší koncentrace N-amon a vysoké pH. Na začátku procesu tedy převládá inhibiční vliv FA. Při průběhu nitrifkace dochází k okyselení systému vlivem uvolňování H^+ (viz. rovnice č. 1 kapitola 3.3.4 Nitrifkace/denitrifkace), ubývá N-amon a dochází k nárůstu $N-NO_2^-$, zároveň dochází ke zvýšení inhibičního vlivu FNA. Aktivační systém s kontinuálním průtokem je náchylný k vytvoření rezistence NOB vůči

inhibičním vlivům, protože zde nedochází k takovým výkyvům v koncentraci FA a FNA (Radechovský et al., 2014).

SBR lze úspěšně provozovat (účinnost odstranění N-amon až 94%) za účelem odstraňování dusíku z OV i při nízkých teplotách, při využití metody Real-time aeration control (Guo et al., 2009). Principem metody je sledování pH v průběhu procesu, kontrola pH slouží, jako ukazatel průběhu nitrifikační reakce. Jakmile nitrifikační proces proběhne, pH klesne, a je nutné zastavit aeraci, aby neprobíhala nitrifikace. Guo et al., (2009) provozovali SBR s využitím metody Real-time aeration control a při 15 °C dosáhli akumulace dusitanů až 90%. Reaktor úspěšně dlouhodobě provozovali i v zimním období. Touto metodou lze s uspokojivými výsledky čistit i odpadní vody obsahující nízkou koncentrací N-amon ($40 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$).

3.7 Legislativa

Čištění odpadních vod upravuje Zákon č. 274/2001 Sb. o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích) ze dne 10. července 2001, zde jsou stanovovány základní pojmy týkající se především uspořádání kanalizace a ČOV. K tomuto zákonu je vydána prováděcí vyhláška č. 274/2001 Sb., ve které jsou definovány postupy kontrol míry znečištěné OV. Je zde definováno místo a četnost odběru vzorků dle počtu připojených EO na ČOV a minimální rozsah požadovaných rozborů. Kromě základního rozboru se provádí rozbor forem dusíku, je stanovován N-amon, celkový dusík a celkový anorganický dusík. Rozbory forem dusíku jsou ukazatelem účinnosti čištění OV.

V kapitole č. 1 uvádím vznik problémů s překračováním limitů sloučenin dusíku na odtoku z ČOV. Zmíním zde proto emisní standardy, které jsou definovány v Nařízení vlády č. 23/2011 Sb. ze dne 22. prosince 2010, 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, ve znění nařízení vlády č. 229/2007 Sb. Emisní standardy a minimální účinnost odstranění N-amon a celkového dusíku uvádím níže v tabulce č. 1.

Tabulka č. 1: Tabulka emisních standardů a minimální účinnost odstranění N-amon a Ncelk

Kapacita ČOV (EO)	N-amon (přípustná c mg·l ⁻¹)	N-amon (max. c mg·l ⁻¹)	Ncelk (průměr c mg·l ⁻¹)	Ncelk (max. c mg·l ⁻¹)	N-amon (minimální % odstranění)	Ncelk (minimální % odstranění)
<500	—	—	—	—	—	—
500 - 2000	20	40	—	—	50	—
2001 - 10000	15	30	—	—	60	—
10001 - 100000	—	—	15	30	—	70
> 100000	—	—	10	20	—	70

Emisní limity tedy maximální míra znečištění, kterou je možné vypouštět do podzemních vod stanovuje nařízení vlády č. 416/ 2010 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění odpadních vod a náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod podzemních.

V zákoně č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon) je definován pojem norma environmentální kvality, kterou se rozumí koncentrace znečišťující látky nebo skupiny látek ve vodě, sedimentech nebo živých organismech, která nesmí být překročena z důvodů ochrany lidského zdraví a životního prostředí.

Dalším legislativním dokumentem, důležitým pro určení znečištění odpadních vod je Nařízení vlády č. 143/2012 Sb. ze dne 28. března 2012 o postupu pro určování znečištění odpadních vod, provádění odečtů množství znečištění a měření objemu vypouštěných odpadních vod do povrchových vod. Dále také Vyhláška č. 123/2012 Sb. ze dne 30. března 2012 o poplatcích za vypouštění odpadních vod do vod povrchových, která mimo jiné upravuje provádění laboratorních analýz a prokazování způsobilosti k jejich provádění v oblasti odpadních vod.

4 Materiál a metody

V této kapitole shrnuji parametry při kterých probíhal laboratorní experiment a uvádím přístroje pomocí kterých byla prováděna analýza vzorků. Tato práce navazuje na již probíhající experiment, který započal v únoru 2011. Celkem probíhal tři roky. Fázi zpracování laboratorního modelu v práci nezmiňuji, není pro tuto práci podstatná a je detailně popsána v diplomové práci Ing. Heleny Hrnčířové (2012).

4.1 Laboratorní model

Laboratorní experiment probíhal v biologickém SBR reaktoru o celkovém objemu 2,5 l, objem čištěné vody činil 1,5 l. Reaktor byl umístěn v termostatické skříni s udržovanou teplotou 15 °C. Hrubobublinná aerace v reaktoru byla zajištěna akvaristickým motorkem. Koncentrace kyslíku nebyla limitována, po celou dobu experimentu se pohybovala kolem 5-10 mg·l⁻¹. Přítok a odtok OV byl zajištěn peristaltickými čerpadly. Na počátku experimentu bylo nutné reaktor inokulovat směsí kalové vody z odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu z ústřední čistírny odpadních vod v Praze a vratného aktivovaného kalu v poměru 1:1,5 (Radechovský et al., 2013). Během experimentu byla čištěna kalová voda, která byla zředována vodovodní vodou, poměr obou složek se během experimentu měnil tak, aby koncentrace N-amon se měnila v jednotlivých fázích experimentu (150, 75, 75, 75 mg·l⁻¹).

První etapa experimentu probíhala od 323. dne do 384. dne celkem 61 dní. Vstupní koncentrace N-amon se pohybovala kolem 150 mg·l⁻¹. Hydraulická doba zdržení byla 18 hodin, během dne proběhly dva pracovní cykly a průtok reaktorem za den byl 2000 ml.

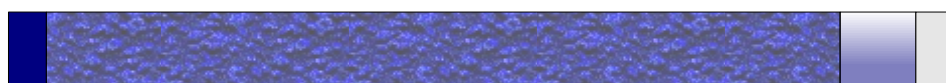
Od 385. dne do 443. probíhala druhá etapa trvající 58 dní, během této etapy došlo ke snížení vstupní koncentrace N-amon na 75 mg·l⁻¹. Změnila se hydraulická doba zdržení na 9,8 hodiny a průtok OV reaktorem byl navýšen na 4000 ml za den.





Třetí etapa (444. až 475. den provozu experimentu, celkem 31 dní) a čtvrtá etapa (476. až 511. den, 35 dní) probíhaly při shodných podmínkách jako druhá etapa, v rámci experimentu bylo toto období rozděleno do tří etap vzhledem k vývoji nitrifikační aktivity v jeho průběhu. Přehled parametrů jednotlivých etap uvádím v následující tabulce č. 2.

Tabulka č. 2 Podmínky jednotlivých etap experimentu

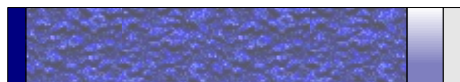
Etapa	Doba trvání (dny)	Dny provozu	Koncentrace N-amon ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	Θ (hod)	Počet cyklů za den	Q ($\text{ml}\cdot\text{d}^{-1}$)	Teplota ($^{\circ}\text{C}$)	B_v N-amon ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)
1	61	323 - 384	150	18	2	2000	15	0,2
2	58	385 - 443	75	9,8	4	4000		
3	31	444 - 475	75	9,2	4	4000		
4	35	476 - 511	75	9	4	4000		

Během experimentu nedocházelo k regulaci pH, tím byla omezena účinnost odstranění N-amon (Jeníček et al., 2004; Radechovský et al., 2013). V první fázi cyklu byla čerpána směs kalové a vodovodní vody do reaktoru, tak aby celkový objem čištěné vody byl 1,5 l. Po odčerpání vody z reaktoru byl v reaktoru většinou ponechán aktivovaný kal o objemu 0,5 l. Průběh pracovních cyklů je znázorněn ve schématu na obrázcích č. 2 a 3 níže.



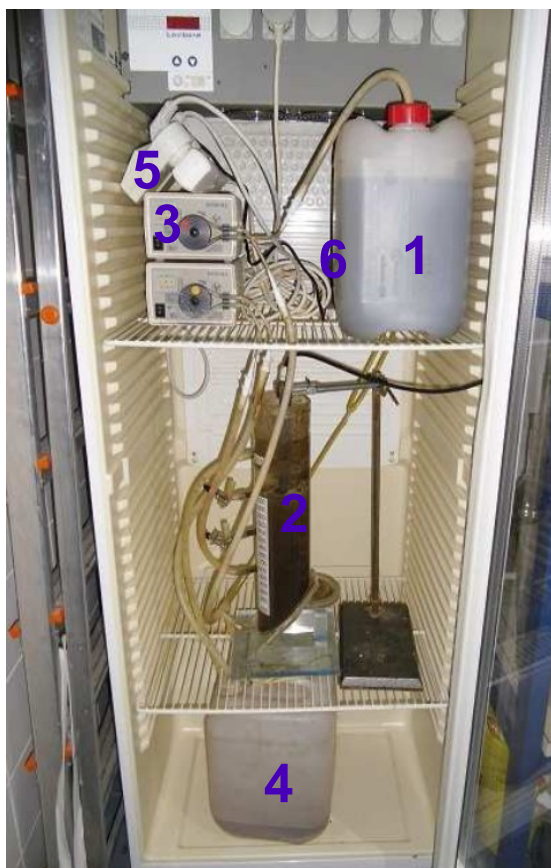
-  Napouštění OV 10 minut
-  Fáze aerace 11 hodin a 20 minut
-  Fáze sedimentace 20 minut
-  Vypouštění vyčištěné vody 10 minut

Obrázek č. 2: Schéma popisující průběh cyklu v SBR (2 cykly/24 hodin, 1. etapa)



- Napouštění OV 10 minut
- Fáze aerace 5 hodin a 20 minut
- Fáze sedimentace 20 minut
- Vypouštění vyčištěné vody 10 minut

Obrázek č.3: Schéma popisující průběh cyklu v SBR (4 cykly/24 hodin, 2. až 4. etapa)



Obrázek č. 4: Termostatická skříň s SBR reaktorem

1- vstup (naředěná kalová voda), 2- reaktor, 3- peristaltická čerpadla, 4- výstup (přečištěná voda), 5- časové spínače, 6- motorek aerace

4.2 Analytická stanovení

V průběhu experimentu bylo pravidelně každý týden prováděno měření zahrnující stanovení zastoupení jednotlivých forem dusíku (N-amon, N-NO₂⁻ a N-NO₃⁻) ve výstupu a (N-amon) ve vstupu, stanovení CHSK_{Cr} odstředěného a homogenizovaného vzorku ze vstupu a z výstupu. V reaktoru byla měřena teplota, pH a obsah rozpuštěného kyslíku. Teplota a pH bylo měřeno také ve vstupní OV. Jednou za čtrnáct dní byl z odstředěného a neodstředěného vzorku z reaktoru sušením a ztrátou žíháním (ZŽ) stanovován obsah veškerých látek (VL), rozpuštěných látek (RL), nerozpuštěných látek (NL). Ze získaných dat bylo stanoveno zastoupení organických a anorganických látek.

4.3 Složení kalové vody použité k testům

Pro experiment byla využita směs kalové vody a aktivovaného kalu z ÚČOV Praha, u které byly stanoveny všechny důležité vlastnosti CHSK odstředěného a neodstředěného vzorku, pH, stanovení VL, NL, RL a ZŽ. Pomocí kyvetových testů (č. 10071, č. 8190) firmy HACH byl stanoven celkový obsah dusíku a fosforu. Dle Horákové a kol. (2003) byly stanoveny hodnoty KNK_{4,5} a KNK_{6,5}. Hodnota KNK_{6,5} byla stanovována, protože na konci cyklu v systému SBR pH dosahuje cca hodnoty 6,5. V tabulce č. 3 uvádím hodnoty se směrodatnou odchylkou naměřené během experimentu.

Tabulka č. 3: Průměrné hodnoty naměřené v kalové vodě z ÚČOV Praha

pH	8,43 ± 0,13
KNK_{4,5} (mmol·l⁻¹)	99 ± 13
KNK_{6,5} (mmol·l⁻¹)	50 ± 7
N_{celk} (mg· l⁻¹)	1201 ± 201
P_{celk} (mg· l⁻¹)	160 ± 55
N-amon(mg· l⁻¹)	1426 ± 246
CHSK_{odstř.}(mg· l⁻¹)	2884 ± 1076
CHSK_{homog.}(mg· l⁻¹)	1727 ± 393
VL (g· l⁻¹)	3,72 ± 1,74
VL_{org} (g l⁻¹)	2,34 ± 1,27
NL (g· l⁻¹)	1,36 ± 0,37
RL (g· l⁻¹)	0,93 ± 1,61

4.4 Průběh kinetického testu

Během experimentu byl v průběhu každé etapy proveden kinetický test, který sloužil k popisu průběhu čištění během jednoho cyklu. Kinetický test probíhal po celou dobu cyklu. Test probíhal tak, že bylo každou hodinu měřeno pH v reaktoru a byl odebrán vzorek z reaktoru. Vzorek byl odstředěn (po dobu 12 minut při 9500 otáčkách za minutu) a provedlo se stanovení obsahu N-amon, N-NO₃⁻ a N-NO₂⁻. Zároveň byla v systému průběžně stanovována hodnota pH a koncentrace rozpuštěného kyslíku.

4.5 Přístroje a zařízení

V této kapitole jsou vyjmenovány přístroje užívané pro laboratorní stanovení. V následující tabulce uvádím jednotlivé laboratorní úkony a laboratorní přístroje.

Tabulka č. 4: Přehled laboratorních přístrojů

Laboratorní práce	Přístroj
Stanovení forem N a CHSK	spektrofotometr HACH DR/4000
Měření pH a teploty	pH metr WTW pH 340i se sondou WTW pH-electrode Sen Tix 21
Měření koncentrace rozpuštěného kyslíku	Oxi-metr WTW oxi 340i se sondou WTW Cell Ox 325
Kontinuální měření a zaznamenávání pH	sonda Gryf PCL 321 XB2 a PC se softwarem Gryf Magic XBC
Odstředování vzorků	odstředivka Hettlich-Rotina 420
Mineralizace vzorku pro stanovení CHSK	mineralizační box HACH DRB 200
Sušení vzorků	sušárna BMT typu ECOCELL 55
Ztráta žiháním	elektrická muflova pec ELSKLO spol. s.r.o.
Vážení (gravimetrická stanovení)	analytické váhy DENVER INSTRUMENT SL-234 a SL-2002
Odpaření vody před sušením a žiháním vzorků	topná ploténka STUART CB 500
Odměřování vzorku při jeho ředění	mechanické pipety Eppendorf

4.6 Analytické rozbory vzorků

4.6.1 Měření teploty, pH a koncentrace rozpuštěného kyslíku

Měření pH a koncentrace rozpuštěného kyslíku probíhalo vždy dvakrát během jednoho laboratorního měření. První měření bylo provedeno na konci procesu (10 minut před koncem aerace), kdy je pH nejnižší v důsledku proběhlé nitrifikace (viz rovnice č. 1, kapitola č. 3.3.4.). Druhé měření probíhalo na začátku procesu (10 minut po začátku aerace), po načerpání nové OV, kdy je pH nejvyšší. Teplota a pH bylo měřeno vždy ve vstupní odpadní vodě (dále uvádím jako vstup) a v reaktoru. Měření pH probíhalo rovněž kontinuálně, aby vznikl jasný přehled o změnách pH v průběhu procesu, diskontinuální měření pH na začátku a konci procesu by bylo pro tuto práci nedostačující. Diskontinuální měření sloužilo zároveň jako kontrola fungování kontinuálního měření. Měření probíhalo přístroji uvedenými v tabulce Přehled laboratorních přístrojů č. 4.

4.6.2 Měření koncentrace jednotlivých forem dusíku (N-amon, N-NO₂⁻, N-NO₃⁻)

Zastoupení jednotlivých forem dusíku bylo stanovováno na spektrofotometru HACH DR/4000. Vzorky odebrané ze vstupu a výstupu, byly odstředěny na odstředivce Hettlich-Rotina 420 po dobu 12 minut při 9500 otáčkách za minutu. Po odstředění bylo nutné vzorky naředit demineralizovanou vodou v odměrných baňkách na měřitelnou koncentraci. Stanovení jednotlivých forem dusíku se provádí, aby bylo možné porovnat účinnost odstranění N-amon, úspěšnost akumulace dusitanů, případně selhání systému a nárůst koncentrace dusičnanů.

Koncentrace N-amon byla měřena ve vstupu i výstupu indofenolovou metodou při vlnové délce $\lambda = 655$ nm a v kyvetách optické dráhy 1 cm (Horáková a kol., 2003).

Stanovení koncentrace dusitanového dusíku bylo prováděno rovněž podle Horákové a kol. (2003) spektrofotometickým stanovením s amidem kyseliny sulfanilové a N-(1-naftyl)-1,2-ethylendiamin-dihydrochloridem při vlnové délce $\lambda = 540$ nm v kyvetách optické dráhy 1 palec. Stanovení probíhalo u vstupní i výstupní OV.

Spektrofotometrické stanovení dusičnanového dusíku s 2,6-dimethylfenolem

ve fotometrických zkumavkách probíhalo pro vzorek ze vstupu a výstupu, taktéž dle Horákové a kol. (2003). Stanovení N-NO_3^- probíhalo při vlnové délce $\lambda = 340 \text{ nm}$.

4.6.3 Měření chemické spotřeby kyslíku (CHSK_{Cr})

Pro stanovení hodnoty CHSK byla využívána spektrofotometrická semimikrometoda s dichromanem draselným dle Horákové a kol. (2003). Stanovení se provádí se vzorkem ze vstupu a z výstupu, oba vzorky bylo nejprve nutné odstředit na odstředivce. Do mineralizačních zkumavek bylo odpipetováno potřebné množství vzorku a byla přidána chemická činidla ke vzorkům. Po této přípravě vzorků, je nutné nechat vzorek po dobu dvou hodin při $150 \text{ }^\circ\text{C}$ v mineralizačním boxu. Po vychladnutí mineralizovaných vzorků probíhá měření na spektrofotometru při vlnové délce $\lambda = 600 \text{ nm}$. Je nutné vyloučit rušivý vliv způsobený oxidací dusitanů, proto se provádí přepočtení výsledku vzorku z výstupu dle následujícího vzorce, který vychází ze stechiometrického poměru oxidace dusitanů během stanovení.

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

CHSK_v = CHSK ve výstupu

CHSK_n = CHSK naměřené ve výstupu

N-NO_2^- = koncentrace dusitanového dusíku v výstupu

4.6.4 Stanovení VL, NL, RL, ZŽ a rozpuštěných anorganických solí (RAS)

Pro toto stanovení byly odebrány vždy dva vzorky přímo z reaktoru, jeden byl odstředěn na odstředivce, druhý zůstal homogenizovaný. Oba vzorky byly zahřívány na topné ploténce, dokud se neodpařila veškerá voda, poté byly umístěny do sušárny. Po dvou hodinách při $105 \text{ }^\circ\text{C}$, se vzorky umístily do exikátoru vychladnout, aby bylo možné je zvážit a stanovit hodnoty VL, NL a RL. Poté byly vzorky umístěny do muflové pece a žíhány jednu hodinu při $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Po vychladnutí v exikátoru a zvážení byly stanoveny hodnoty VL_{org} , NL_{org} , RL_{org} a RAS. Byl využit postup dle Horákové a kol. (2003).

4.7 Výpočty základních parametrů průběhu čištění odpadní vody

4.7.1 Hydraulická doba zdržení (Θ)

Hydraulická doba zdržení udává dobu, kterou stráví čištěná voda v reaktoru. Je definována jako poměr objemu reaktoru V (m^3) k přítoku Q ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).

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

(Chudoba et al., 1976)

4.7.2 Objemové zatížení (B_v)

Objemové zatížení reaktoru charakterizuje množství znečištění na jednotkový objem reaktoru za určité časové období.

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

(Chudoba et al., 1976)

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

4.7.3 Účinnost odstranění znečištění (E)

Účinnost odstranění znečišťující látky je dána poměrem koncentrace na vstupu a výstupu z reaktoru. Pro potřeby této práce byla stanovena účinnost odstranění N-amon a CHSK.

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

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

(Chudoba et al., 1976)

4.7.4 Zastoupení dusitanů mezi oxidovanými formami dusíku na konci cyklu SBR (% N-NO₂⁻)

Podíl dusitanů mezi oxidovanými formami se stanoví jako podíl výstupní koncentrace N-NO₂⁻ k součtu výstupních koncentrací N-NO₂⁻ a N-NO₃⁻.

$$\% \text{ cN-NO}_2 = [\text{cN-NO}_2 / (\text{cN-NO}_2 + \text{cN-NO}_3)] \cdot 100$$

4.7.5 Aktuální koncentrace FA a FNA

$$C_{\text{FA}}(\text{mg/l NH}_3) = 17/14 \cdot \{(C_{\text{N-amon}} \cdot 10^{\text{pH}}) / [\exp(6334/(273 + ^\circ\text{C})) + 10^{\text{pH}}]\}$$
$$C_{\text{FNA}}(\text{mg/l HNO}_2) = 47/14 \cdot \{C_{\text{N-NO}_2} / [\exp(-2300/(273 + ^\circ\text{C})) + 10^{\text{pH}}] + 1\}$$

(Anthonisen et al., 1976)

4.7.6 Výpočet koncentrace N-amon a N-NO₂⁻ v reaktoru na počátku cyklu

$$(C_{\text{N-amon}}, C_{\text{N-NO}_2})$$

$$C_{\text{N-amon}} = (C_{\text{N-amon}} \text{ výstup} \cdot X + C_{\text{N-amon}} \text{ vstup} \cdot Q) / \text{pracovní objem reaktoru} \quad [\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}]$$

$$C_{\text{N-NO}_2} = (C_{\text{N-NO}_2} \text{ výstup} \cdot X + C_{\text{N-NO}_2} \text{ vstup} \cdot Q) / \text{pracovní objem reaktoru} \quad [\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}]$$

X = objem vody zůstávající v reaktoru po odtoku vyčištěné vody [l]

Q = objem surové vody přicházející do reaktoru v jednom cyklu [l]

5 Výsledky

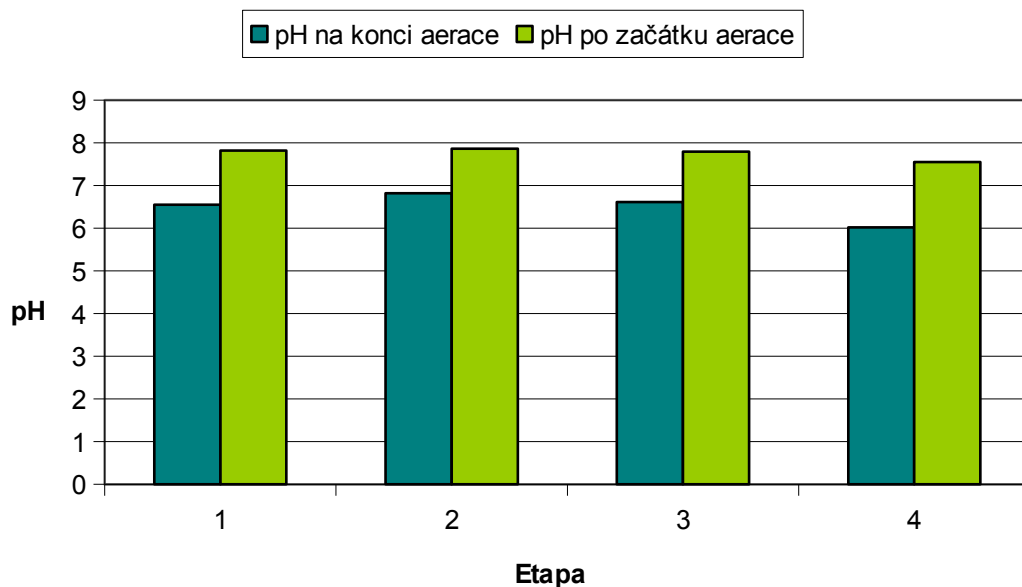
V této části práce budou shrnuty výsledky laboratorního experimentu, který probíhal v rámci dlouhodobého experimentu, jak zmiňuji v kapitole Materiál a metody č. 4. Pomocí grafů budou shrnuty a okomentovány výsledky každé etapy jednotlivě a také souhrn všech čtyř etap.

5.1 Shrnutí jednotlivých etap experimentu

Tato kapitola se zabývá parametry, které byly naměřeny během laboratorních měření v průběhu celého experimentu (čtyř fází, kterým se věnuje tato práce).

5.1.1 Naměřené hodnoty pH

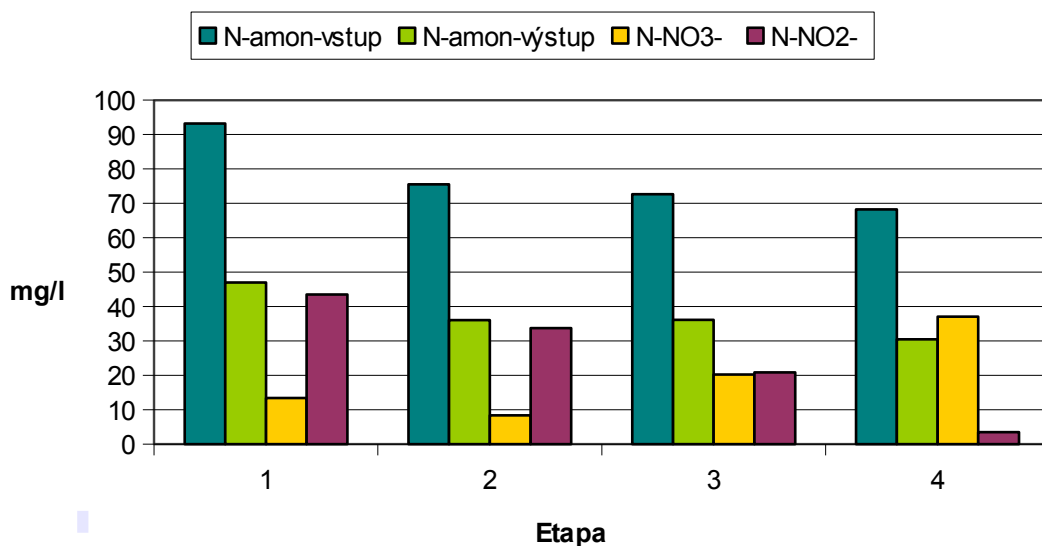
Průměrné hodnoty pH na konci a na začátku aerace se v jednotlivých etapách příliš nelišily. Na konci aerace se pohybovaly v rozmezí 6 a 6,8. Průměrné hodnoty po začátku aerace nabývaly hodnot od 7,5 do 7,8.



Graf č. 1: Průměrné hodnoty pH v rámci jednotlivých etap experimentu

5.1.2 Zastoupení jednotlivých forem dusíku ve výstupu a množství vstupního N-amon

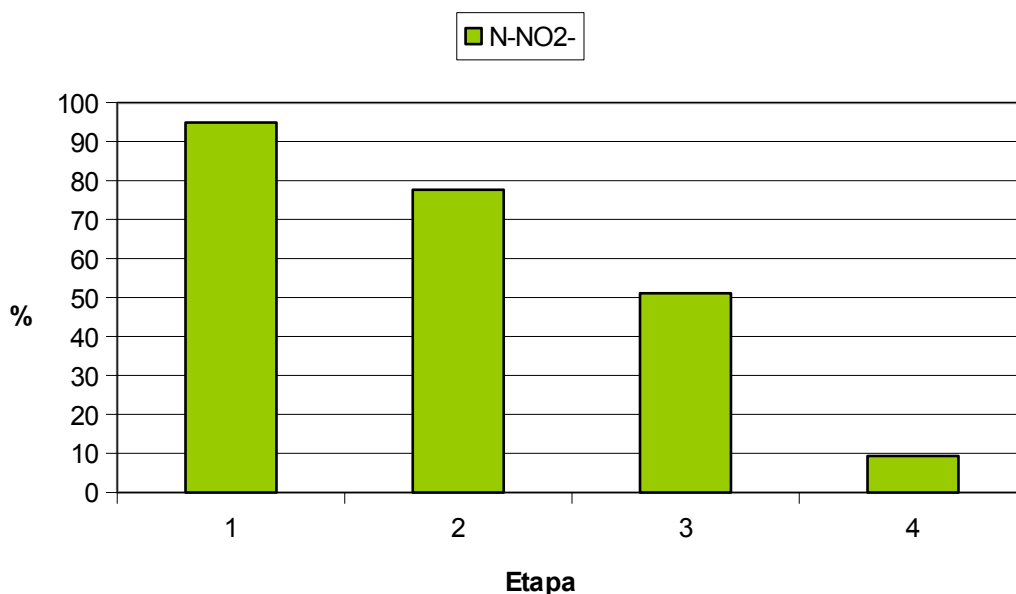
Z grafu je patrné, snižování koncentrace dusitanů ve výstupu, počínající ve druhé etapě experimentu, kdy došlo ke snížení vstupní koncentrace N-amon ze 150 mg·l⁻¹ na 75 mg·l⁻¹. Zároveň narůstá koncentrace dusičnanů ve výstupu. Změna zastoupení dusitanů a dusičnanů souvisí se snížením inhibičního vlivu FA při snížení vstupní koncentrace N-amon a tím způsobeného nárůstu NOB v systému.



Graf č. 2: Zastoupení forem N ve výstupu a počáteční koncentrace N-amon

5.1.3 Zastoupení dusitanů mezi konečnými produkty procesu

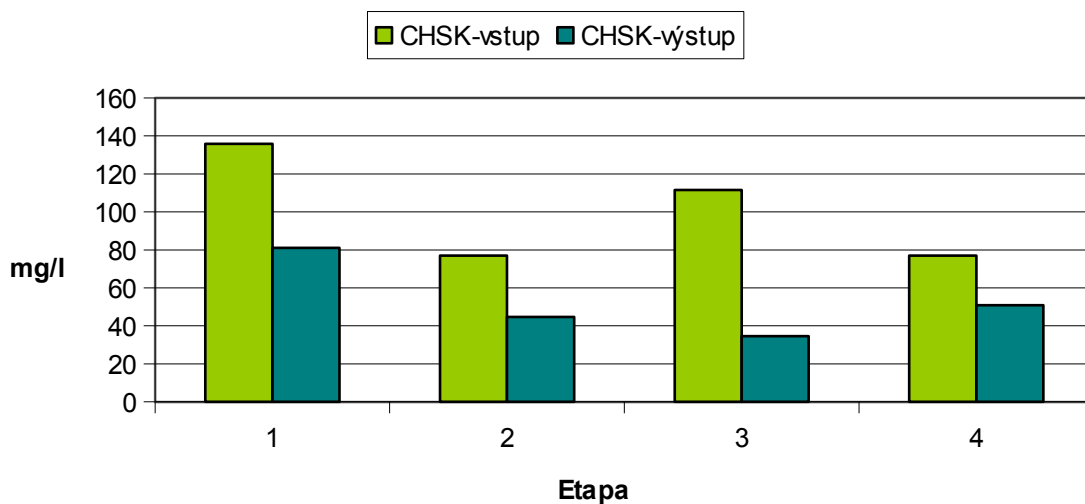
Z grafu je patrné, snižování zastoupení dusitanů mezi oxidovanými formami dusíku ve výstupní vodě v důsledku narušení průběhu nitritace/denitritace. Vlivem snížení vstupní hladiny N-amon jak uvádím v předchozí kapitole č. 5.1.2., byl narušen probíhající zkrácený proces nitrifikace a v systému postupně probíhá kompletní nitrifikace. V první etapě, je průměrné procentuální zastoupení N-NO_2^- 95 %, ve druhé 78 %. Ke zlomu došlo ve třetí etapě, kdy procentuální zastoupení N-NO_2^- pokleslo na 51 %, ve čtvrté etapě dosahuje pouze 10%.



Graf č. 3: Zastoupení dusitanů mezi oxidovanými formami dusíku ve výstupu z reaktoru

5.1.4 Koncentrace CHSK ve vstupu a výstupu

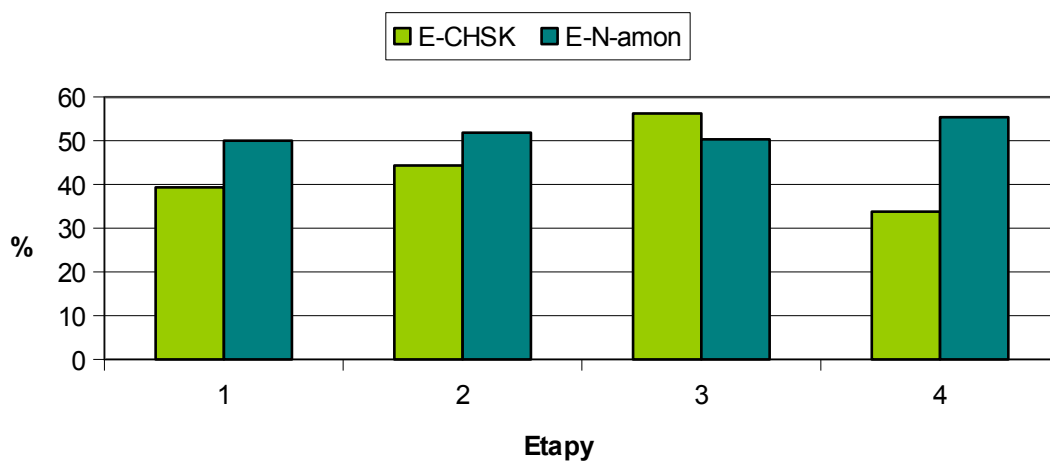
Následující graf znázorňuje koncentrace množství organických látek ve vstupu a výstupu vyjádřených jako CHSK.



Graf č. 4: Koncentrace CHSK ve vstupu a výstupu v jednotlivých etapách

5.1.5 Účinnost odstranění CHSK a N-amon

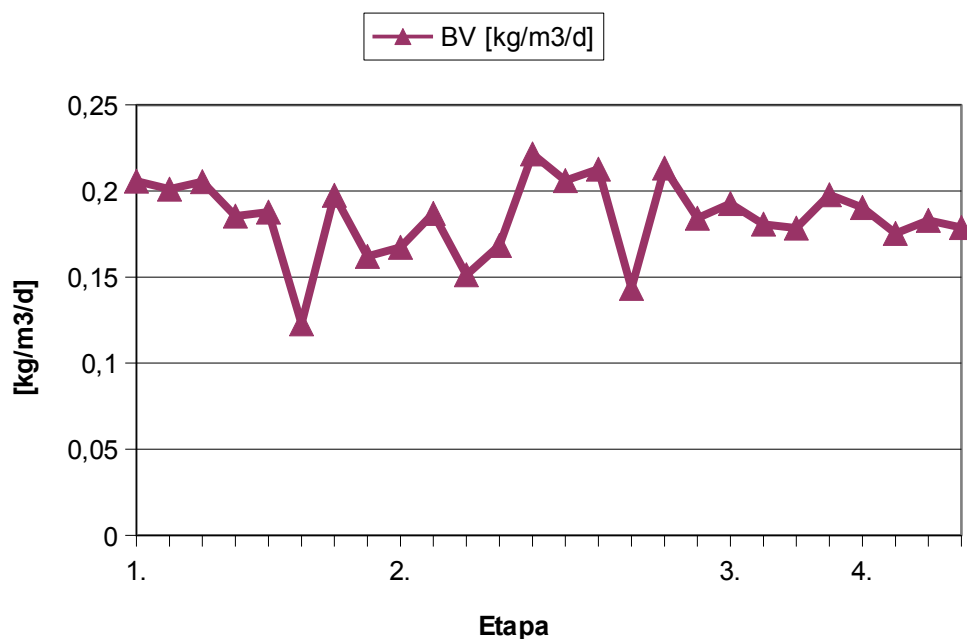
Graf č. 5 uvádí průměrné E_{CHSK} a $E_{\text{N-amon}}$ v jednotlivých etapách. Průměrná účinnost odstranění CHSK v průběhu experimentu se pohybovala od 33 % do 56 %, průměrná účinnost odstranění N-amon byla 50 % a 55 %.



Graf č 5: Účinnost odstranění CHSK a N-amon v jednotlivých etapách

5.1.6 Oběmové zatížení reaktoru

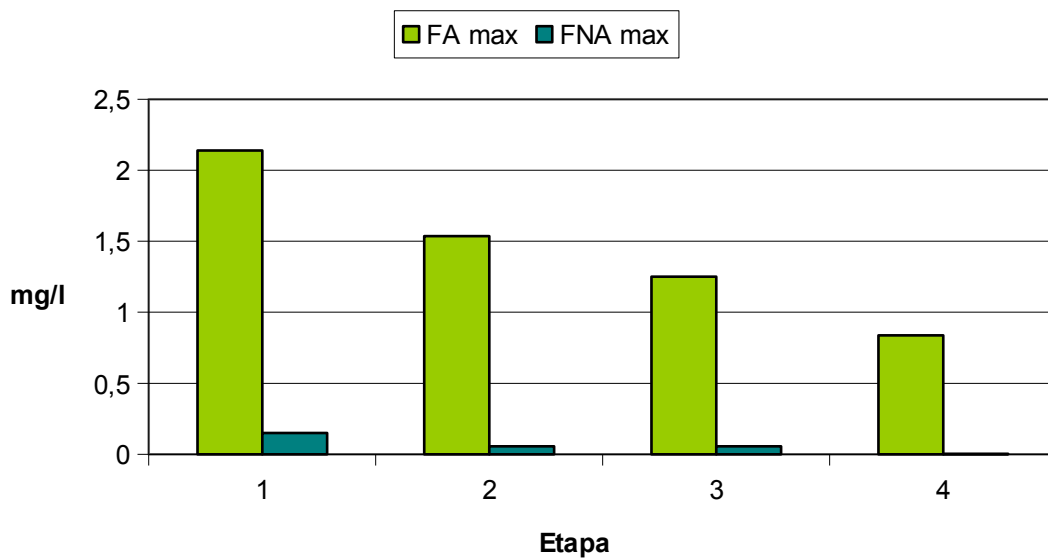
Objemové zatížení reaktoru v průběhu experimentu oscilovalo na hodnotách $0,2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Minimální hodnota byla $0,12 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ maximální $0,22 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$.



Graf č. 6: Objemové zatížení reaktoru během experimentu

5.1.7 Koncentrace FA a FNA

Průměrné koncentrace FA a FNA během jednotlivých etap znázorňuje následující graf č. 7. Průměrná hodnota FA během experimentu se pohybovala v rozmezí $0,84$ až $2,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Maximální koncentrace dosáhla hodnoty $6,4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, minimální $0,28 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, obě hodnoty byly naměřeny během první etapy experimentu. Koncentrace FNA v průběhu etap nabývala průměrných hodnot $0,003 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ až $0,15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Maximální hodnota byla naměřena v rámci první etapy a dosahovala $1,03 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, nejnižší hodnota byla naměřena během čtvrté etapy a dosahovala hodnoty $0,0004 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.



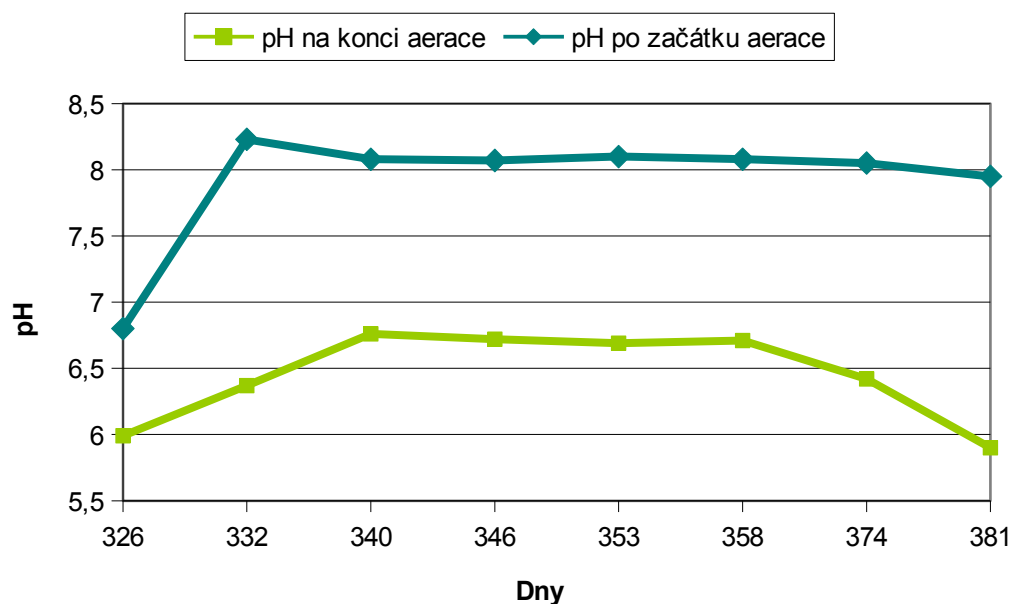
Graf č. 7: Maximální koncentrace FA a FNA v reaktoru

5.2 První etapa experimentu (vstupní koncentrace N-amon 150 mg·l⁻¹)

První etapa experimentu probíhala od 326. do 381. dne experimentu. V průběhu 1. etapy se koncentrace N-amon pohybovala v rozmezí 122,8 mg·l⁻¹ až 155,8 mg·l⁻¹. Průtok reaktorem činil 2000 l za den. Během dne proběhly dva cykly trvající 12 hodin. Hydraulická doba zdržení byla 18 hodin. Teplota dosahovala 14,4 °C až 15 °C. Objemové zatížení reaktoru kolísalo kolem hodnoty 0,2 kg·m⁻³·d⁻¹. Objemové zatížení po celou dobu experimentu oscillovalo kolem této hodnoty viz. graf č. 6.

5.2.1 pH

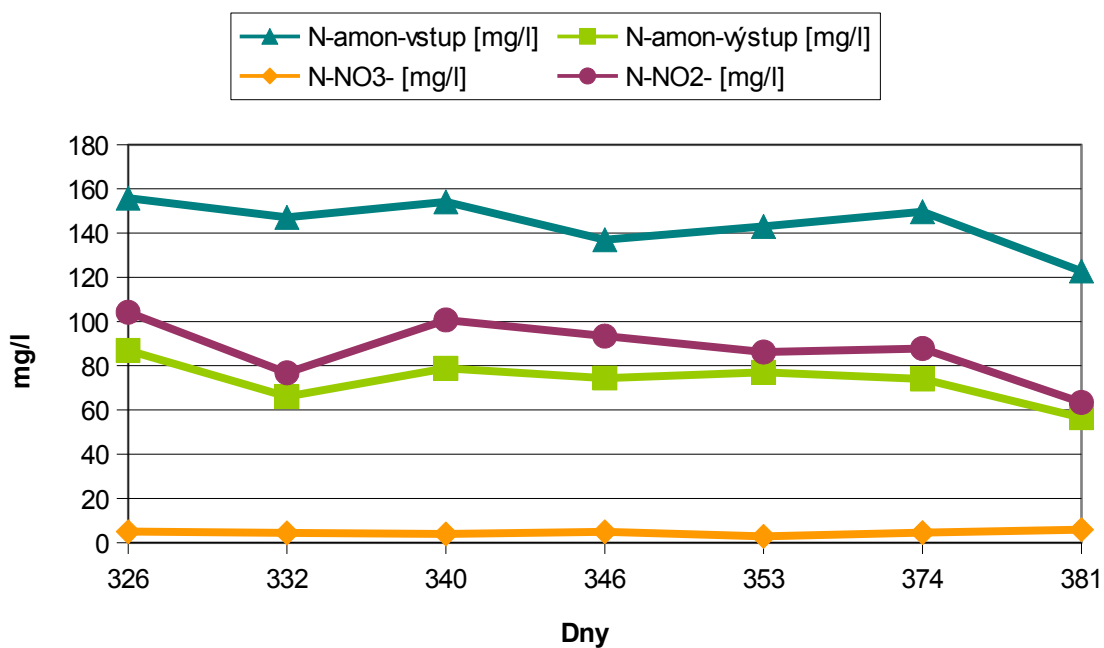
V grafu je znázorněna rozdílná hodnota pH na konci a začátku cyklu. Na začátku cyklu pH dosahuje hodnot od 6,8 až 8,2. Na konci cyklu nabývá hodnot 5,9 až 6,8. Podrobné informace o naměřených hodnotách jsou uvedeny v příloze č. 1.



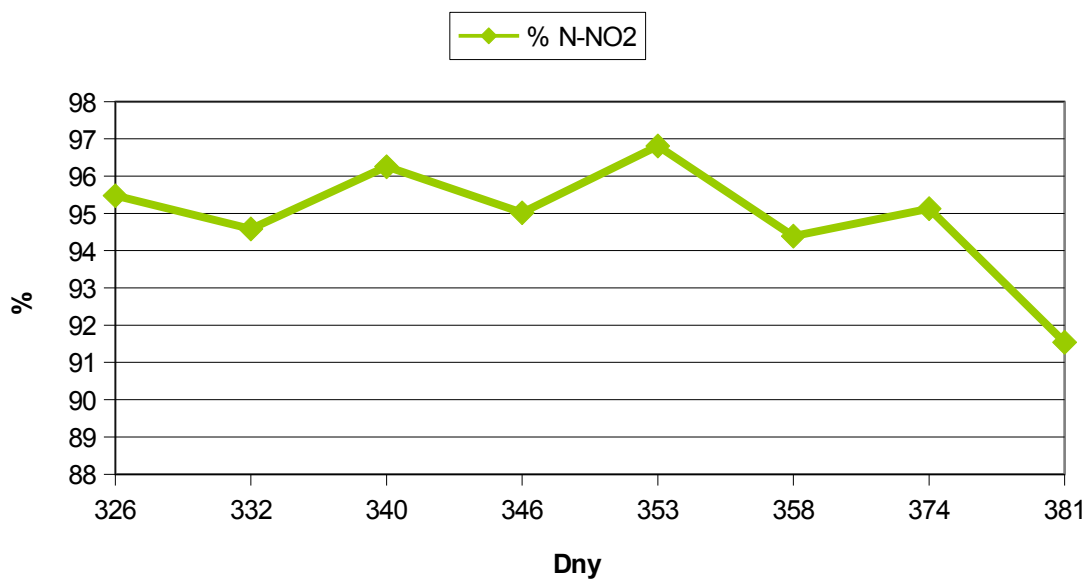
Graf č. 8: Hodnoty pH na začátku a na konci cyklu naměřené v průběhu 1. etapy

5.2.2 Zastoupení jednotlivých forem dusíku ve výstupu a množství vstupního N-amon

Během 1. etapy docházelo k akumulaci $N-NO_2^-$ (graf č. 9), zastoupení dusitanové formy N dosahovalo až 96,8 % (graf č. 10). Koncentrace $N-NO_3^-$ v systému byla minimální (max. $5,86 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), což je znázorněno v grafu č. 9.



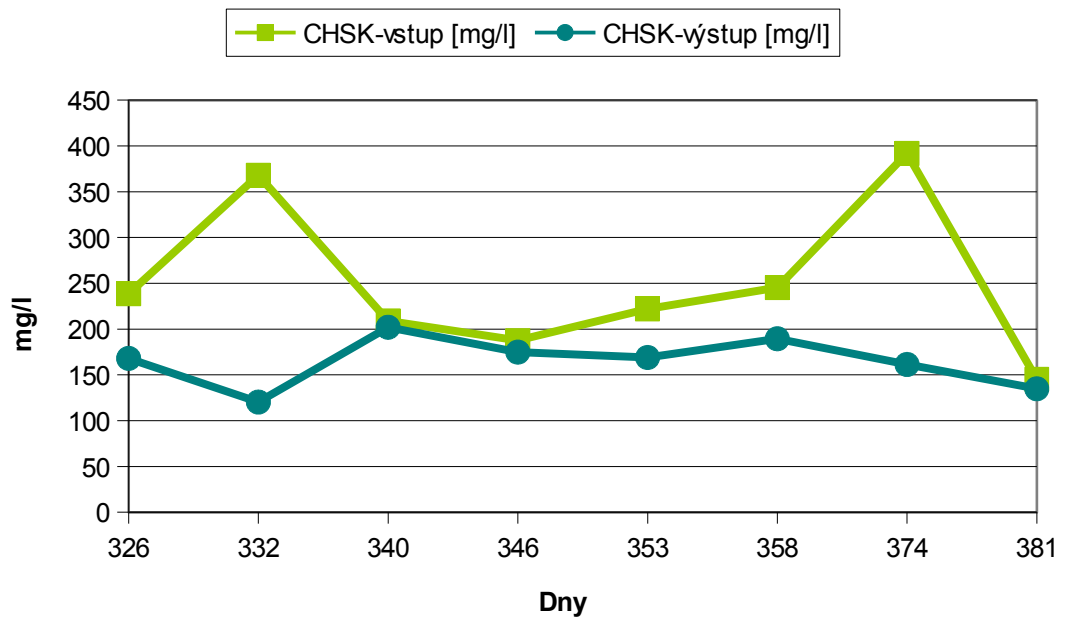
Graf č. 9: Zastoupení oxidovaných forem N ve výstupu a koncentrace N-amon ve vstupu



Graf č. 10: Zastoupení N-NO₂⁻ mezi oxidovanými formami N ve výstupu

5.2.3 CHSK vstup a výstup

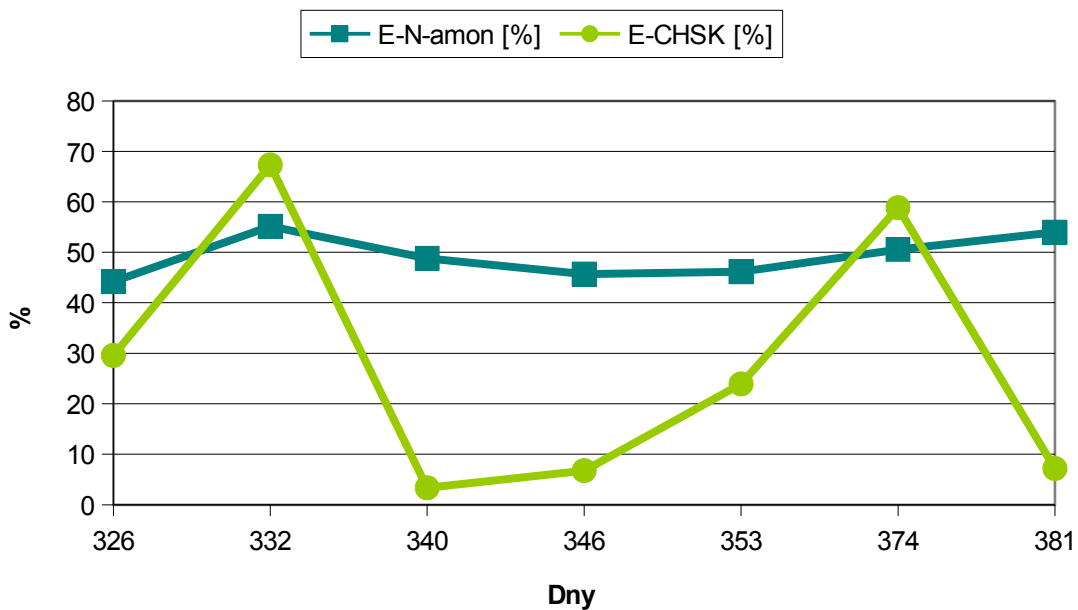
Následující graf znázorňuje množství organických látek vyjádřených jako CHSK ve vstupní a výstupní odpadní vodě stanovených v odstředěných vzorcích.



Graf č. 11: Koncentrace CHSK ve vstupu a ve výstupu

5.2.4 Účinnost odstranění CHSK a N-amon

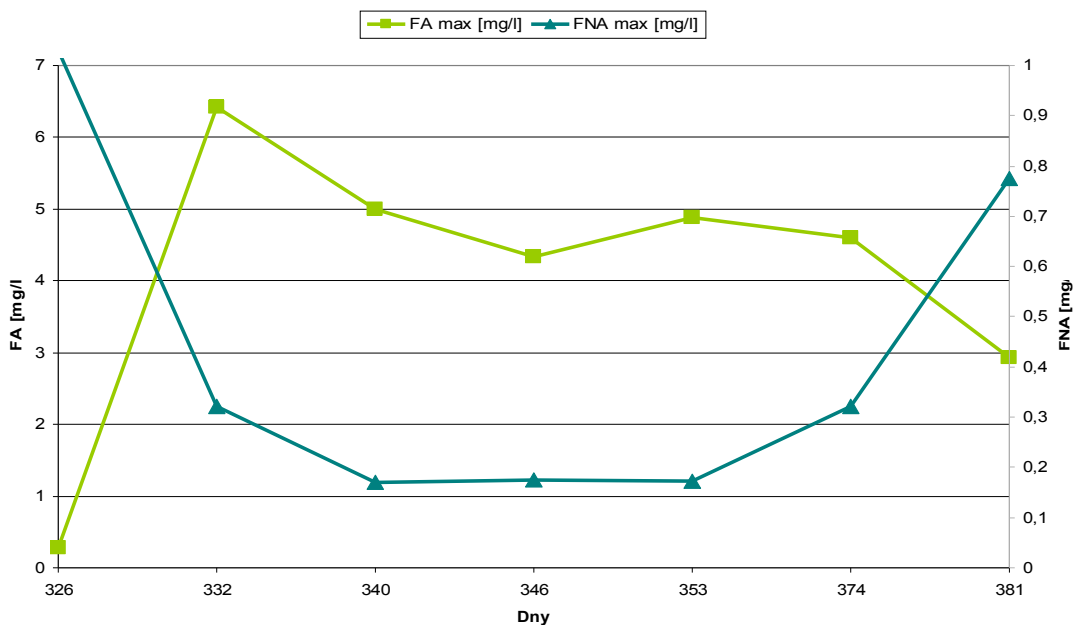
Účinnost odstranění CHSK během 1. etapy značně kolísala, minimální naměřené hodnoty byly 3 %, maximální 67 %, průměrné hodnoty 28 %. Účinnost odstranění N-amon byla v průběhu 1. etapy relativně stabilní, průměrně kolem 45 %, během jednoho měření výrazněji klesla na 15 %.



Graf č. 12: E_{CHSK} a $E_{\text{N-amon}}$ v průběhu 1. etapy

5.2.5 Koncentrace FA a FNA v reaktoru

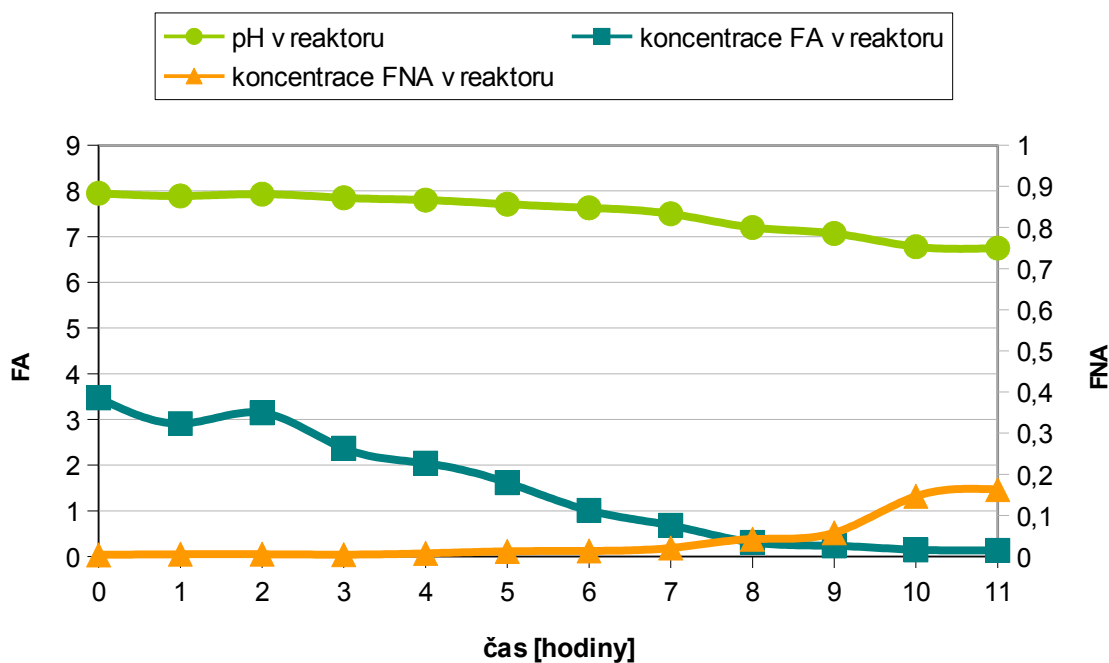
Byly vypočteny maximální koncentrace FA v reaktoru během 1. etapy $3,99 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a maximální koncentrace FNA $0,39 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Změny v koncentracích jsou znázorněny v následujícím grafu č. 13.



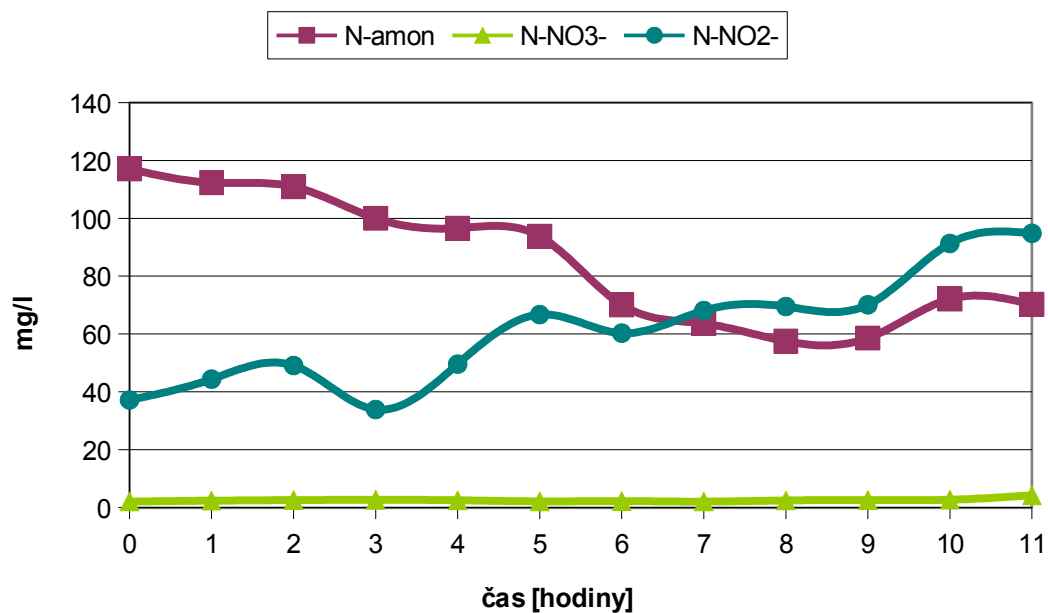
Graf č. 13: Maximální koncentrace FA a FNA v reaktoru

5.2.6 Kinetický test

Grafy č. 14 a č. 15 popisují průběh kinetického testu, je z nich patrný průběh čištění během jednoho cyklu. S klesajícím pH klesá i koncentrace FA v reaktoru a na konci cyklu narůstá koncentrace FNA (graf č. 14). Na grafu č. 15 je znázorněn průběh odstranění N-amon, je patrná akumulace N-NO_2^- a minimální koncentrace N-NO_3^- . Průměrná koncentrace N-NO_3^- byla $2,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.



Graf č. 14: Koncentrace FA a FNA v závislosti na změnách pH



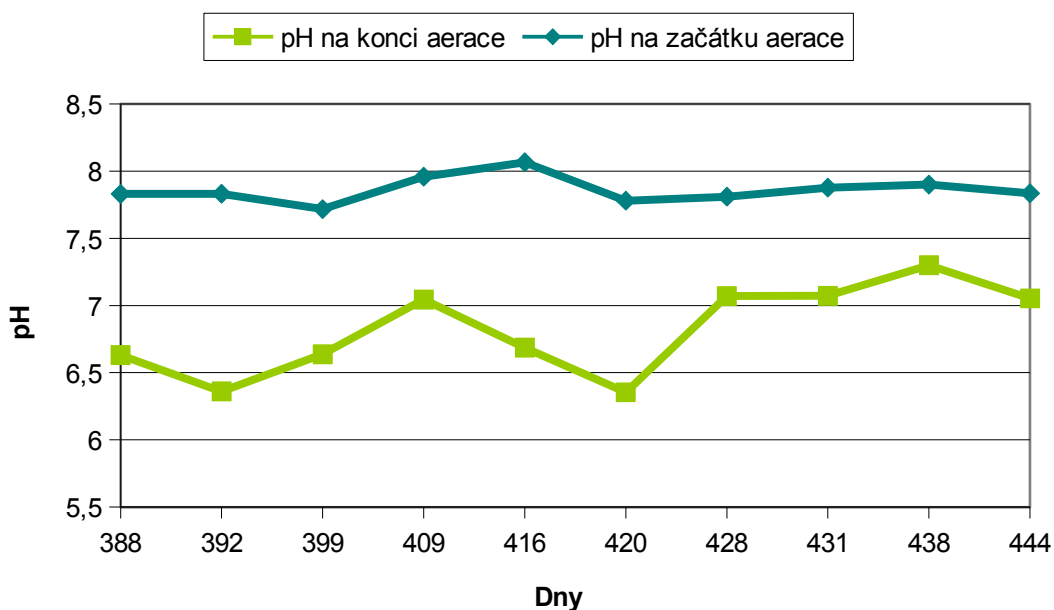
Graf č. 15: Změny koncentrací forem N v reaktoru v průběhu jednoho cyklu

5.3 Druhá etapa experimentu (vstupní koncentrace N-amon 75 mg·l⁻¹)

Od 388. do 444. dne experimentu probíhala druhá etapa, během které vstupní koncentrace N-amon dosahovala hodnot od 57 mg·l⁻¹ do 90 mg·l⁻¹. Naměřené hodnoty oscilují kolem 75 mg·l⁻¹, to je způsobeno nepřesností přípravy vzorků a analytických rozborů. Byl navýšen průtok OV reaktorem na 4000 ml za den, tato hodnota byla zachována i během následujících etap. Došlo ke zkrácení cyklu na 6 hodin, za 24 hodin tedy proběhly celkem 4 cykly. Změnila se také hydraulická doba zdržení na 9,8 hodin. Průměrná teplota během etapy byla 15,3 °C.

5.3.1 pH

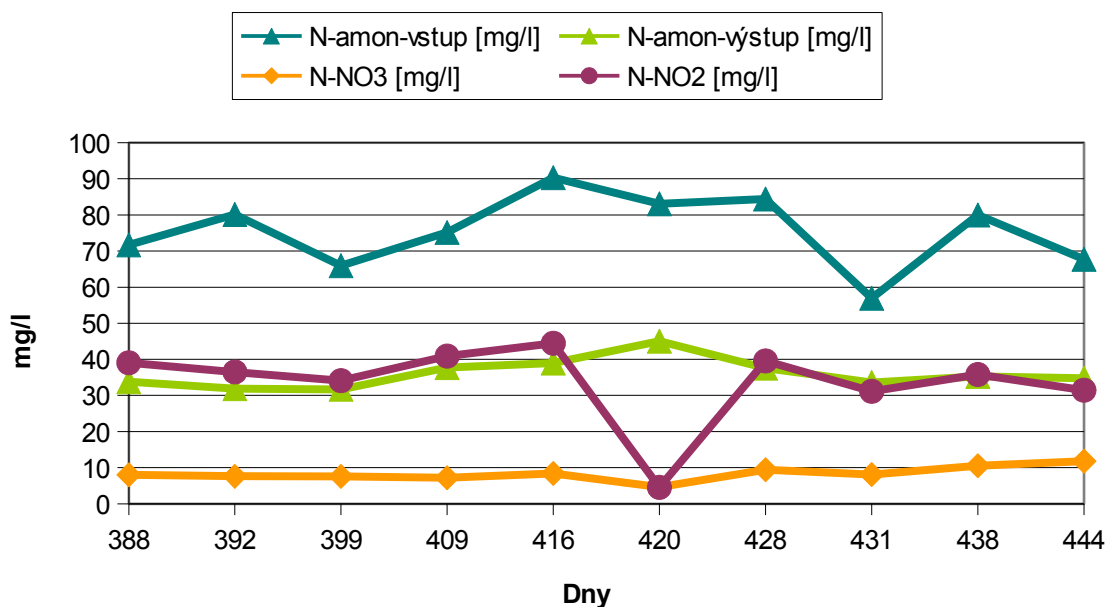
V grafu jsou patrné rozdílné hodnoty pH na začátku a na konci cyklu, jako tomu bylo v předcházející etapě. Na začátku aerace během druhé etapy pH nabývalo průměrně hodnoty 7,9, na konci cyklu 6,8.



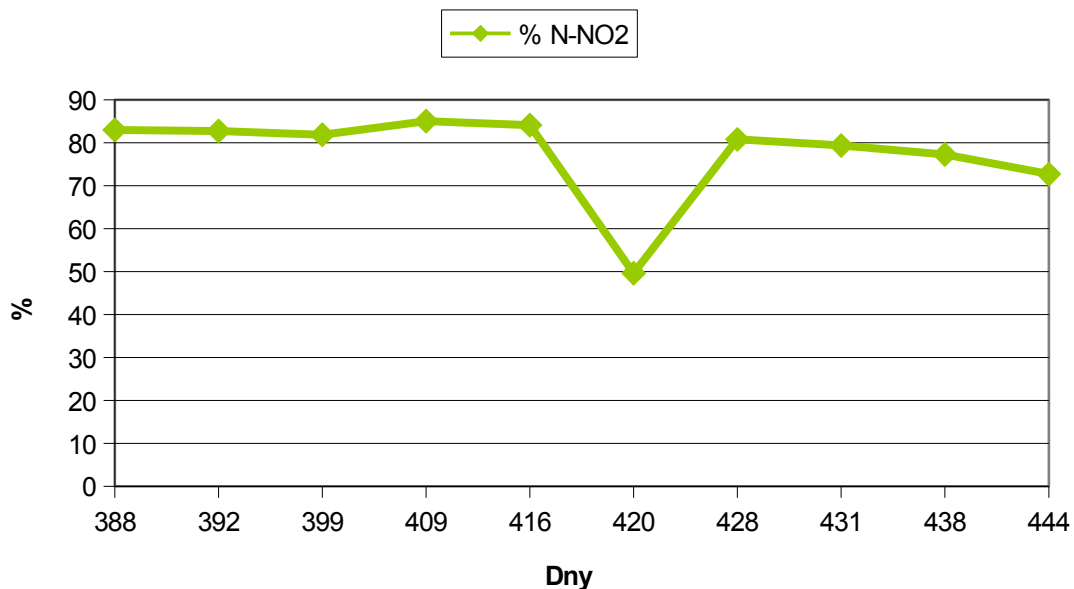
Graf č. 16: Hodnoty pH na začátku a na konci cyklu naměřené během 2. etapy

5.3.2 Zastoupení jednotlivých forem dusíku ve výstupu a množství vstupního N-amon

V průběhu 2. etapy experimentu stále docházelo k akumulaci N-NO_2^- (graf č. 17), zastoupení mezi produkty dosahovalo 73 % až 85 % (graf č. 18). Koncentrace N-NO_3^- dosahovala maximálně hodnoty $11,8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Při měření koncentrace dusitanů 420. den experimentu pravděpodobně došlo k chybnému analytickému stanovení.



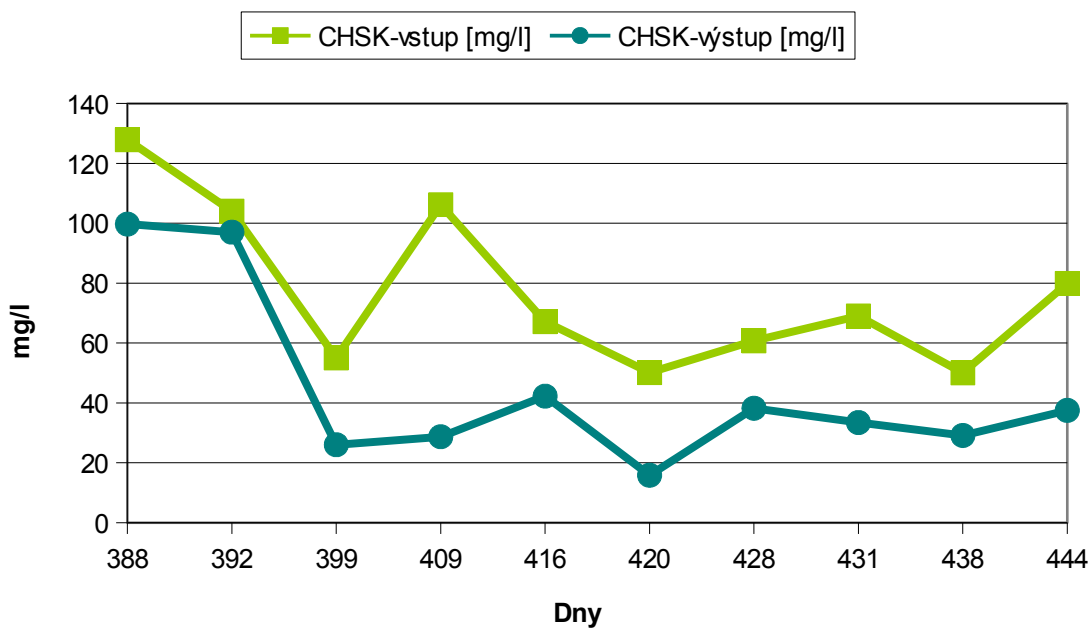
Graf č. 17: Zastoupení oxidovaných forem N ve výstupu a koncentrace N-amon ve vstupu



Graf č. 18: Zastoupení N-NO₂⁻ mezi oxidovanými formami N ve výstupu

5.3.3 CHSK vstup a výstup

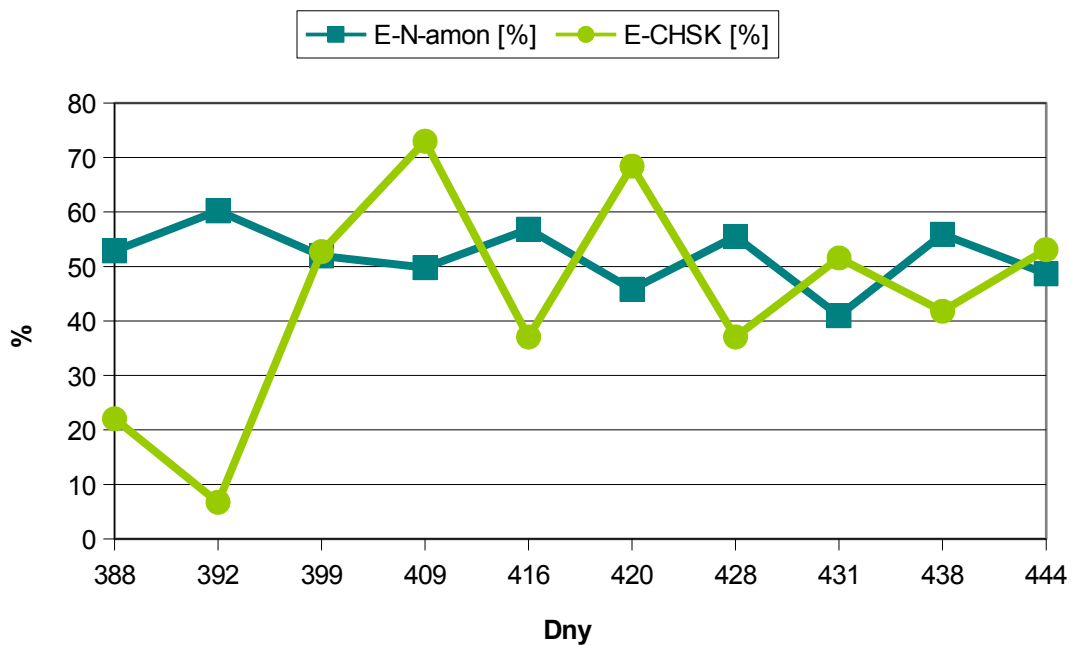
Množství organických látek vyjádřených jako CHSK ve vstupu v průběhu 2. etapy dosahovalo minimální koncentrace 50 mg·l⁻¹ a maximální koncentrace 127 mg·l⁻¹, ve výstupu minimální hodnoty 16 mg·l⁻¹ a maximální hodnoty 100 mg·l⁻¹.



Graf č. 19: Koncentrace CHSK ve vstupu a výstupu

5.3.4 Účinnost odstranění CHSK a N-amon

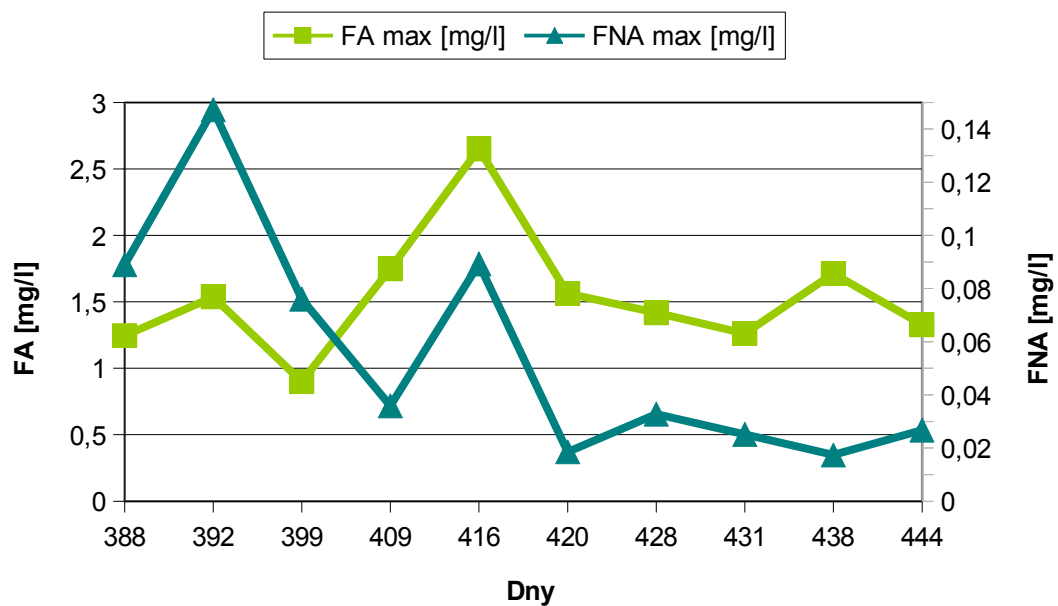
Účinnost odstranění CHSK v 2. etapě byla od 7 % do 73 %. Účinnost odstranění N-amon dosáhla v průměru 52 %.



Graf č. 20: E_{CHSK} a $E_{\text{N-amon}}$ v průběhu 2. etapy

5.3.5 Koncentrace FA a FNA v reaktoru

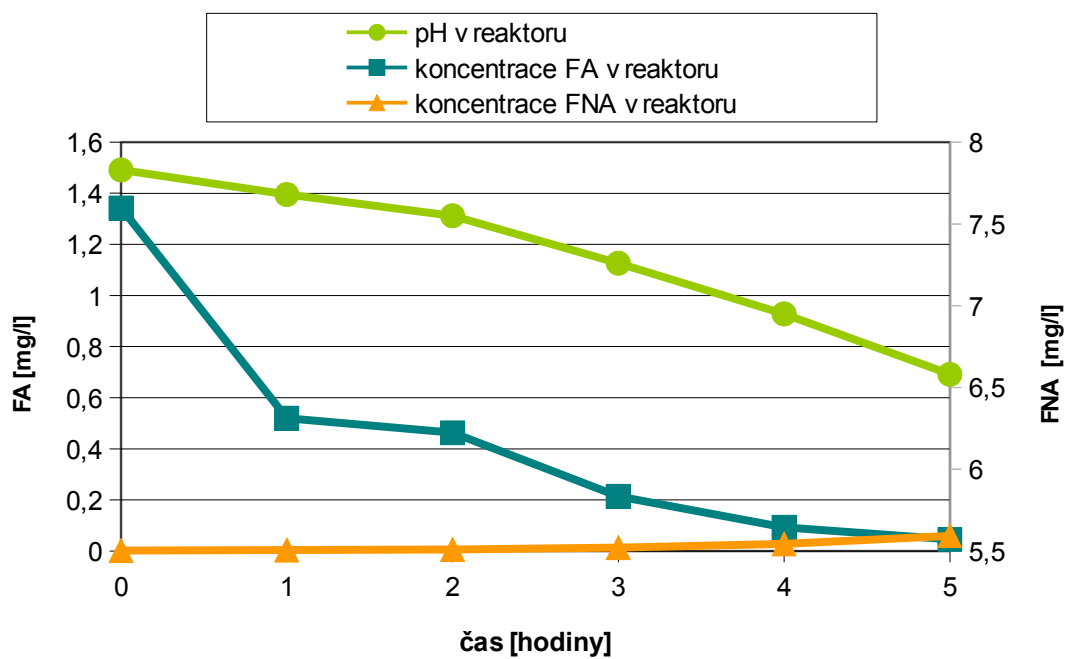
Průměrná koncentrace FA v reaktoru v průběhu 2. etapy byla $1,54 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Průměrná koncentrace FNA byla $0,06 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Vývoj výše koncentrace je patrný v grafu č. 21.



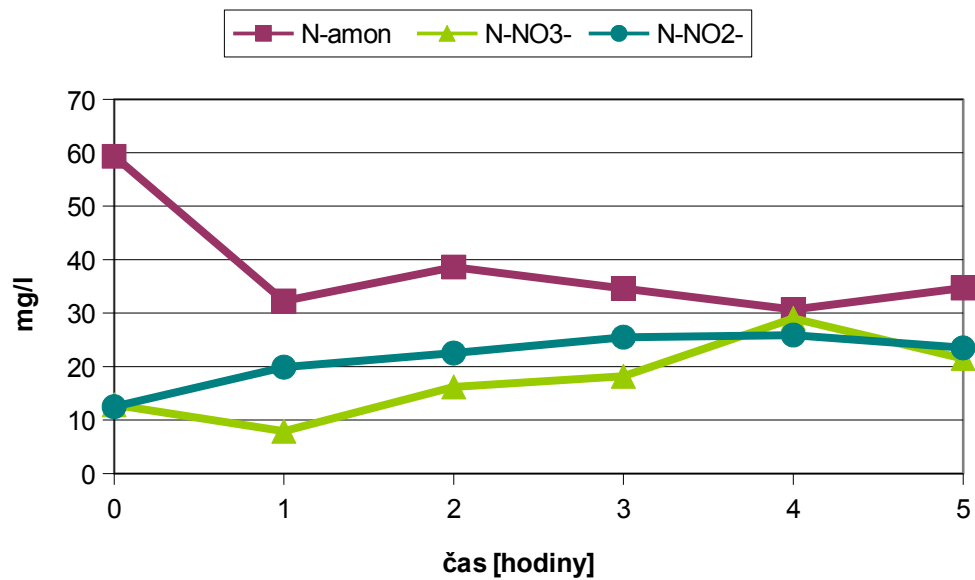
Graf č. 21: Maximální koncentrace FA a FNA v reaktoru

5.3.6 Kinetický test

Během kinetického testu pro 2. etapu došlo k postupnému nárůstu koncentrace N-NO_3^- v systému (graf č. 23). Koncentrace N-NO_3^- v této fázi převýšila koncentraci N-NO_2^- . Průměrné koncentrace N-NO_3^- během kinetického testu dosáhly $17,61 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a N-NO_2^- $21,64 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Tento vývoj naznačuje počínající narušení průběhu nitritace/denitritace a počátek převládající nitrifikace.



Graf č. 22: Koncentrace FA a FNA v závislosti na změnách pH



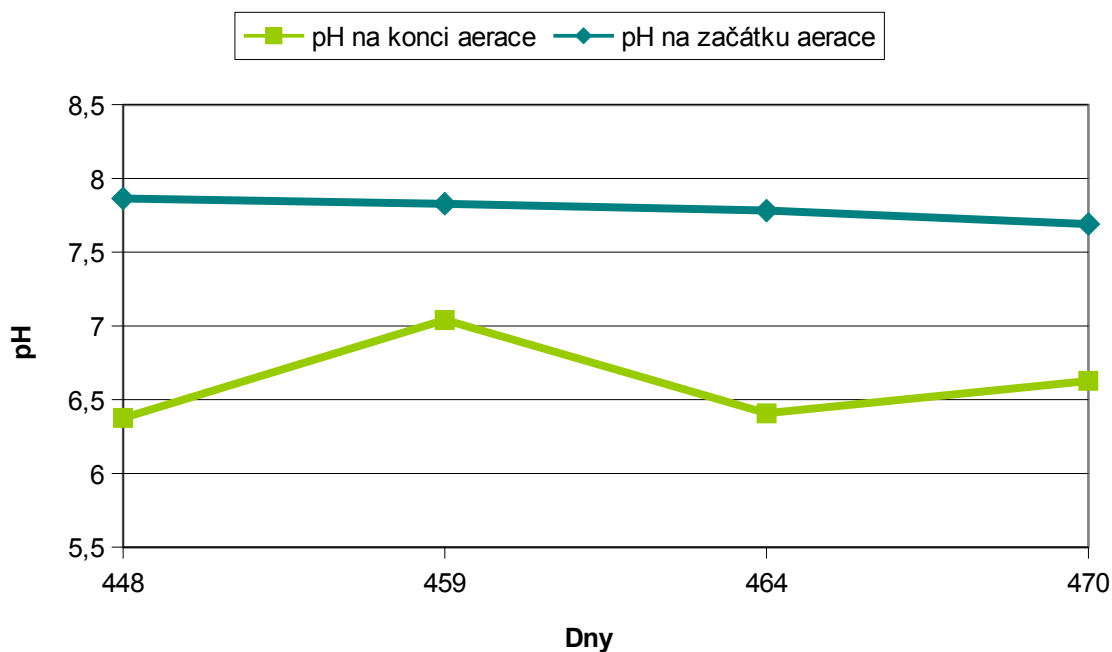
Graf č. 23: Změny koncentrace forem N v reaktoru v průběhu jednoho cyklu

5.4 Třetí etapa experimentu (vstupní koncentrace N-amon 75 mg·l⁻¹)

Třetí etapa experimentu se odehrávala od 448. až 470. dne. Vstupní koncentrace N-amon oscilovala mezi 69 mg·l⁻¹ a 77 mg·l⁻¹. Hydraulická doba zdržení byla 9,2 hodin. Ostatní parametry 3. etapy byly shodné s parametry 2. etapy.

5.4.1 pH

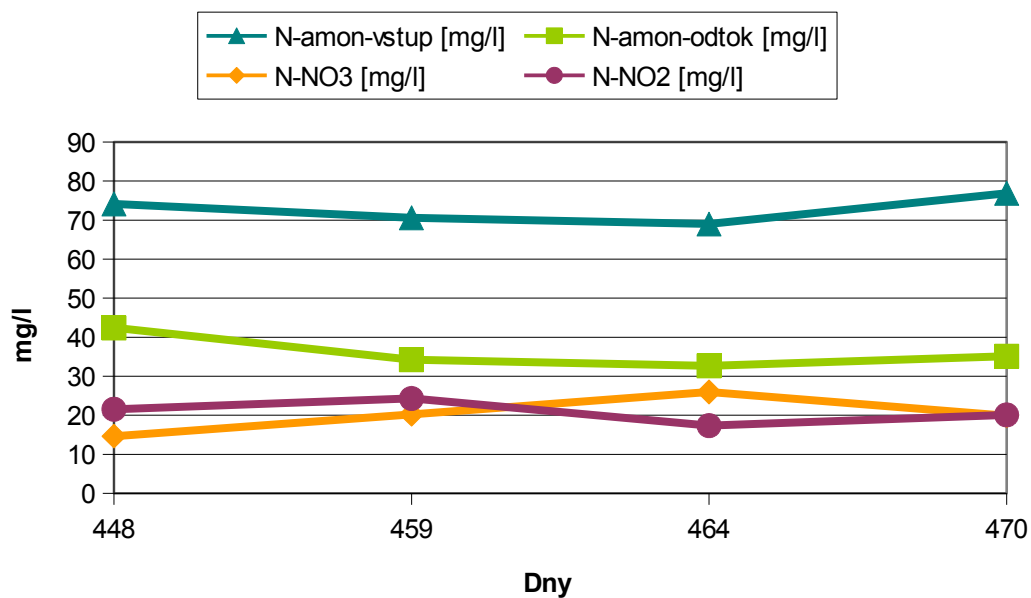
I během 3. etapy zůstává zachován trend vyššího pH na počátku cyklu. Na počátku cyklu pH dosahuje hodnot kolem 7,7, na konci nabývá hodnot mezi 6,5 a 7.



Graf č. 24: Hodnoty pH na začátku a na konci cyklu naměřené v průběhu 3. etapy

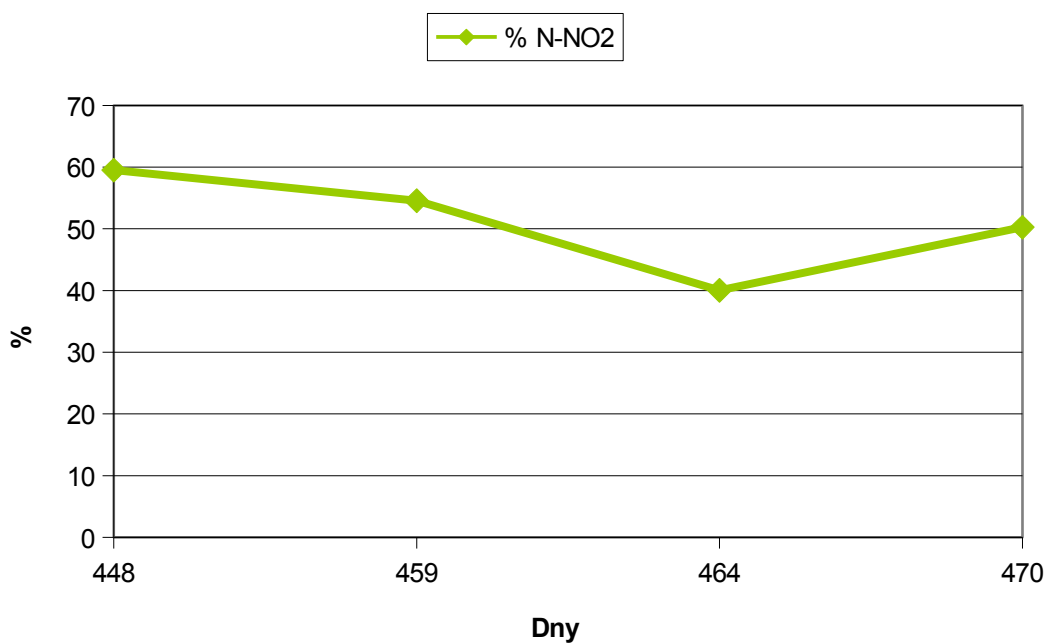
5.4.2 Zastoupení jednotlivých forem dusíku ve výstupu a množství vstupního N-amon

Z grafu č. 25 je patrné, že 470. den experimentu došlo k vyrovnání koncentrací N-NO₂⁻ a N-NO₃⁻ ve výstupu. Koncentrace N-NO₂⁻ byla 20,1 mg·l⁻¹ a N-NO₃⁻ 19,9 mg·l⁻¹. Během předchozích měření byly hodnoty rovněž velice blízké, 464. den koncentrace N-NO₂⁻ byla nižší než koncentrace N-NO₃⁻ viz příloha č. 1.



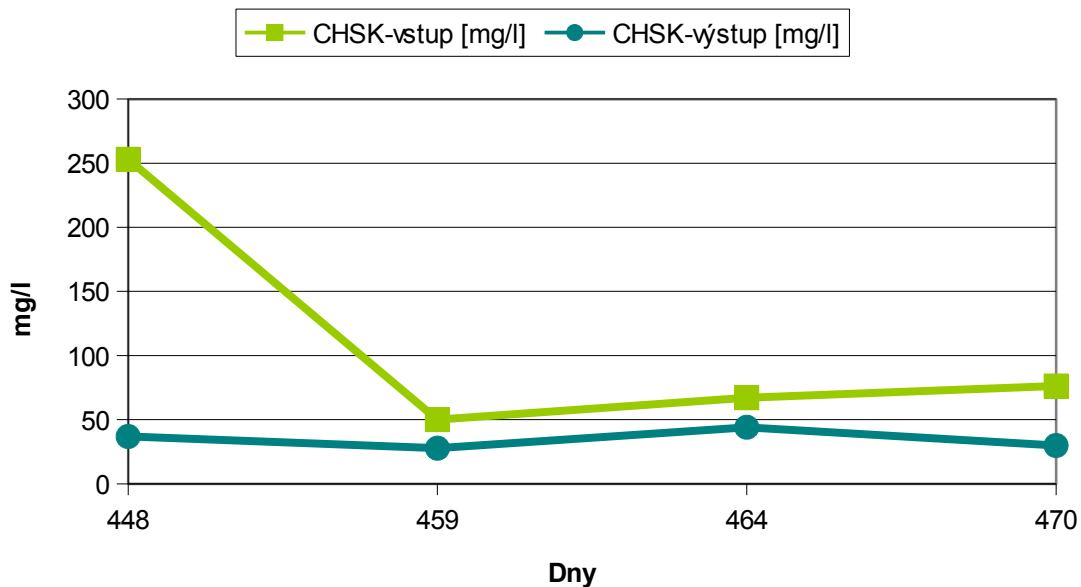
Graf č. 25: Zastoupení oxidovaných forem N ve výstupu a koncentrace N-amon ve vstupu

Zastoupení N-NO_2^- mezi konečnými produkty kleslo na 40 % až 60 %. Průměrné koncentrace N-NO_2^- a N-NO_3^- jsou prakticky totožné, N-NO_2^- $20,8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a N-NO_3^- $20,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.



Graf č. 26: Zastoupení N-NO₂⁻ mezi oxidovanými formami N ve výstupu

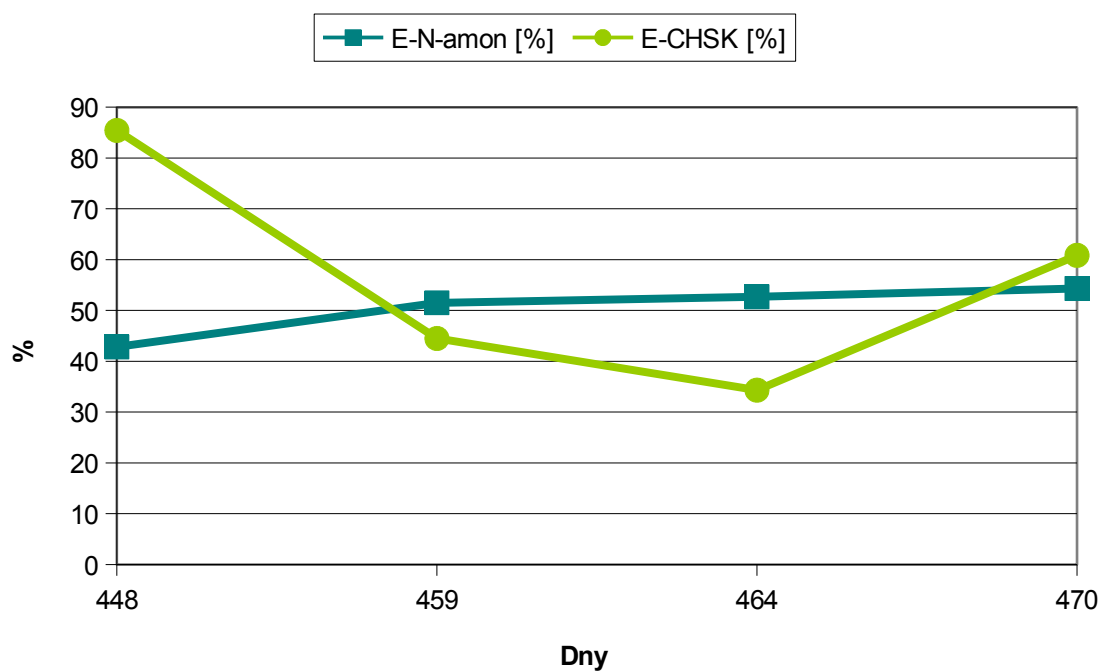
5.4.3 CHSK vstup a výstup



Graf č. 27: Koncentrace CHSK ve vstupu a výstupu

5.4.4 Účinnost odstranění CHSK a N-amon

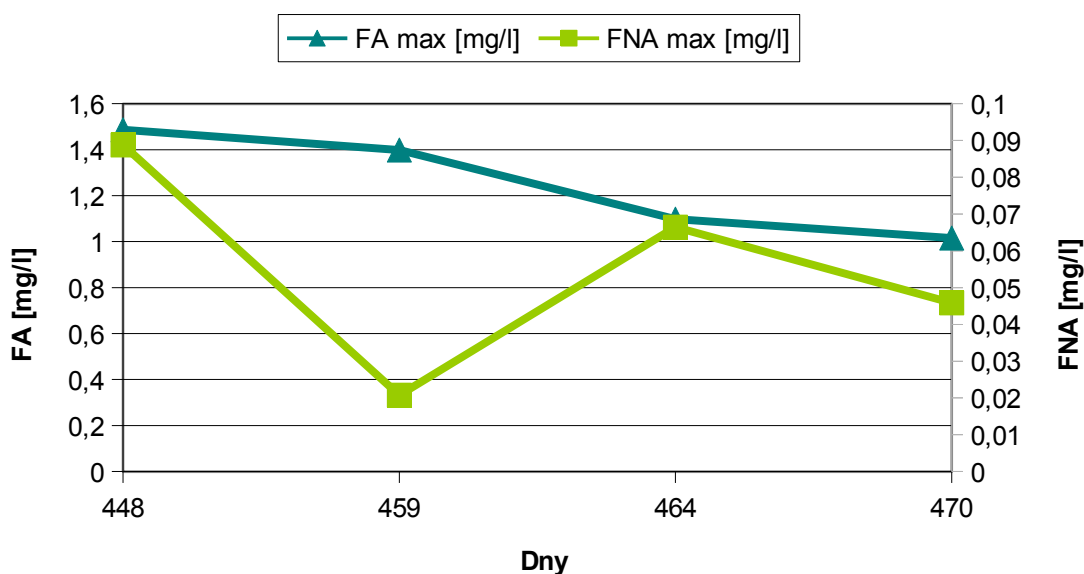
Účinnost odstranění CHSK v průběhu 3. etapy klesla z 85 % na cca 46 % v průměru. Účinnost odstranění N-amon se pohybovala kolem 50 %.



Graf č. 28: E_{CHSK} a E_{N-amon} v průběhu 3. etapy

5.4.5 Koncentrace FA a FNA

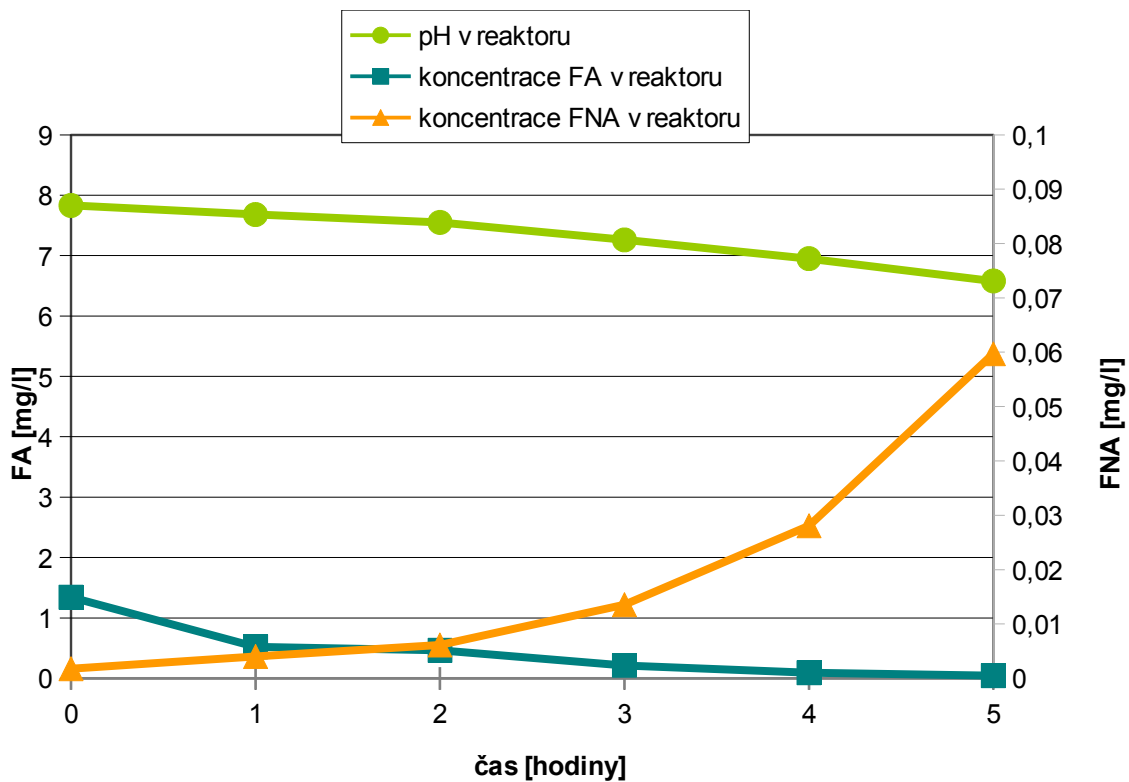
V grafu č. 29 vidíme pokles koncentrace FA, v rámci etapy z maximální hodnoty $1,48 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ na $1,02 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Patrný je i pokles proti 2. etapě, kde byla maximální koncentrace $1,54 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ nyní je $1,25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Průměrná koncentrace FNA je shodná s předchozí etapou $0,06 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.



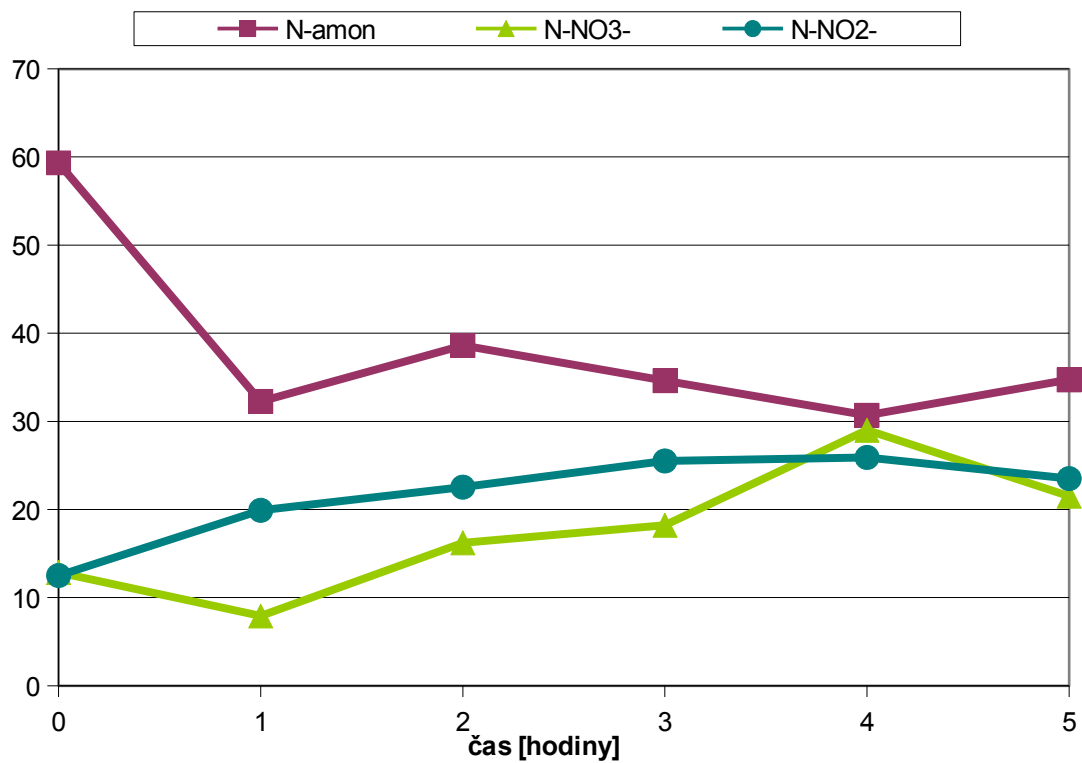
Graf č. 29: Maximální koncentrace FA a FNA v reaktoru

5.4.6 Kinetický test

V grafu č. 31 jsou znázorněny koncentrace jednotlivých forem dusíku během kinetického testu. Koncentrace N-NO_3^- dosáhla v závěru kinetického testu koncentrace $29 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Koncentrace N-NO_2^- dosahovala koncentrací okolo $25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.



Graf č. 30: Koncentrace FA a FNA v závislosti na změnách pH



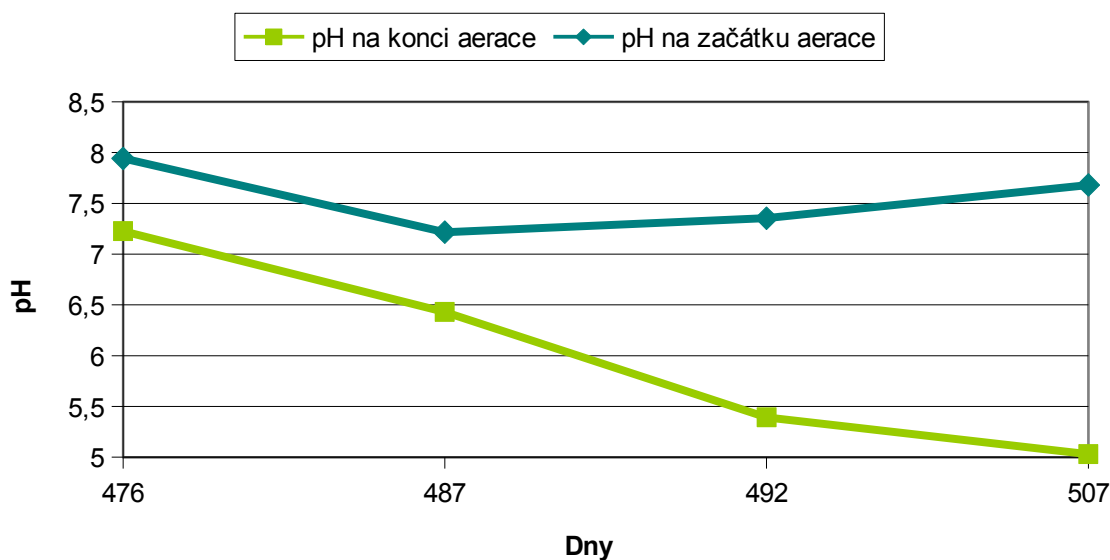
Graf č. 31: Změny koncentrace forem N v reaktoru v průběhu jednoho cyklu

5.5 Čtvrtá etapa experimentu (vstupní koncentrace N-amon 75 mg·l⁻¹)

Počátek čtvrté etapy byl 476. den, konec 507. den experimentu. Vstupní koncentrace N-amon nabývala hodnot od 63 mg·l⁻¹ do 73 mg·l⁻¹.

5.5.1 pH

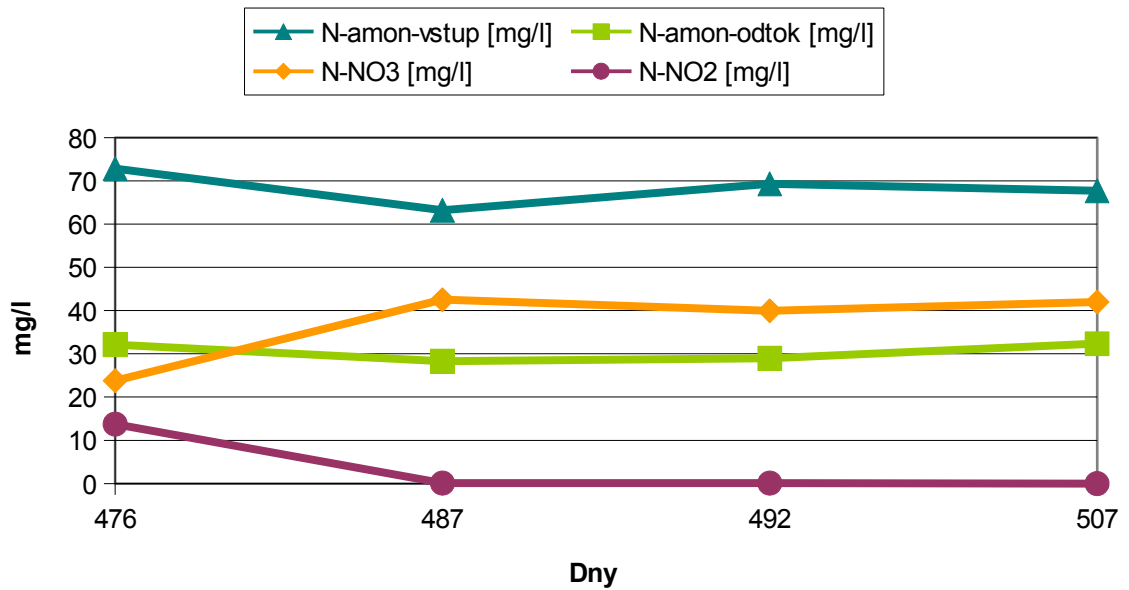
V závěru 4. etapy došlo k významnému snížení pH na konci cyklu. Při prvním měření na konci cyklu během 4. etapy bylo naměřeno pH 7,2, při posledním měření 5,0. Pokles pH je zaznamenán v následujícím grafu č. 32.



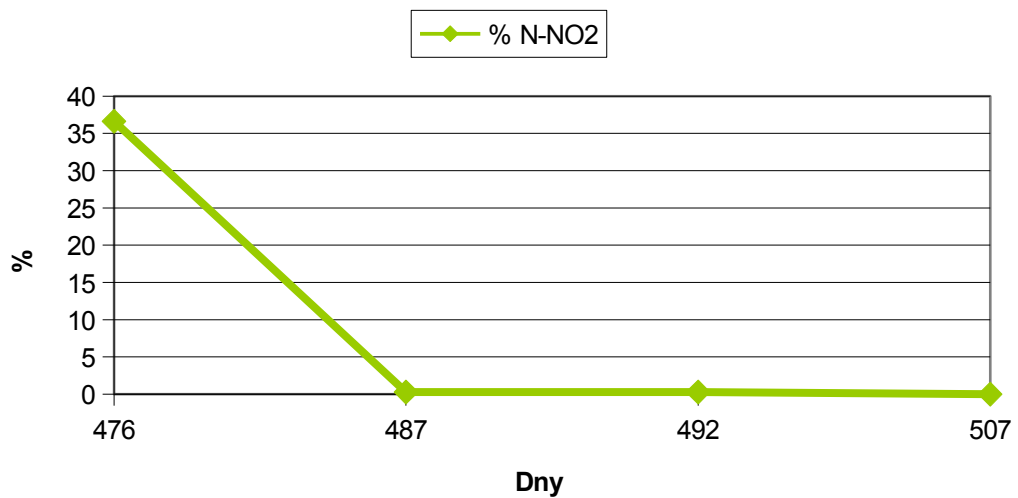
Graf č. 32: Hodnoty pH na začátku a na konci cyklu naměřené v průběhu 4. etapy

5.5.2 Zastoupení jednotlivých forem dusíku ve výstupu a koncentrace vstupního N-amon

Během 4. etapy ve výstupu již zcela převládá N-NO_3^- , N-NO_2^- dosahuje minimálních koncentrací, na začátku etapy $14 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, dále nepřesahuje hodnotu $0,12 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Procentuální zastoupení N-NO_2^- mezi produkty znázorňuje graf č. 34.



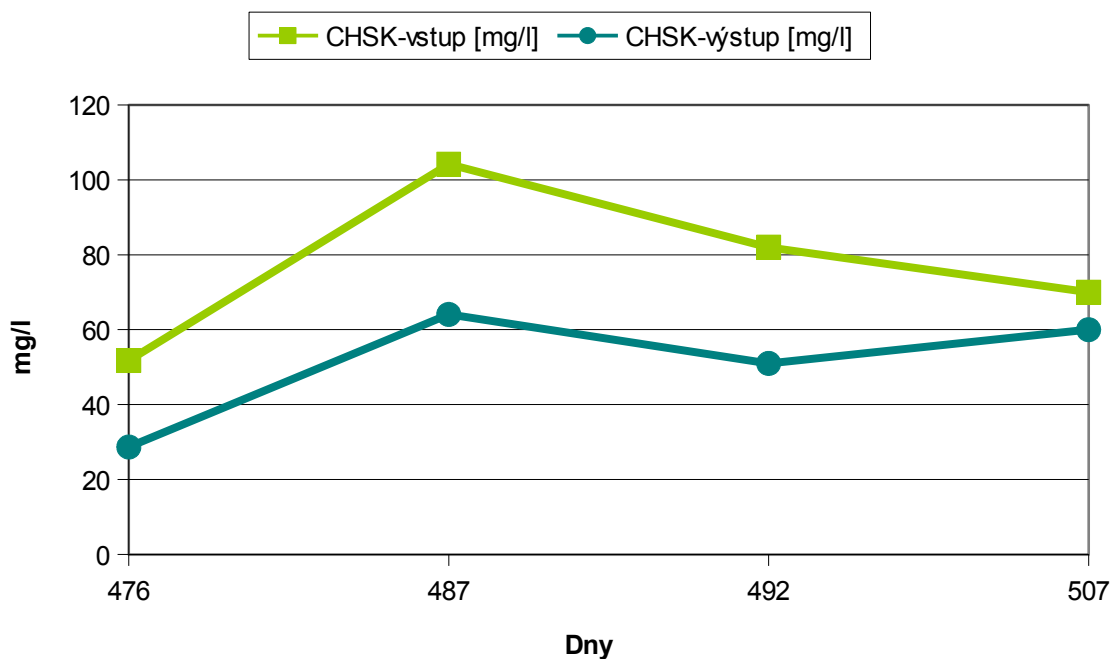
Graf č. 33: Zastoupení oxidovaných forem N ve výstupu a koncentrace N-amon ve vstupu



Graf č. 34: Zastoupení N-NO_2^- mezi oxidovanými formami N ve výstupu

5.5.3 CHSK vstup a výstup

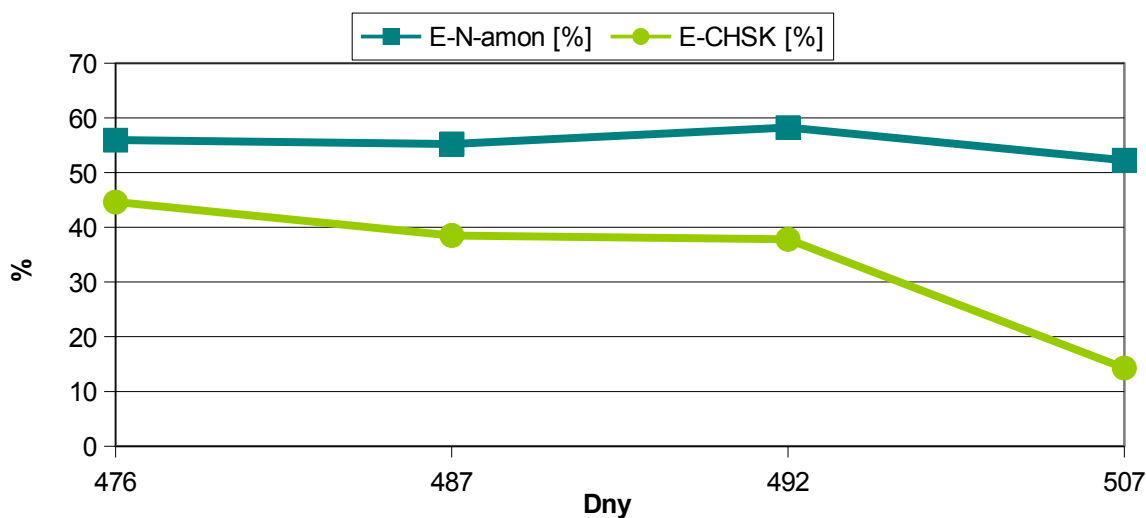
Množství organických látek v OV během 4. etapy znázorňuje graf č. 35.



Graf č. 35: Koncentrace CHSK ve vstupu a ve výstupu

5.5.4 Účinnost odstranění CHSK a N-amon

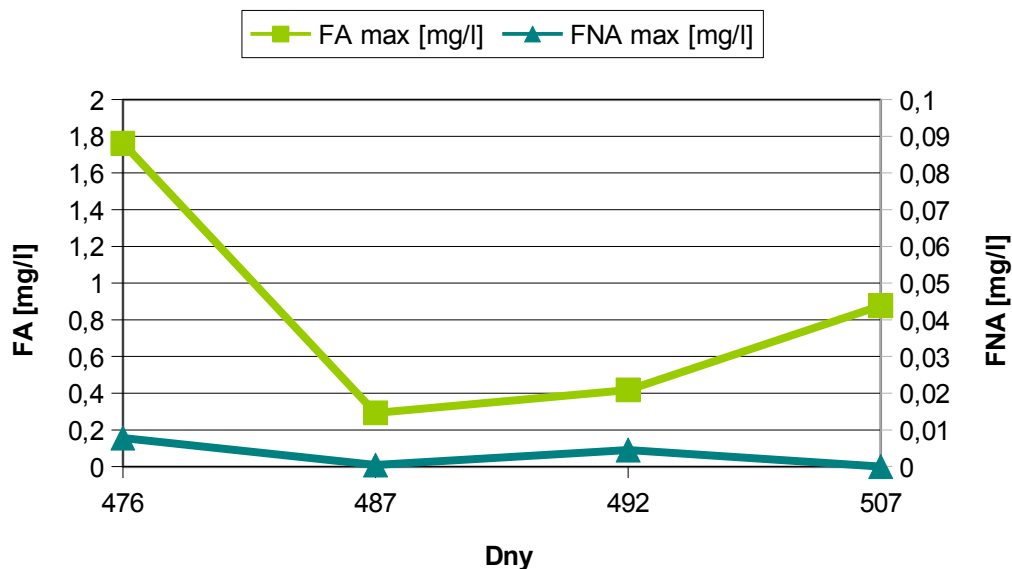
Během 4. etapy průběžně klesala účinnost odstranění CHSK z 45 % klesla v průběhu etapy na 14 %. Účinnost odstranění N-amon se v průběhu 4. etapy držela na stabilní úrovni, průměrně na 55 %.



Graf č. 36: E_{CHSK} a E_{N-amon} v průběhu 4. etapy

5.5.5 Koncentrace FA a FNA v reaktoru

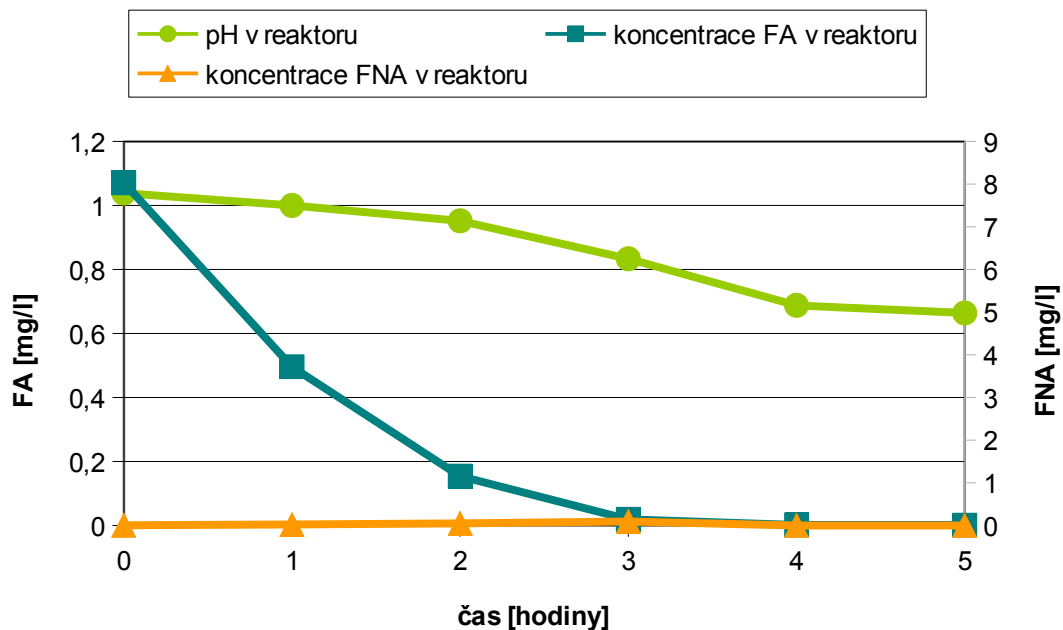
Maximální koncentrace FA v průběhu 4. etapy dosáhla 1,76 mg·l⁻¹, poklesla na minimální 0,29 mg·l⁻¹, poté mírně stoupla. Koncentrace FNA měla v průběhu 4. etapy stabilní minimální průměrné koncentrace 0,003 mg·l⁻¹.



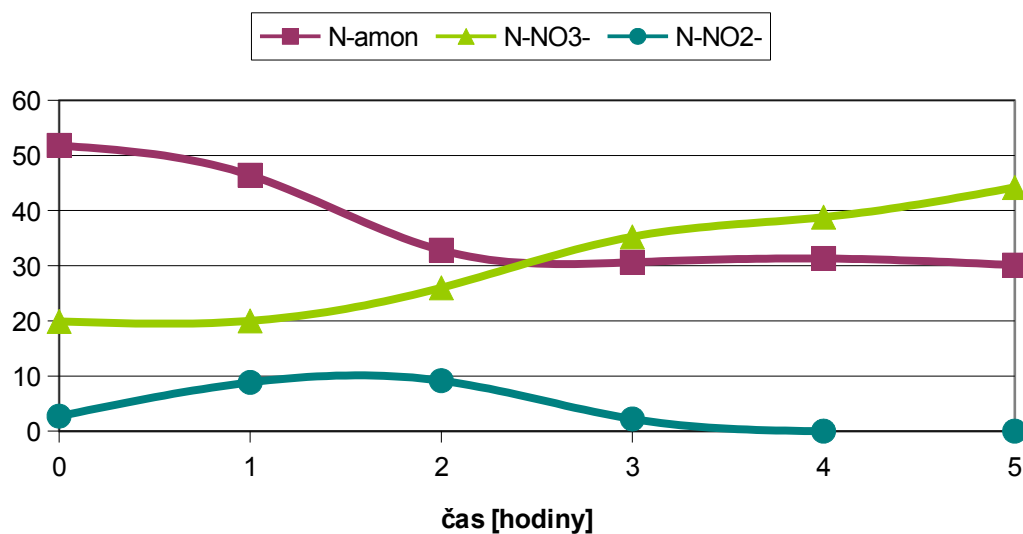
Graf č. 37: Maximální koncentrace FA a FNA v reaktoru

5.5.6 Kinetický test

Během kinetického testu byla zaznamenána nepatrně nižší maximální koncentrace FA v reaktoru oproti předchozím etapám (maximálně $1,07 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, v předchozích etapách cca $1,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), viz graf č. 38. Jak je vidět v grafu č. 39, koncentrace N-NO_2^- dosahují během 4. etapy minimálních hodnot (maximálně $9,15 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), v závěru etapy jsou prakticky nulové. N-NO_3^- dosahují v průměru $31 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.



Graf č. 38: Koncentrace FA a FNA v závislosti na změnách pH



Graf č. 39: Změny koncentrací forem N v reaktoru v průběhu jednoho cyklu

6 Diskuze

Na tomto místě budou komentovány a hodnoceny výsledky experimentu a budou konfrontovány s výsledky z odborných materiálů.

6.1 Změny pH

V průběhu experimentu docházelo k výrazným výkyvům pH během cyklu, na začátku cyklu se pH pohybovalo v rozmezí 7,5 až 8, na konci cyklu v rozmezí 5 až 7. Znatelné výkyvy v pH jsou dány především provozováním experimentu v systému SBR (Ganigué et al., 2012). Kinetické testy provedené v rámci experimentu tento průběh hodnoty pH také potvrdily. Během 4. etapy od 492. dne pH kleslo až na hodnotu 5. Pitter (2009) uvádí možnou inhibici AOB při pH nižším než 6. Grunditz et Dalhammar (2001) uvádějí optimální pH pro činnost AOB 8,1 a omezení činnosti AOB o 20 % při pH 6,7. V systému při hodnotách $\text{pH} < 6$ nitritace stále probíhala, což naznačuje schopnost mikroorganismů se při dlouhodobém provozu na nízké hodnoty pH adaptovat.

6.2 Zastoupení N-NO_2^- a N-NO_3^- ve výstupu

V rámci experimentu postupně klesalo zastoupení N-NO_2^- ve výstupní odpadní vodě, zároveň narůstala koncentrace N-NO_3^- . Zlom nastal na začátku třetí etapy, kdy došlo k vyrovnání koncentrací dusitanů a dusičnanů. Ve čtvrté etapě ve výstupu již převládaly dusičnany. Změna zastoupení dusitanů a dusičnanů souvisí se snížením inhibičního vlivu FA při snížení vstupní koncentrace N-amon a tím způsobeného nárůstu NOB v systému. Snížením vstupní koncentrace N-amon byl snížen inhibiční vliv FA a FNA. V důsledku nižšího inhibičního vlivu FA došlo k nárůstu zastoupení NOB v reaktoru a začala probíhat nitratice.

Na počátku experimentu při vstupní koncentraci N-amon $150 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ úspěšně probíhala akumulace dusitanů. Koncentrace N-NO_2^- během první etapy byla $63 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ až $104 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, zastoupení dusitanů mezi konečnými produkty nitrifikace bylo kolem 95 %. Pro srovnání, Guo et al. (2009) v SBR reaktoru dosáhli akumulace dusitanů 92% při řízeném provzdušňování reaktoru. Bleckburn et al. (2008) za stejných podmínek dosáhli 80 %

akumulace N-NO_2^- . Zastoupení N-NO_3^- mezi konečnými produkty bylo v první etapě minimální, koncentrace nepřekročila $6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

V rámci druhé etapy zůstala zachována akumulace dusitanů, koncentrace ve výstupu se průměrně pohybovala kolem $34 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Zastoupení N-NO_2^- ve výstupu mírně pokleslo ve srovnání s předchozí etapou nabývalo hodnot 72 % až 85 %. Byl zaznamenán nárůst koncentrace N-NO_3^- ve výstupu na $12 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Významný zvrat nastal ve třetí etapě, kdy došlo k vyrovnání koncentrací N-NO_2^- a N-NO_3^- ve výstupu. Koncentrace N-NO_2^- byla v průměru $21 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, koncentrace N-NO_3^- oscillovala mezi $15 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ až $26 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Zastoupení N-NO_2^- mezi konečnými produkty bylo 40 až 59 %. Příčinou je pravděpodobně pokles koncentrace FA a FNA. Koncentrace FA během 1. etapy dosahovala průměrně $2,14 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, ve 3. etapě koncentrace FA klesla na $1,25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Koncentrace FNA se v průběhu 3. etapy snížila na $0,055 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ z původních $0,15 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, kterých dosahovala během 1. etapy. Anthonisen et al. (1976) uvádí hodnoty inhibující činnost NOB vlivem FA $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ až $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a FNA $0,22 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ až $2,8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Zhang et al. (2010) uvádějí, že inhibici NOB vyvolá koncentrace FNA $0,011 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ až $0,07 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Během čtvrté etapy koncentrace N-NO_2^- klesla prakticky na nulu ($0,12 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), veškeré dusitany byly oxidovány na N-NO_3^- , procentuální zastoupení ve výstupu bylo 0,3 %. Koncentrace N-NO_3^- byla na úrovni $23 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ až $42 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. V následující tabulce č. 5 Uvádím poměry zastoupení dusičnanů a dusitanů ve výstupní OV.

Tabulka č. 5: Poměr zastoupení dusitanů a dusičnanů ve výstupu

Etapa	Poměr zastoupení N-NO_3^- a N-NO_2^- [%]
1	5: 95
2	22: 78
3	49: 51
4	91: 9

6.3 Účinnost odstranění CHSK

Účinnost odstranění CHSK během experimentu kolísalo mezi 3,35 % a 85 %, průměrná účinnost odstranění CHSK byla 33 %. Toto kolísání bylo pravděpodobně zapříčiněno, různou koncentrací CHSK v různých várkách kalové vody použité v průběhu experimentu.

6.4 Účinnost odstranění N-amon

Odstranění N-amon bylo po celou dobu experimentu relativně stabilní, pohybovalo se v průměru kolem 52 %. Blackburne et al. (2008) provozovali SBR reaktor s řízenou aerací, ve kterém dosáhli odstranění N-amon 80 %. Podobných výsledků dosáhl i Zeng et al. (2009), v experimentu s limitací rozpuštěného kyslíku ($<1,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) a řízenou aerací zaznamenali účinnost odstranění N-amon 95 %. Nízká hodnota odstranění N-amon, je v našem případě způsobena především absencí zásahů do procesu. Omezení účinnosti je dáno především absencí regulace pH, pokles pH v závěru procesu je ovlivněn nedostatečnou neutralizační kapacitou čištěné vody. Zvýšením pH by mohla být účinnost odstranění N-amon zvýšena (Han et al., 2010)

6.5 Koncentrace FA a FNA

Průměrné koncentrace FA v jednotlivých etapách jsou uvedeny v tabulce č. 7. Během celého experimentu koncentrace FA nepřekročila hodnotu $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, kdy podle Athonisen et al. (1976) začíná hranice inhibice AOB ($10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} - 150 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$). Maximální naměřená koncentrace FA byla $6,43 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, v průběhu experimentu měla klesající charakter viz. tabulka č. 7 a graf č. 7 v kapitole Výsledky. Pokles koncentrace FA byl pravděpodobně ovlivněn snížením vstupní koncentrace N-amon a snížením pH v závěru experimentu. Po celou dobu experimentu FA překračovala inhibiční hranici pro NOB, kterou Anthonisen et al. (1976) uvádějí v rozmezí $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} - 1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Přes to v průběhu 3. a 4. etapy byla aktivita NOB zaznamenána (zvýšení koncentrace N-NO_3^- na úkor N-NO_2^- ve výstupu). Pravděpodobně vlivem nízkých vstupních koncentrací a dlouhého provozu experimentu došlo ke vzniku rezistence NOB (Švehla et al., 2010).

Zhang et al. (2010) uvádí, omezení aktivity AOB o 50 % při koncentracích FNA 0,42 mg·l⁻¹ až 1,72 mg·l⁻¹. V průběhu experimentu byla tato hranice překročena dvakrát, poprvé 326. den koncentrace FNA dosáhla hodnoty 1,0 mg·l⁻¹, podruhé 381. den byla hodnota 0,8 mg·l⁻¹. Na činnost AOB neměla tato skutečnost patrný vliv, důvodem může být krátkodobost překročení této hranice. Kompletní inhibice činnosti NOB nastává při koncentraci FNA 0,2 mg·l⁻¹ až 0,28 mg·l⁻¹ (Anthonisen et al., 1976). Jiní autoři uvádí, že inhibici NOB vyvolá koncentrace FNA 0,011 mg·l⁻¹ až 0,07 mg·l⁻¹ (Zhang et al., 2010).

Tabulka č. 6: Průměrné koncentrace FA a FNA v reaktoru v jednotlivých etapách

Etapa	FA	FNA
	mg·l ⁻¹	
1.	2,14	0,15
2.	1,54	0,05
3.	1,25	0,05
4.	0,84	0,003

6.6 Teplota

Reaktor byl po celou dobu experimentu umístěn v termostatické skříni při 15 °C, aby bylo možné dokázat možnost akumulace dusitanů i při teplotách blízkých atmosferickým. Optimální pro rychlejší průběh procesu a pro akumulaci dusitanů jsou teploty kolem 30 °C až 40 °C (Hellings et al., 1998). Rychlejší růst AOB při teplotách nad 20 °C popisuje také práce Hao et al., (2002). Akumulace dusitanů lze však dosáhnout i při nízkých teplotách a tím ušetřit náklady na ohřev reaktoru. Švehla et al. (2010) dosáhli akumulace dusitanů při provozu reaktoru při 10 °C. Také Guo et al. (2009) dosáhli akumulace dusitanů při 15 °C s využitím real-time aeration duration control. V našem případě bylo možné akumulace dusitanů za nízkých teplot dosáhnout díky dostatečnému inhibičnímu vlivu FA a FNA v reaktoru během experimentu.

6.7 Pokračování výzkumu

V dalších etapách experimentu došlo k opětovnému navýšení vstupní koncentrace N-amon. Cílem je zjistit, zda je možné opět dosáhnout akumulace dusitanů, nebo vznikla rezistence NOB vůči inhibičním vlivům zapříčiněná dlouhodobým provozem SBR reaktoru (Radechovský et al., 2013).

7 Závěr

- Akumulace dusitanů lze dosáhnout při vstupní koncentraci N-amon $150 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a teplotách $15 \text{ }^\circ\text{C}$
- Při snížení vstupní koncentrace N-amon na $75 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ došlo k narušení akumulace dusitanů a nárůstu koncentrace dusičnanů ve výstupu
- Účinnost odstranění N-amon dosahovala po celou dobu experimentu 52 %
- Při dlouhodobém provozu SBR reaktoru a snížení vstupní koncentrace N-amon dochází ke vzniku rezistence NOB vůči inhibičním vlivům FA a FNA
- SBR reaktor nelze provozovat dlouhodobě při nízkých vstupních koncentracích N-amon

8 Seznam použité literatury

1. Allan J. D., 1995. Stream ecology, Structure and function of running waters, Springer, 399 pp.
2. Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T. B. S., Srinath, E. G., 1976. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Water Poll. Contr. Fed* 48 (5), 835-852.
3. Aslan, S., Dahab, M., 2011. Nitrogen Removal via Nitritation/Denitritation in a Sequencing Batch Reactor Proceedings of the 3rd International CEMEPE & SECOTOX Conference. ISBN 978-960-6865-43-5.
4. Battistoni, P., Pavan, P., Cecchi, F., Mata-Alvarez, J., 1998. Phosphate removal in real anaerobic supernatants: modelling and performance of a fluidized bed reactor. *Water Sci. Technol.* 38, 275–283.
5. Blackburne, R., Yuan, Z., Keller, J., 2008. Demonstration of nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater. *Water research.* 42, 2166-2176.
6. Bonmati, A., Flotats, X., 2003. Air stripping of ammonia from pig slurry: characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion. *Waste Manage. (Oxford)* 23, 261–272.
7. Deiber, G., Foussard, J.N., Debellefontaine, H., 1997. Removal of nitrogenous compounds by catalytic wet air oxidation. Kinetic study. *Environ. Pollut.* 96, 311–319.
8. Dvořák, L., Svojka, J., Wanner, J., Wintgens, T., 2013. Nitrification performance in a membrane bioreactor treating industrial wastewater. *Water research.* 47, 4412-4421.

9. Duan, L., Song, Y., Xia, S., Hermanowicz, S. W., 2013. Characterization of nitrifying microbial community in a submerged membrane bioreactor at short solids retention times. *Bioresource Technology*. 149. 200 – 207.
10. Fux, C., Siegrist, H., 2004. Nitrogen removal from sludge digester liquids by nitrification/denitrification or partial nitritation/ anammox: environmental and economical considerations. *Water Science and Technology*. 50 (10), 19 – 26.
11. Ganigué, R., Volcke, E. I. P., Puig, S., Bulaguer, M. D., Colprim, J., Impact of influent characteristics on a partial nitritation SBR treating high nitrogen loaded wastewater. *Bioresource Technology*. 111. 62 – 69.
12. Grunditz, C., Dalhammar, G., 2001. Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of *Nitrosomonas* and *Nitrobacter*. *Water results*. 35 (2). 433 – 440.
13. Guo, J. H., Peng, Y. Z., Wang, S. Y., Zheng, Y. N., Huang, H. J., Ge, S. J., 2009. Effective and robust partial nitrification to nitrite by real-time aeration duration control in an SBR treating domestic wastewater. *Process Biochemistry*. 44, 979 – 985.
14. 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.
15. Han, X. L., Hai, R. T., Wang, W. X., 2010. Effect of COD/N ratio and pH on nitrification in a laboratory-scale constructed wetlands treating septic tank wastewater. *Environmental Engineering and Management Journal* 9 (5). 615 – 621.
16. Hao, X., Heijnen, J. J., van Loosdrecht, M. C. M. 2002. Model-based evaluation of temperature and inflow variations on a partial nitrification–ANAMMOX biofilm process. *Water Research*. 36 (19). 4839 – 4849.
17. Hellinga, C., Schellen, A. A. J. C., Mulder, J. W., van Loosdrecht, M. C. M., Heijnen, J. J. 1998. The SHARON process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium rich waste water. *Water Science and Technology*. 37 (9). 135 – 142.

18. Horáková, M., et al., 2003. Analytika vody. Vydavatelství VŠCHT. Praha. 335 s. ISBN: 80-7080-520-X.
19. Horwath, R. W., Bringezu, S., 2009. Proceedings of the Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE) International Biofuels Project Rapid Assessment, 22- 25 September 2008, Gummersbach, Germany
20. Hrnčířová, H. Možnosti realizace procesu nitrifkace v odpadní vodě za specifických podmínek. Diplomová práce. Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin. ČZU. Praha 2012.
21. Hu, Z.Y., Lotti, T., de Kreuk, M., Kleerebezem, R., van Loosdrecht, M., Kruit, J., Jetten, M.S.M., Kartal, B., 2013. Nitrogen removal by a nitrification–anammox bioreactor at low temperature. *Appl. Environ. Microbiol.* 79, 2807–2812.
22. Chudoba J., Dohányos, M., Wanner, J., 1991. *Biologické čištění odpadních vod*, SNTL Praha. 468. ISBN: L16-B3-IV-41f/ 62218.
23. Imhoff, K., Imhoff, K. R., 1979. Taschenbuch der Staddenwässerung. 25. Verbesserte Auflage. R. Oldenbourg Verlag. München
24. Jeníček, P., Dohányos, M., Zábranská, J., Švehla, P., Vodička, O., Kutil, J., 2001a. Odstraňování dusíku z kalové vody. Výzkumná zpráva.
25. Jeníček, P., Švehla, P., Zábranská, J., 2004. *Water Science Technology.* 49, 73.
26. Jianlong, W., Ning, Y., 2004. Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions. *Process Biochemistry.* 39 (10). 1223 – 1229.

27. Josep, A. T., Lafuente, J., Baeza, J. A., Carrera, J., 2010. Combined effect of inorganic carbon limitation and inhibition by free ammonia and nitrous acid on ammonia oxidizing bacteria. *Bioresource Technology*. 101. 6051 – 6058.
28. Kočí, V., Burkhart, J., Maršálek, B., 2000. Eutrofizace na přelomu tisíciletí. In: Kočí, V. (ed.). *Sborník semináře Eutrofizace 2000*. Vydavatelství VŠCHT. Praha. s. 3 – 13. ISBN: 80-7080-396-7.
29. Kožíšek, F., 2005. Je vodovodní voda vhodná i pro kojence. *SOVAK Časopis oboru vodovodů a kanalizací*. 11/2005. 29/349 – 31/351.
30. Lellák, J., Kubiček, F., 1992. *Hydrobiologie*, str. 50- 52 pp., 80 pp. Karolinum, Praha
31. Peng, Y., Ge, S., 2011. Enhanced nutrient removal in three types of step feeding process from municipal wastewater. *Bioresour. Technol.* 102 (11), 6405e6413.
32. Persson F., Sultana R., Suarez M., Hermansson M., Plaza E., Wilén B. M., 2013. Structure and composition of biofilm communities in a moving bed biofilm reactor for nitrification–anammox at low temperatures. *Bioresource technology*. 267–273.
33. Pitter P. *Hydrochemie* [online]. Version 1.0. Praha: VŠCHT Praha, 2009 [cit. 2013-02-21]. Dostupné z www: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-701-9/pages-img/>. ISBN 978-80-7080-701-9
34. Qiao, S., Matsumoto, N., Shinohara, T., Nishiyama, T., Fujii, T., Bhatti, Z., Furukawa, K., 2010. High-rate partial nitrification performance of high ammonium containing wastewater under low temperature. *Biosource Technology*. 101. 111 – 117.

35. Radechovský, J., Švehla, P., Hrnčířová, H., Páček, L., Bartáček, J., 2011. Možnosti využití souhry různých faktorů za účelem potlačení činnosti nitratačních bakterií při čištění odpadních vod.
36. Radechovský, J., Švehla, P., Hrnčířová, H., Páček, L., Balík, J., 2013. Inhibiční působení sloučenin dusíku při nitrifikaci odpadních vod. *Chem. Listy* 107, 892–896.
37. Shalini S. S., Joseph K., 2012. Nitrogen management in landfill leachate: Application of SHARON, ANAMMOX and combined SHARON-ANAMMOX proces. *Waste Managment*. 32, 2385 – 2400.
38. Švehla, P., Jeníček, P., Habart, J., Hanč, A., Balík, J., 2010. *Cemické listy*. 104, 343.
39. Tan, N. C. G., Kampschreur, M. J., Wanders, W., van der Pol, W. L. J., van de Vossenberg, J., Kleerebezem, R., van Loosdrecht, M. C. M., Jetten, M. S. M., 2008. Physiological and phylogenetic study of an ammonium-oxidizing culture at high nitrite concentrations. *Systematic and Applied Microbiology* 31 (2), 114 – 125.
40. Tora, J.A., Lafuente, J., Baeza, J.A., Carrera, J., 2010. Combined effect of inorganic carbon limitation and inhibition by free ammonia and free nitrous acid on ammonia oxidizing bacteria. *Bioresource Technology* 101 (15), 6051 – 6058.
41. Vadivelu, V. M., Keller, J., Yuan, Z., 2006a. Effect of free ammonia and free nitrous acid concentration on the anabolic and catabolic processes of an enriched *Nitrosomonas* culture. *Biotechnology and Bioengineering* 95 (5), 830e839.
42. Vadivelu, V. M., Yuan, Z., Fux, C., Keller, J., 2006b. The inhibitory effects of free nitrous acid on the energy generation and growth processes of an enriched *Nitrobacter* culture. *Environmental Science and Technology* 40 (14), 4442 – 4448.

43. Vitousek P. M. & Horvath R. W., (1991): Nitrogen limitation on land and in the sea: how can it occur?, *Biochemistry*, 13: 87 – 115
44. Xie, W-M., Ni, B-J., Li W-W., Sheng, G-P., Yu, H-Q., Song, J. 2012. Formation and quantification of soluble microbial products and N₂O production by ammonia-oxidizing bacteria (AOB)-enriched activated sludge. *Chemical Engineering Science*. 71. 67 – 74.
45. XuMing W., JianLong, W., 2008. Removal of nitrate from groundwater by heterotrophic denitrification using the solid carbon source. *Science in China series B-chemistry*. 52. 236 - 240. ISBN: 10.1007/s11426-008-0111-7.
46. Zeng, W., Zhang, Y., Li, L., Peng, Y., Wang, S., 2009. Control and optimization of nitrifying communities for nitrification from domestic wastewater at room temperature. *Enzyme and Microbial Technology*. 45, 226 – 232.
47. Zhang, L., Yang, J., Furukawa, K., 2010. Stable and high-rate nitrogen removal from reject water by partial nitrification and subsequent anammox. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 110 (4), 441 – 448.
48. Zhaozhi W., Liang H., Qu F., Ma J., Chen J., Li G., 2012. Start up of a gravity flow CANON-like MBR treating surface water under low temperature. *Chemical Engineering Journal*. 217 (2013) 466–474.

Použitá legislativa:

1. Česko. Vláda. Zákon č. 254/2001 Sb. ze dne 28. června 2001 O vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon). In: Sbíрка zákonů České republiky. 2010. částka 53. s. 1930 – 1968. Dostupné z [http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/20F9C15060CAD3AEC1256AE30038D05C/\\$file/z%C3%A1kon%20%C4%8D.%20254-2001%20Sb..pdf](http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/20F9C15060CAD3AEC1256AE30038D05C/$file/z%C3%A1kon%20%C4%8D.%20254-2001%20Sb..pdf).
2. Česko. Vláda. Zákon č.274/2001 Sb. O vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích) ze dne 10. července 2001. Dostupné z [http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/F5E4870C0011E36DC12566430024F452/\\$file/z%C3%A1kon%20%C4%8D.%20274-2001%20Sb..pdf](http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/F5E4870C0011E36DC12566430024F452/$file/z%C3%A1kon%20%C4%8D.%20274-2001%20Sb..pdf)
3. Česko. Vláda. Nařízení vlády 143/2012 Sb. ze dne 28. března 2012 o postupu pro určování znečištění odpadních vod, provádění odečtů množství znečištění a měření objemu vypouštěných odpadních vod do povrchových vod. Dostupné z [http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/7CBCD97F2AECDAF4C1257B1A00361466/\\$file/NV%20143-2012.pdf](http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/7CBCD97F2AECDAF4C1257B1A00361466/$file/NV%20143-2012.pdf)
4. Česko. Vláda. Nařízení vlády č. 23/2011 Sb. ze dne 22. prosince 2010, kterým se mění nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, ve znění nařízení vlády č. 229/2007 Sb. In: Sbíрка zákonů České republiky. 2011. částka 8. s. 186 – 261. Dostupné z [http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/EA92DCBCB98365B0C1256D64003E24F0/\\$file/23-11.pdf](http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/EA92DCBCB98365B0C1256D64003E24F0/$file/23-11.pdf)
5. Česko. Vláda. Vyhláška č. 123/2012 Sb. ze dne 30. března 2012 o poplatcích za vypouštění odpadních vod do vod povrchových. Dostupné z <http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/>

[0DD2019C69F4F1BFC1257B1A003F9896/\\$file/vyhl%C3%A1%C5%A1ka%20123-2012.pdf](#) >

6. Česko. Vláda. 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 z <<http://www.tzb-info.cz/pravni-predpisy/vyhlaska-c-428-2001-sb-kterou-se-provadi-zakon-c-274-2001-sb> >
7. Česko. Vláda. Nařízení č. 416 ze dne 14. prosince 2010 o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění odpadních vod a náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod podzemních. In: Sbírka zákonů České republiky. 2010. částka 146. s. 5452 – 5455. Dostupné z <<http://www.tretiruka.cz/news/narizeni-vlady-c-416-2010-sb-o-ukazatelicha-hodnotach-pripustneho-znecisteni-odpadnich-vod-a-nalezitostech-povoleni-k-vypousteniodpadnich-vod-do-vod-podzemnich/>>

9 Seznam použitých zkratek a symbolů

ANAMMOX	anaerobic ammonium oxidation
AOB	ammonia oxidising bacteria - bakterie oxidující amoniak na dusitany
CANON	Completely Autotrophic Nitrogen – removal Over Nitrite
CN ⁻	kyanidový aniont
ČOV	čistírna odpadních vod
EO	ekvivalentní obyvatel
FA	free ammonia - nedisociovaný amoniak
FNA	free nitrous acid – nedisociovaná kyselina dusitá
HCl	kyselina chlorovodíková
CHSK/N	chemická spotřeba kyslíku/ dusíku
CHSK _{Cr}	chemická spotřeba kyslíku stanovovaná dichromanovou metodou
N	dusík
NaOH	hydroxid sodný
N ₂ O	oxid dusný
N-amon	amoniakální dusík
N-anorg	organický dusík
N-celk	celkový dusík
NH ₃	nedisociovaný amoniak
NH ₄ ⁺	disociovaný amoniak
NL	nerozpuštěné látky
NL org.	nerozpuštěné organické látky
N-NO ₂ ⁻	dusitanový dusík
N-NO ₃ ⁻	dusičnanový dusík
NOB	nitrite oxidising bacteria - bakterie oxidující dusitany
N-org	organický dusík
OH ⁻	hydroxidový aniont
OLAND	Oxygen – Limited Autotrophic Nitrification – Denitrification
OV	odpadní voda
P	fosfor
POV	průmyslová odpadní voda
RAS	rozpuštěné anorganické soli
RL anorg.	rozpuštěné anorganické látky

RL org.	rozpuštěné organické látky
RL	rozpuštěné látky
SBR	sequencing batch reactor - semikontinuálně provozovaný reaktor
SCN ⁻	thiokyanatanový aniont
SHARON	Single reactor systém for High activity Ammonium Removal Over Nitrite
ÚČOV	Ústřední čistírna odpadních vod
VL anorg.	veškeré anorganické látky
VI org.	veškeré organické látky
VL	veškeré látky
ZŽ	ztráta žíháním

10 Samostatné přílohy

Příloha 1: Parametry naměřené v průběhu experimentu

Etapa	Datum	Den	Q [ml/d]	T-vstup	T-reaktor	pH vstup	pH na konci aerace	pH po začátku aerace	O ₂ reaktor před	O ₂ reaktor po	N-amon vstup	N-amon	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	CHSK	
				°C								výstup		vstup	výstup	
mg/l																
1.	13.1.2012	326	1980	16,6	15,0	8,30	5,99	6,80	9,12	9,20	155,80	86,92	4,94	104,20	238,50	167,96
	19.1.2012	332	2050	17,1	14,4	8,21	6,37	8,23	10,17	9,21	147,12	66,02	4,40	76,80	368,00	120,28
	27.1.2012	340	2000	15,9	14,7	8,20	6,76	8,08	10,30	9,68	154,10	78,88	3,92	100,70	209,00	201,98
	2.2.2012	346	2030	18,7	14,4	8,23	6,72	8,07	9,34	8,76	136,98	74,42	4,90	93,40	187,50	174,82
	9.2.2012	353	1970	16,2	14,7	8,43	6,69	8,10	10,71	9,98	143,00	76,98	2,84	86,20	222,10	168,94
	14.2.2012	358	1960	17,3	14,6	8,39	6,71	8,08	10,45	9,54	94,00	80,04	4,97	83,60	245,30	189,41
	1.3.2012	374	1980	15,6	15,0	8,43	6,42	8,05	7,37	8,29	149,66	73,99	4,50	87,80	391,90	161,31
8.3.2012	381	1980	17,3	14,8	8,11	5,90	7,95	10,07	9,17	122,80	56,50	5,86	63,40	145,20	134,78	
2.	15.3.2012	388	3500	16,8	14,8	8,28	6,63	7,83	9,53	8,66	71,69	33,80	8,02	39,05	127,90	99,70
	19.3.2012	392	3500	16,6	16,6	8,24	6,36	7,83	9,15	8,32	80,14	31,89	7,61	36,50	104,00	97,01
	26.3.2012	399	3440	14,6	15,0	8,29	6,64	7,72	10,11	9,19	65,96	31,70	7,55	34,10	55,00	26,00
	5.4.2012	409	3360	16,8	14,8	8,27	7,04	7,96	8,90	8,13	75,15	37,73	7,20	40,90	106,20	28,68
	12.4.2012	416	3680	15,6	14,7	8,07	6,69	8,07	8,03	7,30	90,30	38,97	8,40	44,45	67,10	42,23
	16.4.2012	420	3720	16,1	16,6	8,12	6,35	7,78	6,50	6,85	83,08	45,03	4,60	4,54	50,10	15,82
	24.4.2012	428	3780	16,6	14,7	7,99	7,07	7,81	6,85	6,98	84,39	37,56	9,41	39,55	60,70	38,20
	27.4.2012	431	3780	16,7	15,5	8,20	7,07	7,88	6,37	7,46	56,94	33,61	8,11	31,15	69,00	33,42
	4.5.2012	438	4000	16,5	14,9	8,25	7,30	7,90	8,90	8,50	80,00	35,28	10,52	35,80	50,00	29,11
10.5.2012	444	4080	16,9	15,2	8,38	7,05	7,84	6,47	7,18	67,70	34,76	11,81	31,45	79,90	37,48	
3.	14.5.2012	448	3900	14,5	14,5	8,24	6,38	7,87	8,06	6,99	74,13	42,40	14,66	21,55	253,00	36,89
	25.5.2012	459	3840	16,2	16,0	8,04	7,04	7,83	9,41	8,87	70,59	34,23	20,25	24,30	50,00	27,76
	30.5.2012	464	3880	15,7	14,5	8,21	6,41	7,78	10,02	8,48	68,99	32,65	26,00	17,35	67,10	44,08
	5.6.2012	470	3860	15,8	14,9	8,42	6,63	7,69	12,27	11,33	76,85	35,11	19,89	20,10	76,20	29,84
4.	11.6.2012	476	3920	15,3	15,4	8,27	7,23	7,94	6,30	7,97	72,84	32,11	23,79	13,75	51,80	28,69
	22.6.2012	487	4160	17,5	15,0	7,79	6,43	7,22	8,17	8,42	63,21	28,30	42,51	0,12	104,20	64,07
	27.6.2012	492	3960	15,7	14,8	7,35	5,39	7,35	6,87	8,40	69,31	28,97	39,94	0,12	82,00	51,00
	12.7.2012	507	3960	16,8	14,7	7,97	5,03	7,68	12,29	10,47	67,71	32,33	42,00	0,00	70,00	60,00

Příloha č. 2: Parametry naměřené v průběhu experimentu – sušiny

Etapa	Datum	Den	VL	RL	NL	VL org.	NL org.	RL org.	VL anorg.	RAS
			g/l							
1.	13.1.2012	326	0,95	0,74	0,21	0,43	0,28	0,15	0,52	0,46
	19.1.2012	332	0,95	0,62	0,33	0,42	0,23	0,19	0,53	0,39
	27.1.2012	340	0,86	0,72	0,14	0,43	0,23	0,20	0,43	0,49
2.	19.3.2012	392	0,66	0,60	0,06	0,24	0,06	0,18	0,42	0,42
	5.4.2012	409	0,77	0,57	0,20	0,37	0,12	0,25	0,40	0,32
	10.5.2012	444	0,65	0,60	0,05	0,26	0,02	0,24	0,39	0,36
3.	25.5.2012	459	0,90	0,57	0,33	0,38	0,14	0,24	0,52	0,33
	5.6.2012	470	0,92	0,72	0,20	0,42	0,07	0,35	0,50	0,37
4.	22.6.2012	487	0,74	0,64	0,10	0,41	0,01	0,40	0,33	0,44

Příloha č. 3: Parametry naměřené během kinetických testů v jednotlivých etapách

Etapa	Počet hodin od startu vzdušnění	pH v reaktoru	c N-amon	c N-NO3	c N-NO2
			v reaktoru	v reaktoru	v reaktoru
mg/l					
1.	0	7,95	117,08	2,07	37,2
	1	7,89	112,28	2,40	44,4
	2	7,93	110,90	2,58	49,1
	3	7,85	100,00	2,70	33,9
	4	7,80	96,56	2,52	49,6
	5	7,71	93,78	2,15	66,7
	6	7,63	70,10	2,23	60,3
	7	7,50	63,60	2,08	68,1
	8	7,20	57,50	2,46	69,5
	9	7,07	58,60	2,61	70,1
	10	6,78	72,10	2,73	91,3
	11	6,75	70,24	4,22	94,8
2.	0	7,83	59,33	12,84	12,5
	1	7,68	32,26	7,90	19,9
	2	7,55	38,62	16,20	22,53
	3	7,26	34,62	18,20	25,5
	4	6,95	30,68	29,00	25,9
	5	6,58	34,72	21,50	23,5
3.	0	7,83	59,33	12,84	12,5
	1	7,68	32,26	7,90	19,9
	2	7,55	38,62	16,20	22,53
	3	7,26	34,62	18,20	25,5
	4	6,95	30,68	29,00	25,9
	5	6,58	34,72	21,50	23,5
4.	0	7,79	51,80	19,90	2,72
	1	7,50	46,40	20,00	8,84
	2	7,14	32,80	26,00	9,15
	3	6,25	30,62	35,25	2,21
	4	5,16	31,30	38,80	0
	5	4,98	30,10	44,20	0

Seznam příloh

Příloha č. 1: Parametry naměřené v průběhu experimentu

Příloha č. 2: Parametry naměřené v průběhu experimentu – sušiny

Příloha č. 3: Parametry naměřené během kinetických testů v jednotlivých etapách