

# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

FAKULTA AGROBIOLOGIE, POTRAVINOVÝCH A PŘÍRODNÍCH ZDROJŮ

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



## Diplomová práce

Vliv koncentrace rozpuštěného kyslíku na průběh nitrifikace kalové vody

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

Autor práce: **Bc. Luděk Fidrhel**

**Praha 2009**

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma **Vliv koncentrace rozpuštěného kyslíku na průběh nitrifikace kalové vody** vypracoval samostatně a použil jsem jen pramenů, které cituji a uvádím v příloženém seznamu literatury.

V Praze dne 10. dubna 2009

## **Poděkování**

Tímto bych chtěl poděkovat za odborné vedení a cenné podněty při zpracování mé diplomové práce vedoucímu diplomové práce panu Ing. Pavlu Švehlovi, Ph.D. a dále všem, kteří mi poskytli potřebné podklady a informace.

## **Autorský referát**

Diplomová práce “Vliv koncentrace rozpuštěného kyslíku na průběh nitrifikace kalové vody” je součástí širšího výzkumu zaměřeného na netradiční odstraňování dusíku z odpadních vod.

V posledních dvou desetiletích se zaměřila pozornost odborné veřejnosti na efektivnější a levnější čištění odpadních vod především z hlediska organického znečištění a hlavních nutrientů jako jsou dusík a fosfor. Dusík má společně s fosforem velký podíl na eutrofizaci vod a způsobuje další možné jevy, negativně ovlivňující kvalitu vodních toků. Současný vývoj směřuje k novým biologickým metodám, které se zdají být nejvhodnějším řešením pro odstraňování široké škály znečištění. Tyto metody jsou v porovnání s metodami fyzikálně-chemickými levnější, účinnější a také nevnášejí do vody další chemikálie.

Diplomová práce podrobně studuje procesy nitrifikace kalové vody probíhající v modelovém reaktoru. Nitrifikační organismy jsou velice citlivé na podmínky panující v čištěné vodě. Průběh nitrifikace je proto ovlivněn celou řadou faktorů, mezi které patří zejména koncentrace rozpuštěného kyslíku, teplota, doba zdržení biomasy v nitrifikačním reaktoru, zatížení systému dusíkatým znečištěním atd.

Z hlediska možných vlivů na nitrifikaci se diplomová práce zaměřuje zejména na koncentraci rozpuštěného kyslíku, která má zásadní vliv na konečné produkty oxidace N-amon.

Bylo zjištěno, že nízké hladiny rozpuštěného kyslíku v intervalu od 0,1 – 1 mg/l způsobují akumulaci dusitanů a zároveň inhibují jejich další oxidaci na dusičnany. Na základě této zjištěné skutečnosti lze také regulovat průběh nitrifikace kalové vody.

**Klíčová slova: nitrifikace/denitrifikace, koncentrace rozpuštěného kyslíku, kalová voda, N-amon**

## **Abstract**

The diploma thesis Influence of Dissolved Oxygen Concentration on the Nitrification Process of Reject Water is a part of extensive research focused on N-amon removal from wastewater by a special biological methods.

The last two decades brought attention of experts to more efficient and cost effective methods of organic and nutrient removal. The attention is especially focused on nitrogen and phosphorus, because they heavily contribute to eutrophication.

The most promising way are new state of the art biological methods, because they have a lot of advantages in comparison with physical and chemical methods. They are cheap, more efficient and not polluting treated wastewater with another chemicals.

Diploma thesis is based on detailed study of nitrification in the model reactor. Nitrification bacteria are very sensitive to conditions in treated wastewater. The nitrification process is therefore influenced by a broad range of factors, especially concentration of dissolved oxygen, temperature, sludge retention time, nitrogen loading rate ect.

The main aim of diploma thesis was to evaluate the influence of dissolved oxygen concentration on nitrification process, because it influences the products of N-amon oxidation.

It was confirmed that low level dissolved oxygen concentration from 0,1 - 1 mg/l are causing nitrite accumulation and inhibits their following oxidation to nitrates. It is even possible to regulate nitrification process on the basis of this knowledge.

**Keywords: nitrification/denitrification, dissolved oxygen levels, reject water, N-amon**

# Obsah

|  |    |
|--|----|
| 1 Úvod.....  | 3  |
| 2 Teoretická část.....   | 4  |
| 2.1 Odpadní vody.....  | 4  |
| 2.2 Čištění odpadních vod.....   | 4  |
| 2.3 Dusík ve vodách.....   | 6  |
| 2.3.1 Formy dusíku.....  | 6  |
| 2.3.1.1 Amoniakální dusík.....   | 7  |
| 2.3.1.2 Dusitanový dusík.....  | 7  |
| 2.3.1.3 Dusičnanový dusík.....   | 7  |
| 2.3.2 Negativní působení dusíku ve vodách.....                                   | 7  |
| 2.4 Odstraňování dusíku z odpadních vod.....                                     | 9  |
| 2.4.1 Tradiční biologické způsoby odstraňování dusíku z vod.....                 | 9  |
| 2.4.2 Netradiční biologické způsoby odstraňování dusíku z vod.....               | 11 |
| 2.4.2.1 Nitritace/denitritace.....   | 12 |
| 2.4.2.2 Deamonifikace.....   | 12 |
| 2.5 Kalová voda.....   | 13 |
| 2.5.1 Složení kalové vody.....   | 14 |
| 2.5.2 Problematika N-amon v kalové vodě.....                                     | 14 |
| 2.5.3 Čištění kalové vody.....   | 15 |
| 2.6 Vliv koncentrace rozpuštěného kyslíku na průběh nitrifikace kalové vody..... | 15 |
| 3 Experimentální část.....   | 18 |
| 3.1 Model reaktoru.....  | 18 |
| 3.2 Analytická stanovení.....  | 20 |
| 3.2.1 Vybavení laboratoře.....   | 20 |
| 3.2.2 Stanovení teploty.....   | 21 |
| 3.2.3 Stanovení pH.....  | 21 |
| 3.2.4 Stanovení koncentrace rozpuštěného kyslíku .....                           | 22 |

|  |    |
|--|----|
| 3.2.5 Stanovení sušiny .....   | 24 |
| 3.2.6 Výpočtová stanovení .....  | 25 |
| 3.2.7 Spektrofotometrická stanovení.....   | 26 |
| 3.2.7.1 Stanovení CHSK.....  | 28 |
| 3.2.7.2 Stanovení N-amon.....  | 29 |
| 3.2.7.3 Stanovení dusitanů.....  | 30 |
| 3.2.7.4 Stanovení dusičnanů.....   | 31 |
| 3.3 Výsledky a jejich diskuze.....   | 32 |
| 3.3.1 Základní parametry experimentu.....  | 33 |
| 3.3.2 Koncentrace rozpuštěného kyslíku za celou dobu trvání experimentu.....   | 34 |
| 3.3.3 Účinnost odstranění N-amon za celou dobu trvání experimentu a průběh objemového zatížení dusíkem.....                      | 35 |
| 3.3.4 Účinnost odstranění N-amon v závislosti na koncentraci rozpuštěného kyslíku za celou dobu trvání experimentu.....          | 36 |
| 3.3.5 Objemová rychlost odstranění N-amon v závislosti na koncentraci rozpuštěného kyslíku za celou dobu trvání experimentu..... | 37 |
| 3.3.6 Vliv koncentrace rozpuštěného kyslíku na akumulaci dusitanů za celou dobu experimentu.....                                 | 38 |
| 3.3.7 Vliv koncentrace rozpuštěného kyslíku na koncentraci dusičnanů za celou dobu experimentu.....                              | 39 |
| 3.3.8 Srovnání koncentrací oxidovaných forem dusíku na výstupu z reaktoru.....   | 40 |
| 3.3.9 Setrvačnost akumulace dusitanů v závislosti na změně koncentrace rozpuštěného kyslíku.....                                 | 41 |
| 3.4 Závěry.....  | 43 |
| 4 Seznam symbolů a zkratk.....   | 44 |
| 5 Literatura.....  | 46 |

# 1 Úvod

Diplomová práce na téma “Vliv koncentrace rozpuštěného kyslíku na průběh nitrifikace kalové vody” je součástí širšího výzkumu zaměřeného na netradiční odstraňování dusíku z odpadních vod.

Problematika odstraňování nutrientů z odpadních vod je velmi aktuální téma vzhledem k tomu, že z hlediska emisních standardů dusíku a fosforu má Česká republika jako člen EU stanovené přechodné období do konce roku 2010. V současné době ČR tyto poměrně přísné emisní standardy na většině velkých čistíren odpadních vod nespĺňuje. Sloučeniny dusíku a fosforu mají velmi významný vliv na eutrofizaci vod nejen na území České republiky, ale vzhledem k její poloze i na celém Evropském kontinentu. Všechny povrchové vody ČR jsou navíc vymezeny jako citlivé oblasti.

Diplomová práce podrobně studuje procesy nitrifikace kalové vody probíhající v modelovém reaktoru. Nitrifikační organismy jsou velice citlivé na podmínky panující v čištěné vodě. Průběh nitrifikace je proto ovlivněn celou řadou faktorů, mezi které patří zejména koncentrace rozpuštěného kyslíku, teplota, doba zdržení biomasy v nitrifikačním reaktoru, zatížení systému dusíkatým znečištěním atd.

Z hlediska možných vlivů na nitrifikaci se zaměřuje zejména na koncentraci rozpuštěného kyslíku, která má zásadní vliv na konečné produkty oxidace N-amon.



## **2 Teoretická část**

### **2.1 Odpadní vody**

Tato diplomová práce se zabývá specifickými postupy při odstraňování dusíkatého znečištění odpadních vod. Myslím, že by bylo vhodné si odpadní vody přesně definovat. Možných definic je celá řada, nicméně jako nejvhodnější bych zvolil tyto:

Odpadní vody jsou vody použité v obytných, průmyslových, zemědělských, zdravotnických a jiných stavbách, zařízeních nebo dopravních prostředcích, pokud mají po použití změněnou jakost (složení nebo teplotu), jakož i jiné vody z nich odtékající, pokud mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod. Odpadní vody jsou i průsakové vody z odkališť nebo ze skládek odpadu (*Zákon č. 254/2001 Sb.*).

Odpadní voda je použitá znečištěná voda, která je z hlediska svých vlastností nevyhovující ke svému původnímu účelu a člověk se jí proto zbavuje. Znečištění vody znamená změnu fyzikálních, chemických či biologických vlastností, která omezuje nebo znemožňuje její použití k danému účelu (*Švehla et al., 2007*).

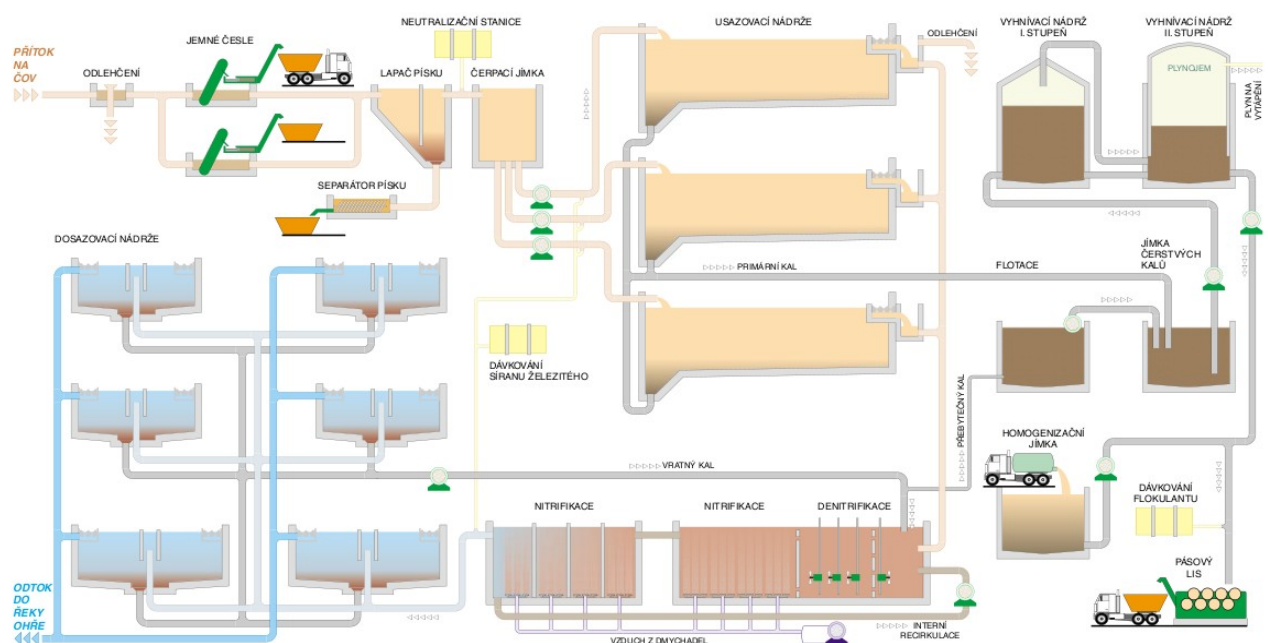
Dále se o odpadních vodách zmiňuje *nařízení vlády ČR č. 61 z roku 2003*, které uvádí termín městské odpadní vody jsou odpadní vody vypouštěné z domácností nebo služeb, vznikající převážně jako produkt lidského metabolismu a činností v domácnostech (splašky), popřípadě jejich směs s průmyslovými odpadními vodami nebo s dešťovými vodami.

### **2.2 Čištění odpadních vod**

Technologie čištění odpadních vod vychází z procesu samočištění probíhajícího v přírodních vodách. V přírodních vodních tocích dochází k zachycování části nerozpuštěných látek na různých překážkách, kde se nahromaděné látky dále biologicky rozkládají. Ostatní nerozpuštěné látky v přírodních tocích a vodních nádržích postupně sedimentují a k jejich biologickému rozkladu dochází v bahnitých usazeninách bez přístupu kyslíku (anaerobně). Nerozpuštěné anorganické (biologicky inertní) látky ve vodě pouze sedimentují a tvoří spolu se zbytky nerozpuštěných organických látek sedimenty na dně vodního toku popř. nádrže.

Rozpuštěné organické látky jsou zdrojem potravy pro mikroorganismy, které se tak významnou měrou podílejí na jejich odstraňování z vody. Biochemický rozklad rozpuštěných organických látek může probíhat v aerobních i anaerobních podmínkách. Amoniakální dusík je v přítomnosti kyslíku oxidován nitrifikačními bakteriemi na dusitany a dusičnany, které mohou být za nepřístupu vzduchu jinými organismy redukovány na plynný dusík. Z těchto přírodních procesů jsou odvozeny postupy používané v technologii čištění odpadních vod. Je možno říci, že člověk v podstatě okoukal od přírody, jak se s znečištěním vypořádat, a procesy pouze optimalizací podmínek urychlil a zvýšil jejich účinnost (Švehla et al., 2007).

Technologie čištění odpadních vod není na všech velkých čistírnách totožná, ale většinou se skládá z předčištění, mechanického čištění, biologického aerobního čištění a případně terciálního čištění. V předčištění se odpadní voda zbavuje hrubých nerozpuštěných předmětů a látek, jejichž výskyt je dále nežádoucí. Předčištění zahrnuje lapák štěrku, česle, lapák písku a někdy i lapák tuků. Hlavní jednotkou při mechanickém čištění je usazovací nádrž, kde dochází k sedimentaci. Biologické aerobní čištění se skládá z vlastní biologické jednotky (aktivační nádrž) a z nádrže dosazovací (Švehla et al., 2007).



**Obrázek č.1:** Technologické schéma čistírny odpadních vod – ČOV Drahovice ([www.vodakva.cz](http://www.vodakva.cz))

## 2.3 Dusík ve vodách

Dusík společně s fosforem patří mezi nejdůležitější makrobiogenní prvky. Patří do skupiny tzv. nutrientů, které jsou nezbytné pro rozvoj mikroorganismů. Uplatňuje se při všech biologických procesech probíhajících v povrchových, podzemních a odpadních vodách a při biologických procesech čištění a úpravy vody. Sloučeniny dusíku mohou být buď anorganického, nebo organického původu.

Splaškové odpadní vody jsou jedním z významných zdrojů anorganických a organických sloučenin dusíku dostávajících se do životního prostředí a zejména do přírodních vod. Důležitá je specifická produkce dusíku připadající na jednoho obyvatele za jeden den. Při průzkumu v rámci „Projektu Labe“ byly zjištěny hodnoty 11 – 23 g celk. dusíku, 3 – 16 g org. dusíku a 8 – 10 g anorganického dusíku připadající na jednoho obyvatele za jeden den. Nejčastěji se počítá se specifickou produkcí celkového dusíku 12 g na obyvatele za 1 den (*Pitter, 1999*).

Při vysokých koncentracích amoniakálního dusíku v přírodních vodách hrozí nebezpečí poklesu koncentrace rozpuštěného kyslíku, neboť dochází k jeho spotřebě v důsledku průběhu přirozené nitrifikace, tedy biochemické oxidace amoniakálního dusíku za aerobních podmínek na dusičnany (*Chudoba et al., 1991*).

Amoniakální dusík navíc působí (především při vyšších hodnotách pH, při kterých roste zastoupení nedisociovaného  $\text{NH}_3$ ) toxicky na ryby i další vodní organismy (*Pitter, 1999*).

Amoniakální dusík je tedy jeden z nejdůležitějších komponentů odpadní vody, který musí být s co nejvyšší možnou účinností odstraněn. Obvykle je jeho odstraňování prováděno oxidací na dusičnany a následující redukcí na plynný dusík za přítomnosti organického substrátu (*van Dongen et al., 2001*).

### 2.3.1 Formy dusíku

Ve vodách se stanovuje celkový dusík (N-celk), který se dále dělí na anorganicky a organicky vázaný dusík (N-anorg, resp. N-org). Mezi hlavní formy anorganicky vázaného dusíku patří amoniakální (N-amon), dusitanový ( $\text{NO}_2^-$ -N) a dusičnanový ( $\text{NO}_3^-$ -N) dusík (*Pitter, 1999*).

### **2.3.1.1 Amoniakální dusík**

Amoniakální dusík se vyskytuje ve vodách jako kation  $\text{NH}_4^+$  a v neiontové formě jako  $\text{NH}_3$ . Toxicky působí především nedisociovaná forma N-amon – volný  $\text{NH}_3$  (Švehla *et al.*, 2007).

### **2.3.1.2 Dusitanový dusík**

Dusitany zpravidla doprovázejí ve vodách dusičnany a formy amoniakálního dusíku. Na dusitany mohou být velmi bohaté některé průmyslové odpadní vody např. odpadní vody z výroby barviv nebo ze strojírenských závodů, kde se dusitany používají při obrábění kovů. Dalším zdrojem dusitanů v kovoprůmyslu jsou vyčerpané lázně z tzv. popouštění oceli. Dusitany jsou součástí některých inhibitorů koroze a nemrznoucích kapalin. Dusitany jsou ve vodách velmi nestálé. Vzhledem ke své chemické a biochemické labilitě se vyskytují obvykle ve velmi malých a často jen ve stopových koncentracích. Ve vyšších koncentracích způsobují methemoglobinaemii (Horáková *et al.*, 2000).

### **2.3.1.3 Dusičnanový dusík**

Dusičnany vznikají hlavně sekundárně při nitrifikaci amoniakálního dusíku. Protože dusičnany jsou konečným produktem biochemické oxidace organicky vázaného dusíku, může být jejich vyšší koncentrace v přírodních (hlavně podzemních) vodách důkazem staršího znečištění organického původu. V povrchových vodách souvisí obsah dusičnanů se stupněm eutrofizace těchto vod (Horáková *et al.*, 2000).

## **2.3.2 Negativní působení dusíku ve vodách**

Dusík je společně s fosforem ve vyšších koncentracích zodpovědný za zvýšenou intenzitu růstu zelených organismů v přírodních vodách, a tím se podílí na jejich eutrofizaci. Amoniakální dusík (především jeho nedisociovaná forma) je toxický pro ryby a další vodní organismy. N-amon má vysokou spotřebu kyslíku na biochemickou oxidaci, což může při jeho vysokých koncentracích vést k významnému poklesu koncentrace  $\text{O}_2$  ve vodě v důsledku průběhu přirozené nitrifikace. Nárůst koncentrací sloučenin dusíku ve vodárenských tocích navíc komplikuje možnost použití vody jako suroviny pro výrobu pitné vody, neboť při vyšší koncentraci dusičnanů hrozí nebezpečí výskytu

methemoglobinaemie. Dusitany jsou potencionálními karcinogeny. Především z těchto důvodů je zapotřebí minimalizovat množství dusíku dostávajícího se do recipientů s odtoky z ČOV (*Chudoba et al., 1991*).

Pod pojmem eutrofizace se rozumí růst obsahu minerálních živin (nutrientů), především sloučenin fosforu a dusíku, ve vodách. Eutrofní voda je voda bohatá na živiny, je charakteristická velkou produkcí biomasy.

Rozlišuje se přirozená eutrofizace, kterou nelze ovlivnit a která je způsobena přítomností sloučenin P a N (pocházejících z půdy, dnových sedimentů a z rozkladu odumřelých vodních organismů) a antropogenní (indukovaná) eutrofizace, která je výsledkem civilizačního procesu. Je způsobena splachem hnojiv ze zemědělsky obdělávané půdy, používáním polyfosforečnanů v pracích a čistících prostředcích a zvětšujícím se množstvím splaškových vod. Dalším zdrojem jsou atmosférické depozice s rostoucím antropogenním podílem N a P. Přísun anorganických živin, zejména sloučenin P a N porušuje biologickou rovnováhu ve vodě, vede k intenzivnější primární produkci a za určitých podmínek dochází k přemnožení fytoplanktonu. Je-li ve vodě stechiometrický poměr N : P větší než 16, je limitujícím prvkem růstu fytoplanktonu fosfor, jeli tento poměr menší než 16, stává se limitujícím faktorem dusík (*Pitter, 1999*).

Hromadění uvedených biogenních prvků ve vodě a s tím spojená zvýšená produkce fytoplanktonu vyvolává nebezpečí sekundárního znečištění vody organickými látkami, vznikajícími životní činností rozbujelého fytoplanktonu. Dochází ke zhoršení organoleptických vlastností vody (pachu) a i k tvorbě toxických organických látek. Tím je velice omezena možnost zpracovávat danou vodu při výrobě pitné vody (*Pitter, 1999*).

Eutrofizace vod je jeden z hlavních důvodů, proč je nutné snižovat s pokud možno nejvyšší účinností množství nutrientů přicházejících do recipientů v odtocích z ČOV.

S výše uvedeným také souvisí termín “zdraví řeky” (“*river health*”), který definuje zdravou a funkční řeku jako takový vodní ekosystém, který je schopen vykonávat základní ekologické funkce pro vodní organismy v jejich daném druhovém složení jako v nezasazených řekách stejného regionu (*Schofield et al., 1996*).

## **2.4 Odstraňování dusíku z odpadních vod**

V odpadních vodách se anorganický dusík vyskytuje nejčastěji v amoniakální formě. Dosud známé způsoby odstraňování N-amon jsou: zachycování na měničích iontů, stripování vzduchem, oddestilování z alkalického prostředí, vysrážení ve formě fosforečnanu amonno – hořečnatého, biologické odstraňování nitrifikací/denitrifikací, netradiční biologické postupy (Chudoba, 1991, Švehla et al., 2007).

Dalším možným řešením odstraňování a využití N-amon dusíku je použití předčištěné odpadní vody jako hnojivé závlahy pro pěstování rychlerostoucích dřevin (Börjesson et al., 2006).

### **2.4.1 Tradiční biologické způsoby odstraňování dusíku z vod**

Biologické postupy jsou v současné době obecně nejprogresivnější variantou čištění odpadních vod. Jejich hlavní výhodou je nízká spotřeba chemikálií a energie. V případě odborného řízení procesu je možno dosáhnout i velice vysoké účinnosti odstranění amoniakálního dusíku.

Biologické odstraňování anorganického dusíku se zdá být nejvýhodnější variantou především z důvodu minimální finanční náročnosti procesu. I v běžné aktivaci v čistírnách odpadních vod je dusík částečně odstraňován, neboť je v určité míře „zabudován“ při růstu mikroorganismů do nové biomasy a následně odstraněn v přebytečném kalu. Tento způsob odstraňování dusíku však není příliš účinný. Navíc složení kalové vody je odlišné od složení běžné městské odpadní vody, což značně komplikuje využití klasických biologických postupů. Atypické složení kalové vody však na druhou stranu umožňuje využití celé řady netradičních biologických postupů. Proto byly vyvinuty metody čištění odpadních vod zaměřující se speciálně na odstraňování dusíku.

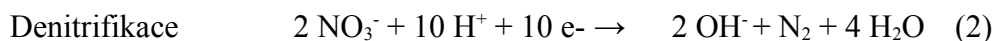
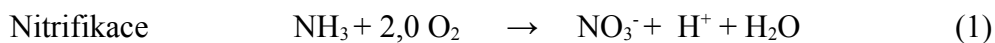
Nejběžnějším způsobem odstraňování dusíkatého znečištění z odpadních vod na ČOV je využití biologického procesu nitrifikace/denitrifikace. Vzhledem ke složení kalové vody je však její oddělené zpracování tradičním postupem nitrifikace/denitrifikace spojeno s významnými komplikacemi. Z tohoto důvodu jsou v poslední době velice intenzívně studovány možnosti odděleného zpracování kalové vody za využití nových netradičních postupů (Švehla et al., 2007).

Při tradičních biologických způsobech čištění odpadních vod jsme limitováni zejména těmito faktory:

- Vysoké náklady na aeraci nutnou k odstranění organického znečištění a amoniakálního dusíku.
- Nutná přítomnost organického substrátu pro odstranění dusíku denitrifikací, jeho množství je v odpadní vodě omezené. Takže je v některých případech nutné dodávat externí substrát (metanol) což je finančně nákladné.
- Vzhledem k požadavku na vysoké stáří kalu (SRT) jsou potřebné velké nitrifikační nádrže.

(*Jetten et al., 1997*)

Reakční schéma tradičního způsobu odstraňování dusíku z odpadních vod - nitrifikace/denitrifikace:



(*Švehla et al., 2004*).

Nitrifikace probíhá ve dvou stupních. V prvním je amoniakální dusík oxidován na dusitany za využití činnosti bakterií rodů např. *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira* a *Nitrosocystis*. Ve druhém stupni jsou vzniklé dusitany oxidovány na dusičnany mikroorganismy *Nitrobacter* a *Nitrocystis*. Organismy podílející se na obou procesech jsou chemolitotrofní a jako zdroj uhlíku pro tvorbu biomasy potřebují CO<sub>2</sub>. Zdrojem energie je pro ně oxidace dusíku. Množství získané energie je však malé a pro nitrifikační bakterie je proto charakteristická nízká specifická tvorba nové biomasy. Nejrychleji probíhá nitrifikace při teplotách v rozmezí asi od 20 °C do 30 °C. Optimální hodnota pH je přibližně v oblasti 7 až 8,5 (*Chudoba et al., 1991; Pitter, 1999*).

Denitrifikace spočívá v redukcí dusičnanů a dusitanů v anoxických podmínkách na N<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>O. Konečným akceptorem elektronů je dusitanový nebo dusičnanový dusík. Stejně jako nitrifikace probíhá i denitrifikace ve vodách poměrně snadno, pokud jsou dodrženy anoxické podmínky. Denitrifikaci mohou provádět četné organotrofní bakterie jako například rody *Micrococcus*,

*Pseudomonas*, *Chromobacterium*, *Denitrobacillus* aj. Na rozdíl od nitrifikace je pro denitrifikaci nutný organický substrát jako zdroj energie. Tyto organické látky jsou při denitrifikaci oxidovány. Kromě elementárního dusíku byl za určitých podmínek prokázán i vznik oxidů dusíku, především N<sub>2</sub>O (někdy také NO). Poměr mezi vznikajícím dusíkem a oxidy dusíku závisí zejména na hodnotě pH. Zcela převažuje produkce elementárního dusíku. Denitrifikace probíhá v rozmezí hodnot pH asi od 6 - 9 (Chudoba et al., 1991, Pitter, 1999).

Při použití klasického postupu nitrifikace/denitrifikace, dojdeme k vysoké spotřebě kyslíku potřebného k oxidaci amoniakálního dusíku (teoreticky 4,27 g O<sub>2</sub> na 1 g N-amon) a dále k vysokým nárokům na organický substrát (teoreticky 3,7 g CHSK na 1 g NO<sub>3</sub>-N). Navíc denitrifikační organismy soutěží při zpracování odpadní vody o substrát s organismy podílejícími se na odstraňování fosforu, což může vést i ke snížení účinnosti odstraňování fosforu (Bae et al., 2002).

## **2.4.2 Netradiční biologické způsoby odstraňování dusíku z vod**

Vzhledem k výše uvedenému a dále problémům s efektivitou a finanční nákladností tradičních metod na čištění odpadních vod přirozeně dochází k vývoji levnějších a hlavně účinnějších čistírenských procesů.

Tyto metody jsou zvláště vhodné pro odpadní vody s vysokou koncentrací amoniakálního dusíku a s nízkým koncentračním poměrem CHSK/N, tedy pro vody s relativně nízkou koncentrací organických látek oproti koncentraci amoniakálního dusíku. Typickým příkladem takové vody je kalová voda vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaných kalů na ČOV.

Příčinou nízkého koncentračního poměru CHSK/N v těchto vodách je rozklad organických látek obsahujících organický dusík (především z bílkovin) během anaerobního procesu a převedení tohoto dusíku na amoniakální formu, přičemž organický uhlík je převeden na plynné produkty (CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub>), které přecházejí do plynné fáze – do vznikajícího bioplynu. Po oddělení pevné fáze, ke které dojde při odvodnění kalu, pak amoniakální dusík zůstává ve vodě (Švehla et al., 2004).

Poměr koncentrace CHSK a N je hlavním faktorem ovlivňujícím náklady na odstraňování dusíku na každé ČOV. Nízké koncentrace CHSK ve vstupní vodě jsou příznivé pro průběh nitrifikace, pro

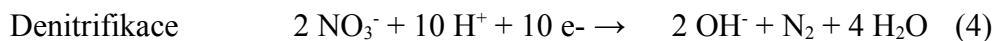
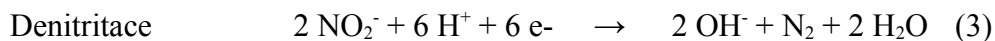
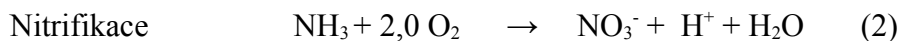
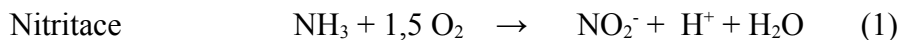


uspokojivý průběh procesu denitrifikace je však zapotřebí určité hodnoty koncentračního poměru CHSK/N (Jeniček *et al.*, 2001).

### 2.4.2.1 Nitritace/denitritace

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

Rovnice nitritace/denitritace ve srovnání s nitrifikací/denitrifikací:



Z výše uvedených rovnic vyplývá, že při ideálně provozovaném procesu nitritace/denitritace je možno ušetřit až 25 % potřebného množství kyslíku. Ještě důležitější je úspora 40 % organického substrátu (Abeling *et al.*, 1992).

Praktickou aplikací postupu nitritace/denitritace je například proces SHARON (van Kempen *et al.*, 2001, van Loosdrecht *et al.*, 2005).

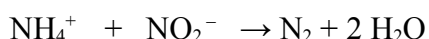
### 2.4.2.2 Deamonifikace

Problematika procesu deamonifikace je poměrně komplikovaná, různí autoři uvádějí rozdílné podmínky a i vlastní průběh procesu odlišně.

Jedná se o biochemický děj využívající činnosti výhradně chemolitotrofních organismů, přičemž se

předpokládá, že principem děje je biochemická reakce mezi dusitanovým popř. dusičnanovým dusíkem a amoniakálním dusíkem za vzniku plynného N<sub>2</sub> (Švehla, 2004).

Jeden z možných výkladů procesu deamonifikace může být dle nizozemských autorů (van Dongen et al., van Loosdrecht et al., 2001) proces ANAMMOX (Anerobic AMMonia Oxidation). Je to proces při kterém jsou za anoxických podmínek přeměňovány dusitany (akceptor elektronů) na plynný dusík za absence organického substrátu (Mulder et al. 1995). ANAMMOX je možno zjednodušeně popsat následující rovnicí:



Doba růstu ANAMMOX - organismů je velmi pomalá (zdvojení za 11 dní), nicméně toto může být výhodné z hlediska nízké produkce kalu. Pomalý růst těchto organismů, ale nelimituje možné vysoké zatížení, které se může pohybovat až v rozmezích 1-5 kgN/m<sup>3</sup> za den. Proces ANAMMOX potřebuje dusitany pro svou činnost, protože dusičnany nemohou být využity (van Dongen et al, 2001).

V současné době jsou v provozu 4 reaktory ANAMMOX a technologie je připravena pro komerční využití (Abma et al., 2007).

## **2.5 Kalová voda**

Kalová voda vzniká při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu na ČOV. Kal vznikající na velkých ČOV je většinou zpracováván v procesu zvaném anaerobní stabilizace kalu. Do procesu vstupuje směs primárního kalu a zahuštěného přebytečného aktivovaného kalu. Tato směs se nazývá směsný surový kal. Primární kal vzniká při primární sedimentaci odpadní vody přicházející na ČOV. Přebytečný aktivovaný kal (sekundární kal) pak vzniká v biologickém stupni čištění odpadní vody a je poté separován (většinou v dosazovací nádrži) a společně s primárním kalem zpracováván v procesu anaerobní stabilizace kalu. Při anaerobní stabilizaci kalu a následném odvodnění kalu vznikají tři hlavní produkty: bioplyn, odvodněný anaerobně stabilizovaný kal a kalová voda (Švehla et al. 2004).

### **2.5.1 Složení kalové vody**

Kalová voda je charakteristická značně vysokou koncentrací amoniakálního dusíku pohybující se většinou kolem 1 g/l N-amon, vysokou hodnotou pH, vysokou koncentrací fosforu a relativně nízkou koncentrací rozpuštěné CHSK. Koncentrační poměr mezi CHSK a dusíkem se pohybuje v širokém spektru a je ovlivněn zejména efektem odvodnění, přesněji řečeno koncentrací kalu v kalové vodě. Podstatně stabilnější je poměr koncentrace CHSK rozpuštěných látek a amoniakálního dusíku, který se při dobře provozované anaerobní stabilizaci obvykle pohybuje pod hodnotou 1 g/g (*Jeníček et al., 2001*).

### **2.5.2 Problematika N-amon v kalové vodě**

Kalová voda pocházející z procesu odvodnění anaerobně stabilizovaného kalu přispívá ve velké míře k celkovému zatížení aktivačního systému dusíkem. Tento podíl se obvykle pohybuje v rozmezí 10-20% z celkového zatížení čistírny odpadních vod dusíkem (*Jeníček et al. 2007*).

Během procesu anaerobní stabilizace kalu se do kalové vody uvolňuje amoniakální dusík vznikající v důsledku rozkladu organických látek obsahujících organický dusík. Především je v tomto ohledu podstatný rozklad bílkovin, jejichž molekuly jsou vystaveny z aminokyselinových jednotek. Při rozkladu aminokyselin dochází pak k tvorbě amoniakálního dusíku.

V současné době je kalová voda po odvodnění anaerobně stabilizovaného kalu na ČOV obvykle vracena zpět do aktivačního procesu, což vede k poklesu koncentračního poměru CHSK/N v aktivační nádrži. Důsledkem toho může být zvýšení koncentrace anorganického dusíku na odtoku z ČOV a případně i problémy s dodržováním limitů odtokové koncentrace. Tento fakt je hlavní příčinou velkého zájmu, který se v posledních letech věnuje řešení problematiky týkající se kalové vody.

Rozhodujícím faktorem pro složení kalové vody je technologie používaná v kalovém hospodářství. Hlavně dusíkaté komponenty se mohou vyskytovat ve velmi širokých rozmezích. S pokračující intenzifikací kalového hospodářství a s přechodem k termofilní fermentaci kalu můžeme pozorovat 100% a i vyšší nárůst koncentrací amoniakálního dusíku. Příkladem mohou být data z ÚČOV v Praze, kde se v letech 1986 - 1990 pohybovala koncentrace N-amon v rozmezí 440-700 mg/l.

Ovšem už v letech 2001-2005 bylo toto rozmezí 940 - 1520 mg/l (Švehla et al. 2007).

### **2.5.3 Čištění kalové vody**

Specifické vlastnosti kalové vody (pH, teplota, obsah amoniakálního dusíku, poměr CHSK/N) umožňují aplikaci speciálních biologických metod odděleného čištění. Výhodou těchto metod jsou nízké náklady v porovnání s chemickými metodami (van Loosdrecht et al., Salem et al., 2005).

V posledním desetiletí byly vyvinuty nové netradiční metody, které jsou založeny na částečné oxidaci amoniaku na dusitany následovanou autotrofní nebo heterotrofní redukcí (Abeling et al., 1992, Hippen et al., 1994; Mulder et al., 1995).

Všechny tyto nové metody nabízejí významné snížení požadavků na kyslík a organický substrát, dále mohou být provozovány při vysoké míře zatížení a také stáří kalu není limitujícím faktorem jako u tradičních metod. Příkladem těchto metod mohou být SHARON, ANAMMOX, CANON, OLAND (Vandaele et al., 2000; Ahn, 2006).

Výhodou odstraňování dusíku nitritací/denitritací je rychlejší kinetika ve srovnání s nitrifikací, snížení požadavků na kyslík o 25% ve srovnání s nitrifikací a redukce potřeby organického substrátu o 40% ve srovnání s denitrifikací (Jeníček et al., 2004).

## **2.6 Vliv koncentrace rozpuštěného kyslíku na průběh nitrifikace kalové vody**

Vliv koncentrace rozpuštěného kyslíku je pro průběh nitrifikace poměrně zásadním faktorem, nicméně v literatuře se můžeme setkat s několika různými názory na jeho celkový vliv. Další poměrně problematickou věcí, zůstává vlastní měření hladiny rozpuštěného kyslíku, neboť zde velmi závisí na správné a pravidelné kalibraci měřicího přístroje a dále také na jeho umístění v reaktoru. Proto je nutné o přesných hodnotách koncentrací rozpuštěného kyslíku uvažovat spíše jako o určitých intervalech ve kterých dochází k nitrifikačním procesům, než o jeho pevných hranicích.

Vzhledem k tomu, že nitrifikace probíhá v kalové vložce, do které se kyslík dostává difuzí, bude

obecně kritická koncentrace, která neovlivňuje rychlost nitrifikace, záviset na velikosti vložky. Kritická koncentrace rozpuštěného kyslíku se tak pohybuje v rozmezí 0,3 až 1,0 mg/l. Protože se však může vliv rozpuštěného kyslíku kombinovat s dalšími faktory, doporučuje se udržovat koncentraci 2 mg/l. Nízké koncentrace kyslíku mohou mít za následek hromadění dusitanů v aktivační směsi (*Chudoba et al., 1991*).

Další názory z odborné literatury jsou poněkud rozporuplné, především pokud se to týká rozmezí koncentrací rozpuštěného kyslíku a jeho vliv na průběh nitrifikačních procesů.

Při nižších koncentracích rozpuštěného kyslíku dochází k inhibici činnosti mikroorganismů odpovědných za oxidaci dusitanů na dusičnany a k následné akumulaci dusitanů v systému (*Verstraete et al., 1998*).

K podobným závěrům dospěl také (*Sliemers et al., 2002*), který uvádí, že při velice nízkých koncentracích rozpuštěného kyslíku (0,1 mg/l) je zcela potlačena činnost nitratačních organismů a biochemická oxidace amoniakálního dusíku se zastavuje na oxidačním stupni dusitanů.

Dle *Schmidta et al. (2003)* je činnost organismů rodu *Nitrobacter* zastupující skupinu organismů NOB inhibována při koncentraci rozpuštěného kyslíku nižší než 0,5 mg/l.

Pro akumulaci dusitanů a inhibici jejich další oxidace na dusičnany je optimální koncentrace rozpuštěného kyslíku 0,5 mg/l (*Hanaki et al., 1990*).

Akumulace dusitanů může být dosaženo udržováním nízké hladiny rozpuštěného kyslíku z důvodu známých saturačních kyslíkových koeficientů Monodovy kinetiky pro nitritaci a nitrataci 0,3 mg/l a 1,1 mg/l (*Wiesmann, 1994*).

S ohledem na výše uvedené názory v literatuře je velmi zajímavým zjištěním práce *Münchové et al. (1996)*, která uvádí, že při hodnotách rozpuštěného kyslíku 0,5 mg/l může docházet k simultánní nitrifikaci/denitrifikaci.

*Ruiz et al. (2003)* se zabývala vlivem pH a koncentrace rozpuštěného kyslíku na průběh nitrifikace syntetické odpadní vody. Uspořádání modelového reaktoru bylo velmi podobné jako na pracovišti KAVR na ČZU viz. experimentální část práce. Obsah N-amon v syntetické odpadní vodě odpovídal hodnotě 610 mg/l při celkovém N-amon zatížení 3,3kg N-amon/(m<sup>3</sup> den).

Podle *Ruiz et al. (2003)* nemají koncentrace rozpuštěného kyslíku v rozmezí 1,7- 5,2 mg/l vliv na

akumulaci dusitanů v systému, protože dochází k nitrifikaci a oxidaci dusitanů na dusičnany. Při hodnotách v rozmezí 0,7 – 1,4 mg/l dochází ke zvýšené akumulaci dusitanů při stávajícím zachování spotřeby N-amon. K maximální akumulaci dusitanů, při podmínkách daných experimentem, došlo při hladině 0,7 mg/l. Hodnoty rozpuštěného kyslíku okolo 0,5 mg/l již znamenají významný pokles jak akumulace dusitanů, tak účinnosti odstranění N-amon.

Podle *Ma et al. (2008)* jsou optimální hodnoty pro akumulaci dusitanů v rozmezí 0,4 – 0,7 mg/l, při zachování vysoké (95%) účinnosti přeměny N-amon na dusitany. Proces akumulace dusitanů může být přerušen zvýšením hladiny rozpuštěného kyslíku na 2-3 mg/l. Opětovný návrat k akumulaci dusitanů lze zajistit následným snížením hladiny rozpuštěného kyslíku na hodnoty 0,4 – 0,7 mg/l. Při hladinách nižších než 0,5 mg/l dochází k výraznému zpomalení až zastavení akumulace dusitanů. Z hlediska praktického využití v čistírnách odpadních vod se zdá být regulace hladiny rozpuštěného kyslíku optimálním faktorem, protože ji lze snadno kontrolovat. Další výhodou jsou pak nižší náklady na aeraci. Nicméně vzniklý aktivovaný kal má horší separační vlastnosti, takže zde vzniká otázka jestli ušetřené náklady na aeraci nebudou využity následně na nakládání s kalem.

## 3 Experimentální část

### 3.1 Model reaktoru

Modelový reaktor je detailně popsán na fotografii níže. Reaktor zpracovával kalovou vodu pocházející z odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu z ÚČOV v Praze.

Experimenty probíhaly v laboratoři KAVR ČZU na nitrifikačním reaktoru o pracovním objemu 1,5 l, na kterém byl regulován přívod vzduchu pomocí zaškrcení přívodní silikonové hadičky. Za reaktorem je umístěna dosazovací nádržka o objemu 0,25 l, ze které je biomasa – aktivovaný kal, recyklem vracen zpět do nitrifikačního reaktoru. Přisun kalové vody do reaktoru a recirkulaci biomasy zajišťují peristaltická čerpadla.

Ze systému není odváděna žádná přebytečná biomasa, jejíž tvorba není v daných podmínkách příliš intenzivní. To je dáno relativně nízkým obsahem biologicky rozložitelných organických látek v kalové vodě. Laboratorní model pracuje v režimu směšovací aktivace (*Švehla et al., 2008*).



**Obrázek č. 2:** Model reaktoru

- Popis:**
1. nitrifikační reaktor o aktivním objemu 1,5 l
  2. dozovací nádržka s přepadem o objemu 0,25 l
  3. zásobník kalové vody
  4. vzduchovací motorky – zajišťují přívod vzduchu do reaktoru
  5. peristaltická čerpadla – zajišťují přísun kalové vody a vnitřní recirkulaci kalu



## **3.2 Analytická stanovení**

Rozbory vzorků z jednotlivých modelů byly prováděny na KAVR ČZU v Praze v období od dubna 2008 do dubna 2009 v pravidelném týdenním intervalu. Před každým analytickým stanovením byla kalová voda odstředěna na centrifuze po dobu 12 minut při 9 500 otáčkách a poté ředěna na potřebné koncentrace.

Ze vstupní kalové vody byl stanovován N-amon a CHSK v odstředěném vzorku. Na vstupu do modelu byly 1x týdně dále měřeny hodnoty pH, teplota a průtok. Naměřený průtok byl vždy upravován koeficientem, který zohledňuje odpařování z modelového reaktoru. Naměřené hodnoty N-amon a CHSK na vstupu byly tímto koeficientem také upravovány.

Na výstupu z modelu se stanovoval N-amon, N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CHSK. Na výstupu a přímo v reaktoru se měřily hodnoty pH, teplota a koncentrace rozpuštěného kyslíku. Dále byla vždy měřena teplota vzduchu v laboratoři a obsah kyslíku v nitrifikačním reaktoru pomocí oxi-metru.

1x za 2 týdny byly prováděny rozbory surové kalové vody. Bylo prováděno stanovení N celk., P celk., N-amon, CHSK, pH, KNK a sušina (VL, VL org., VL anorg., RL, RL org., NL, NL org., RAS).

### **3.2.1 Vybavení laboratoře**

- spektrofotometr HACH DR/4000
- pH – metr WTW pH 340i
- oxi – metr OXI WTW oxi 340i
- elektrická muflová pec – ELSKLO, typ MF5 / 1100 °C / 2,3 kW / Omron
- sušárna – BMT typ ECOCELL
- odstředivka – Hettlich – Rotina 420
- mineralizační box HACH BRB 200
- analytické váhy – DENVER INSTRUMENT SL-234 a SL-2002
- laboratorní sklo a obvyklé chemikálie

### 3.2.2 Stanovení teploty

Stanovení teploty vzduchu bylo prováděno pomocí laboratorního teploměru o rozsahu stupnice 0 – 100 °C, při členění na půl stupně. Stanovování teplot ve vstupech, výstupech a reaktorech bylo sledováno pomocí teplotního čidla v oxí – metru.

### 3.2.3 Stanovení pH

Stanovení pH bylo prováděno pomocí pH – metru typu pH 340i firmy WTW se sondou SenTix 21. Teplota byla ručně upravována podle teploty okolí. Byla nutná pravidelná kalibrace přístroje.



**Obrázek č. 3:** pH-metr se skleněnou sondou

### 3.2.4 Stanovení koncentrace rozpuštěného kyslíku

Koncentrace rozpuštěného kyslíku v mg/l byla stanovována pomocí oximetru typu oxi 340i firmy WTW a oximetru oxi197i firmy WTW se sondami typu CellOx 325 WTW. Byla nutná pravidelná kalibrace přístrojů a občasná výměna elektrolytu v sondě, případně výměna membrány.



**Obrázek č. 4:** Oximetr se sondou v kalibrační nádobce.



**Obrázek č. 5:** Měření hladiny rozpuštěného kyslíku oximetrem v reaktoru.

**Poznámka:** Oximetr oxi197i WTW s možností intervalového záznamu naměřených hodnot.

### 3.2.5 Stanovení sušiny

- **Veškeré látky (VL)**

Přesné množství homogenizovaného vzorku bylo odpipetováno do předem zvážené hliníkové misky, odpařeno do sucha na vodní lázni, poté vloženo do sušárny na 2 hodiny při teplotě 105 °C a poté zváženo na analytických vahách s přesností na čtyři desetinná místa. Obsah VL je dán rozdílem hmotností misky po vysušení a prázdné hliníkové misky.

- **Rozpuštěné látky (RL)**

Homogenizovaný vzorek byl 12 minut odstředován při 9 500 otáčkách za minutu. Odstředěný vzorek byl analyzován stejným způsobem jako při stanovení veškerých látek.

- **Nerozpuštěné látky (NL)**

Koncentrace nerozpuštěných látek je dána rozdílem koncentrací VL a RL.

- **Ztráta žiháním – stanovení organických látek**

Vysušená zvážená hliníková miska byla žihána po dobu 1 hodiny v elektrické muflové peci při teplotě 550 °C a poté opět zvážena. Ztráta žiháním byla určena jako rozdíl této hmotnosti a hmotnosti po vysušení. Ztráta žiháním homogenizovaného vzorku odpovídá koncentraci veškerých organických látek (VL org.). Ztráta žiháním odstředěného vzorku pak představuje koncentraci rozpuštěných organických látek (RL org.). Rozdíl ztrát žihání homogenizovaného a odstředěného vzorku odpovídá koncentraci nerozpuštěných organických látek (NL org.) (*Horáková et al., 2000*).

### 3.2.6 Výpočtová stanovení

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

$$\Theta = V / Q_1$$

- **Objemové zatížení (BV-N)** je definováno jako hmotnostní množství N-amon látek přivedené do 1 m<sup>3</sup> nádrže za den. Počítá se podle vzorce :

$$BV-N = Q_1 \cdot \rho_1 / V = \rho_1 / \Theta$$

kde  $\rho_1$  je koncentrace organických látek v kalové vodě vyjádřená nejčastěji hodnotou N-amon a  $Q_1$  – přítok kalové vody (m<sup>3</sup>/den) (*Chudoba et al. 1991*).

- **Účinnost odstranění N-amon (E N-amon)** je uváděna v procentech (%) a definujeme ji jako rozdíl vstupních a výstupních hodnot N-amon poměrem k vstupní hodnotě N-amon.

Znázornění v následujícím vzorci :

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

- **Účinnost převedení N-amon na N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> a N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>** je uváděna v procentech (%) a definujeme ji jako součet koncentrací N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> a N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> poměrem k vstupní hodnotě N-amon.

Znázornění v následujícím vzorci :

$$E (N\text{-NO}_2^- \text{ a } N\text{-NO}_3^-) = [(N\text{-NO}_2^- + N\text{-NO}_3^-) / N\text{-amon vstup}] * 100$$

$$E N\text{-NO}_2^- = (N\text{-NO}_2^- / N\text{-amon vstup}) * 100$$

$$E N\text{-NO}_3^- = (N\text{-NO}_3^- / N\text{-amon vstup}) * 100$$

- **Objemová rychlost odstranění N-amon**

Podle vzorce:

$$r_v \text{ N-amon} = E \text{ N-amon (v desetinném tvaru)} * BV-N$$

(Švehla et al. 2007)

### 3.2.7 Spektrofotometrická stanovení

Všechna spektrofotometrická stanovení tj. CHSK, N-amon, dusitany a dusičnany byla měřena spektrofotometrem HACH DR/4000 podle standardních procedur firmy HACH a v souladu s publikací *Horáková et al., 2000*.



**Obrázek č. 6:** Spektrofotometr HACH DR/4000



**Obrázek č. 7:** Spektrofotometrické měření koncentrace dusičnanů ve vzorku.



### 3.2.7.1 Stanovení CHSK

Hodnota CHSK byla stanovována spektrofotometricky modifikovanou dichromanovou semimikrometodou. Byly sledovány hodnoty CHSK odstředěného vzorku (*Horáková et. al., 2000*).

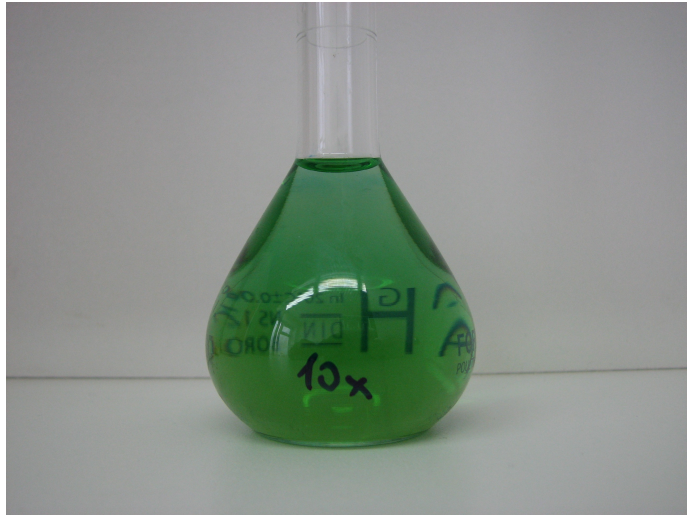


**Obrázek č. 8:** Odlišné zbarvení kyvetek vzorků s různou hodnotou CHSK

**Poznámka:** Pro vlastní stanovení CHSK bylo použito už jednou použitých zkumavek, na fotografii je vidět použití zkumavek ze stanovení  $\text{NH}_3\text{-N}$

### 3.2.7.2 Stanovení N-amon

Stanovení amoniakálního dusíku bylo prováděno spektrofotometricky při vlnové délce  $\lambda=655$  nm dle návodu firmy HACH – metoda 10023 (program 2460).



**Obrázek č. 9:** Vzorek s vybarvovacími činidly pro stanovení koncentrace N-amon.

### 3.2.7.3 Stanovení dusitanů

Dusitanový dusík byl stanovován spektrofotometricky s kyselinou sulfanilovou a N – (1 – naftyl) – ethylendiamindihydrochloridem (NED – hydrochloridem) při vlnové délce  $\lambda = 540$  nm v jednopalcové kyvetě (Horáková *et al.*, 2000).



**Obrázek č. 10:** Vzorek s vybarvovacím činidlem pro stanovení dusitanů.

### 3.2.7.4 Stanovení dusičnanů

Stanovení dusičnanového dusíku bylo prováděno spektrofotometricky při vlnové délce  $\lambda = 410 \text{ nm}$  v kulatých zkumavkách 16 mm dle návodu firmy HACH – metoda 10020 (program 2511).



**Obrázek č. 11:** Vzorek s činidly pro stanovení koncentrace dusičnanů.

### **3.3 *Výsledky a jejich diskuze***

Tato část je zaměřena na výsledky měření a jejich diskuze. Výsledky měření jsou znázorněny pomocí grafů současně s jejich komentáři. Toto řešení není standardní, nicméně tato varianta je mnohem přehlednější než obvyklé členění na samostatnou kapitolu výsledků a diskuze.

### 3.3.1 Základní parametry experimentu

Experiment probíhal od 27.3. 2008 do 31.3. 2009. Podmínky experimentu byly různým způsobem upravovány, především se měnily:

- koncentrace rozpuštěného kyslíku v intervalu 0,1 – 8,22 mg/l
- pH v intervalu 5,37 – 8,34 (nebylo externě regulováno)
- laboratorní teplota v intervalu 22,5 – 26,5 °C
- objemové zatížení dusíkem v intervalu 0,1 – 0,99 kg/(m<sup>3</sup>.d)
- složení kalové vody

Složení kalové vody se ukázalo být relativně proměnlivým faktorem, průměrné hodnoty, maxima a minima jsou uvedeny v následující tabulkách č. 1 a 2:

|        | pH   | KNK metyloranž<br>mmol/l | KNK 4,5<br>mmol/l | KNK 6,5<br>mmol/l | P celk. mg/l | N celk. v<br>mg/l | Amoniak v<br>mg/l | CHSK mg/l |         |
|--------|------|--------------------------|-------------------|-------------------|--------------|-------------------|-------------------|-----------|---------|
|        |      |                          |                   |                   |              |                   |                   | homog.    | odstř.  |
| průměr | 8.2  | 92.59                    | 93.88             | 86.15             | 75.87        | 1075.33           | 1141.39           | 1661.05   | 1265.95 |
| max    | 8.53 | 124.9                    | 123.3             | 112.8             | 141          | 1330              | 1503              | 3174      | 2643    |
| min    | 7.8  | 67.9                     | 73.5              | 55.2              | 37           | 710               | 739               | 693.5     | 563.6   |

**Tabulka č. 1:** Průměrné složení kalové vody, maxima, minima.

Z výsledků stanovení celkového obsahu N a N-amon v kalové vodě je vidět problematické stanovení celkového obsahu N, jehož hodnota je nelogicky nižší než obsah N-amon. Tento výsledek stanovení může být způsoben analytickými metodami, nicméně s tímto problémem se setkává více pracovišť.

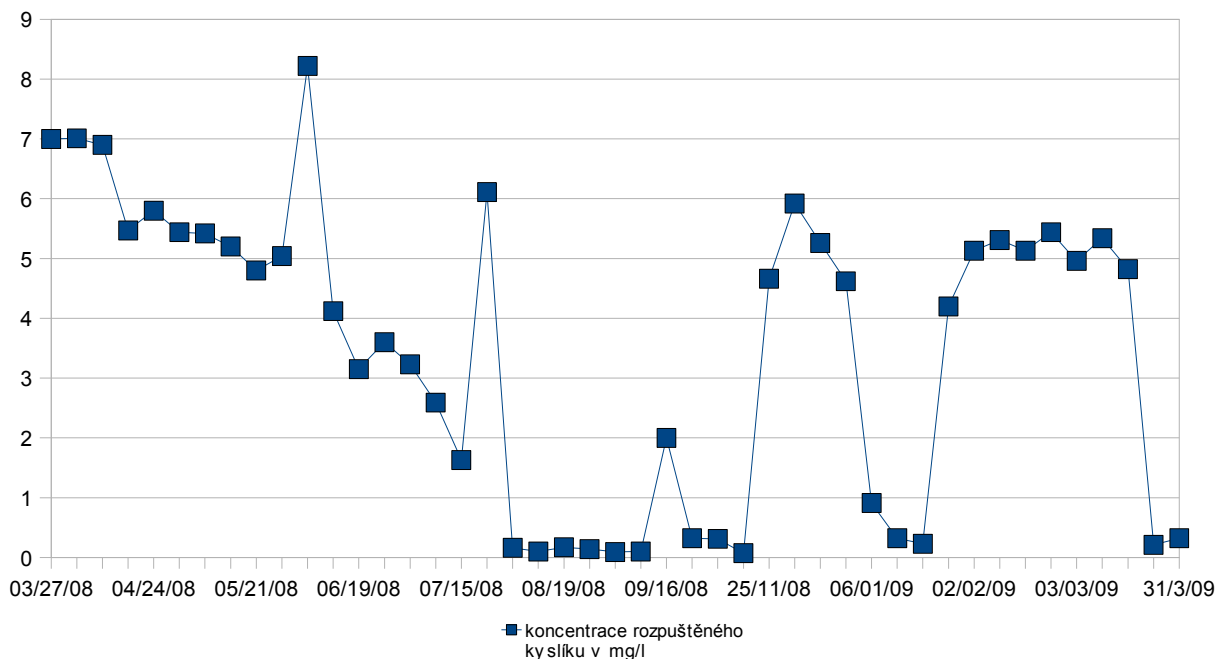
|        | SUŠINA v g/l |      |      |         |         |         |           |      |
|--------|--------------|------|------|---------|---------|---------|-----------|------|
|        | VL           | RL   | NL   | VL org. | RL org. | NL org. | VL anorg. | RAS  |
| průměr | 2.34         | 1.92 | 0.42 | 1.24    | 0.91    | 0.33    | 1.1       | 1.01 |
| max    | 5.08         | 3.88 | 2.02 | 2.27    | 1.72    | 1.04    | 2.81      | 2.16 |
| min    | 1.28         | 1.25 | 0.02 | 0.66    | 0.54    | 0.01    | 0.47      | 0.55 |

**Tabulka č. 2:** Průměrné hodnoty sušiny kalové vody

Dalším obtížně zjistitelným vlivem je vlastní složení kalové vody, která může obsahovat různé inhibitory nebo naopak stimulatory nitrifikace. Nitrifikační bakterie jsou velmi citlivé na celou řadu organických a anorganických látek (Švehla *et al.*, 2007).

### 3.3.2 Koncentrace rozpuštěného kyslíku za celou dobu trvání experimentu

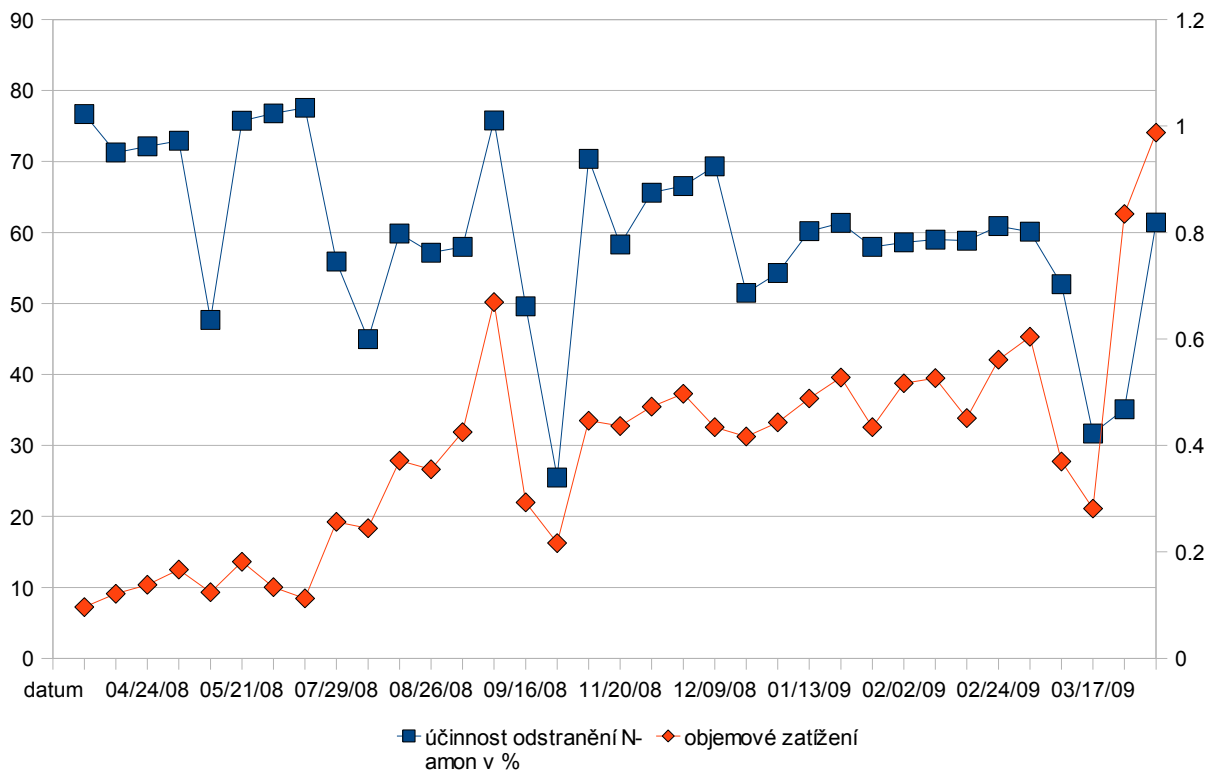
Na grafu č. 1 je znázorněn průběh koncentrace rozpuštěného kyslíku za celou dobu trvání experimentu. Z grafu je zřejmé, že probíhala úprava aerace tj. množství přiváděného vzduchu do reaktoru bylo regulováno. Byly vyzkoušeny různé hladiny rozpuštěného kyslíku, které byly navíc udržovány po odlišnou dobu. Další kapitoly se budou věnovat jednotlivým parametrům experimentu.



**Graf č. 1:** Koncentrace rozpuštěného kyslíku za celou dobu trvání experimentu.

### 3.3.3 Účinnost odstranění N-amon za celou dobu trvání experimentu a průběh objemového zatížení dusíkem

Účinnost odstranění N-amon po celou dobu trvání experimentu byla silně kolísavá (25 - 77%) v závislosti na regulaci aerace a objemovém zatížení, které mělo také velmi široký rozsah (0,1 – 0,99 kg/(m<sup>3</sup>.d). Změny parametrů experimentu byly pečlivě řízeny.



**Graf č. 2:** Účinnost odstranění N-amon a objemové zatížení dusíkem za celou dobu trvání experimentu.



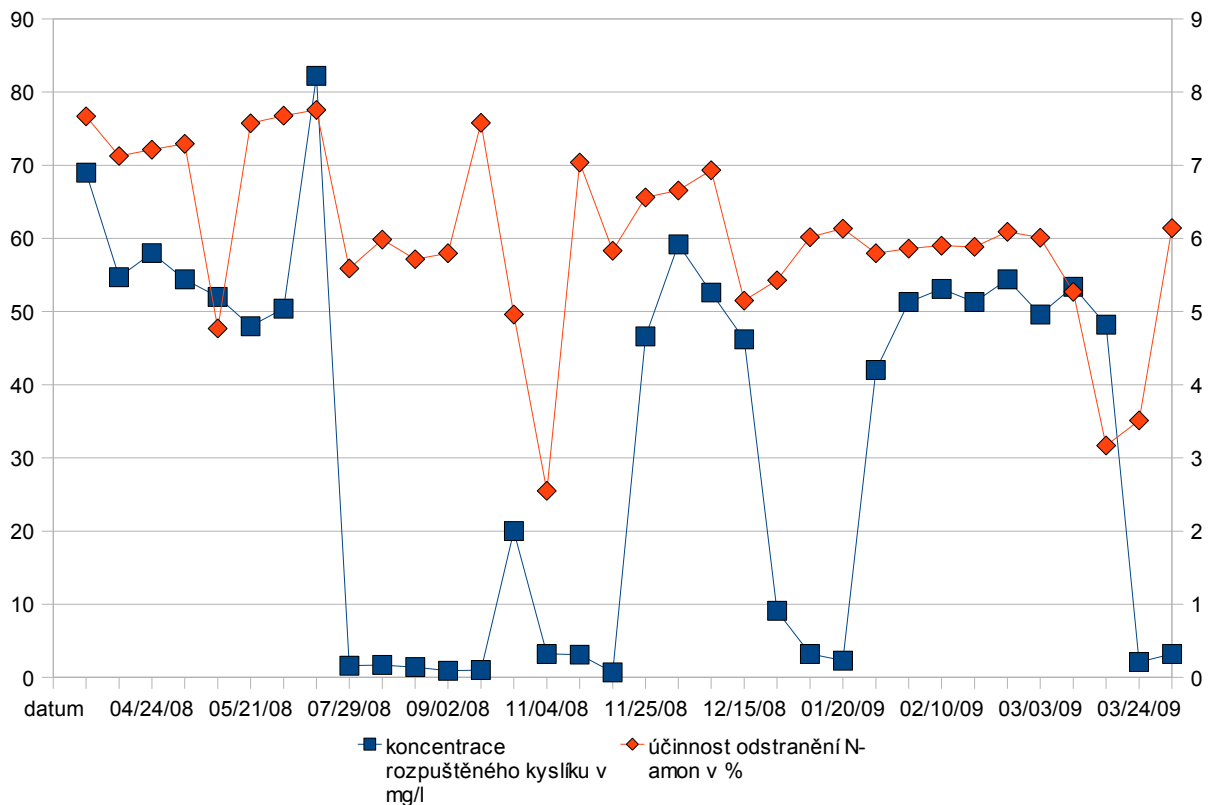
### 3.3.4 Účinnost odstranění N-amon v závislosti na koncentraci rozpuštěného kyslíku za celou dobu trvání experimentu

Vliv koncentrace rozpuštěného kyslíku na účinnost odstranění N-amon je jedním z důležitých parametrů při posouzení průběhu nitrifikace.

Z grafu je možné odvodit, že existuje závislost účinnosti N-amon na koncentraci rozpuštěného kyslíku. Dále je zde možné vidět jistou setrvačnost účinnosti N-amon i v případě razantní změny aerace.

V literatuře se uvádí (*Ruiz et al., 2003*), že dlouhodobé udržování hladiny rozpuštěného kyslíku pod 0,5 mg/l při nitrifikaci kalové vody s vysokým obsahem N-amon vede ke snížené účinnosti systému. Účinnost odstranění N-amon je navíc velmi kolísavá a pohybuje se v rozmezí 25 – 70%.

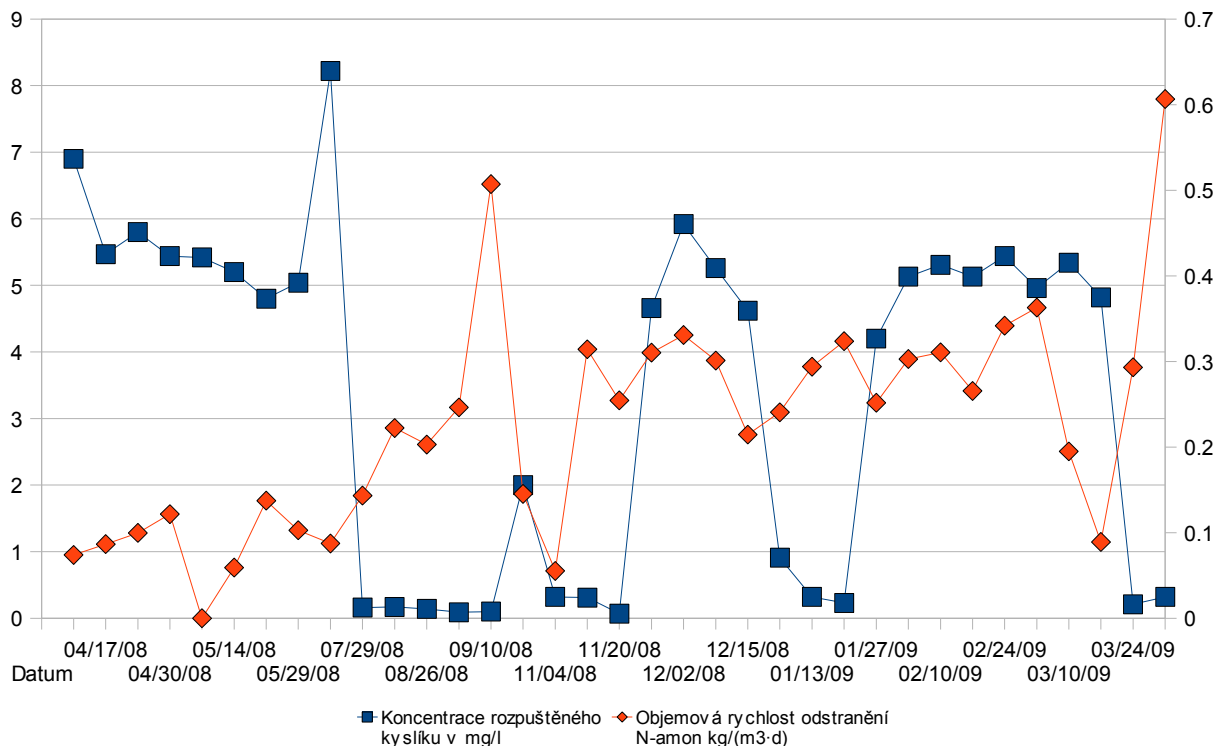
**Což je plně v souladu s mými experimentálními zjištěními.**



**Graf č. 3:** Účinnost odstranění N-amon v závislosti na koncentraci rozpuštěného kyslíku za celou dobu trvání experimentu.

### 3.3.5 Objemová rychlost odstranění N-amon v závislosti na koncentraci rozpuštěného kyslíku za celou dobu trvání experimentu

Z grafu závislosti objemové rychlosti na koncentraci rozpuštěného kyslíku je vidět poměrně velkou fluktuaci objemové rychlosti. Z výsledků provedených testů není možno přesně určit vliv koncentrace kyslíku na objemovou rychlost odstranění N-amon. Pro objemovou rychlost odstraňování N-amon pravděpodobně není limitujícím faktorem koncentrace rozpuštěného kyslíku.

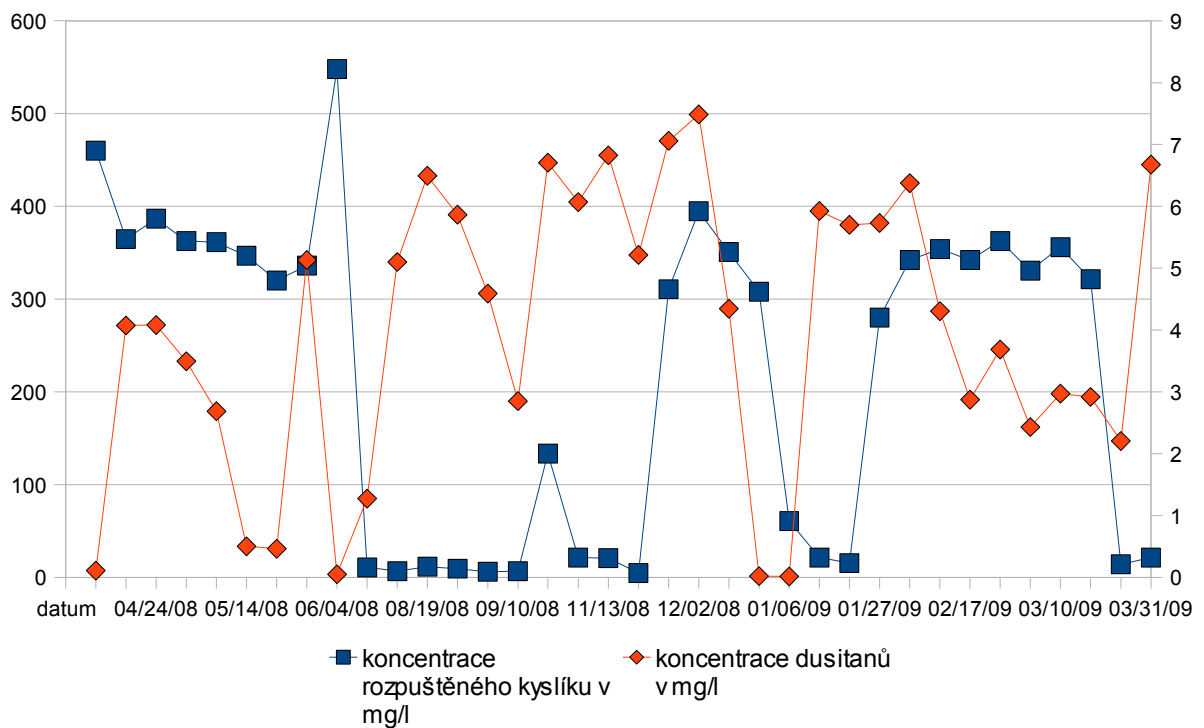


**Graf č. 4:** Objemová rychlost odstranění N-amon v závislosti na koncentraci rozpuštěného kyslíku za celou dobu trvání experimentu

### 3.3.6 Vliv koncentrace rozpuštěného kyslíku na akumulaci dusitanů za celou dobu experimentu

Koncentrace rozpuštěného kyslíku má velmi významný vliv na akumulaci dusitanů v systému. Obecně je možno říci, že při nízkých hodnotách rozpuštěného kyslíku (obvykle pod 1 mg/l) dochází ke zvýšené akumulaci dusitanů a probíhá nitritace, tak jak je podrobně popsáno v teoretické části. Při změně aerace směrem k vyšším hladinám rozpuštěného kyslíku byla zaznamenána významná setrvačnost tvorby dusitanů, podrobně se tomuto jevu věnuje kapitola 3.3.9.

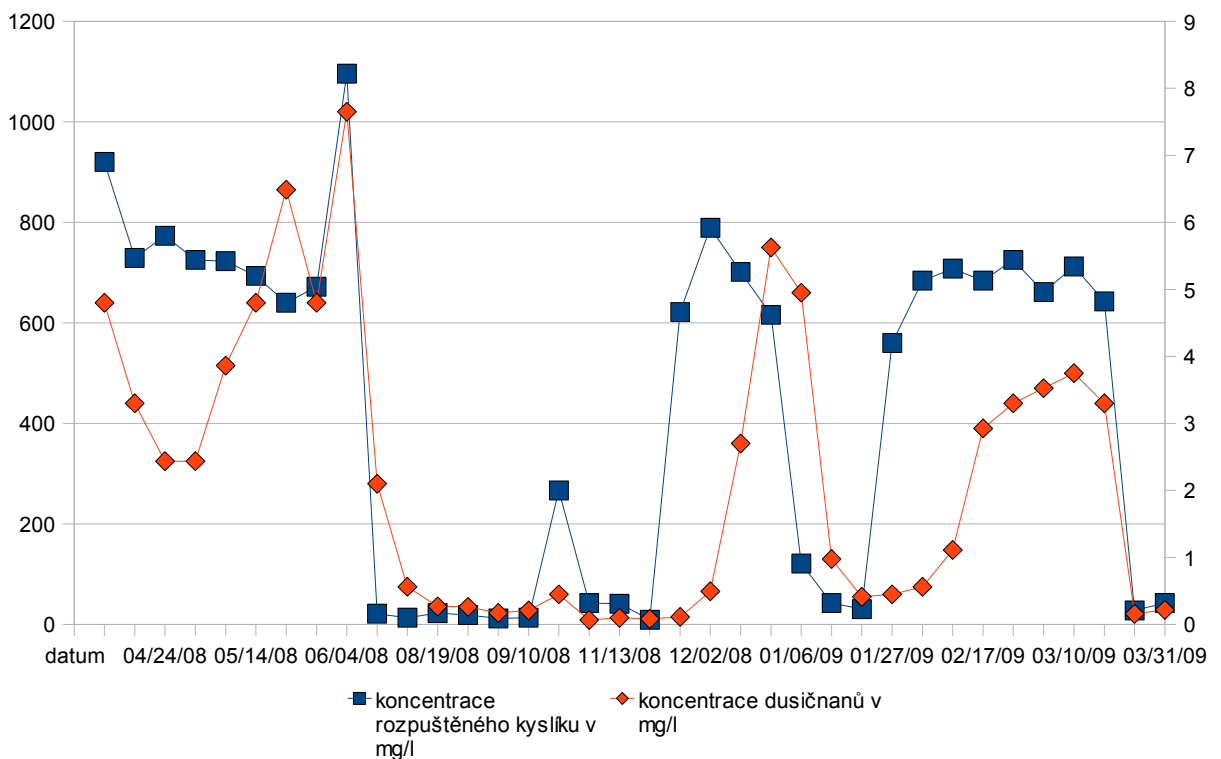
Při vyšších hodnotách rozpuštěného kyslíku v rozmezí od 1 mg/l – 8 mg/l dochází k další oxidaci dusitanů na dusičnany, takže nedochází k jejich akumulaci v systému.



**Graf č. 5:** Vliv koncentrace rozpuštěného kyslíku na akumulaci dusitanů za celou dobu experimentu.

### 3.3.7 Vliv koncentrace rozpuštěného kyslíku na koncentraci dusičnanů za celou dobu experimentu

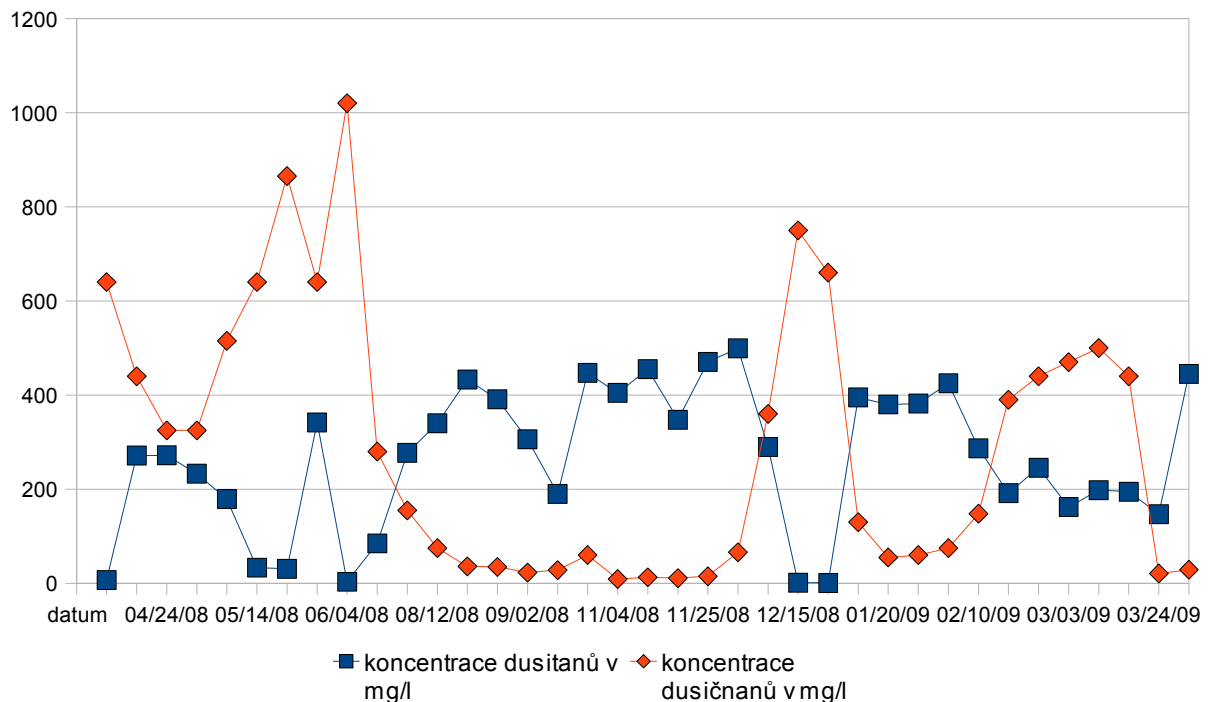
Při vyšších hodnotách koncentrace rozpuštěného kyslíku v rozmezí od 1 mg/l - 7 mg/l dochází k kompletní nitrifikaci, tj. oxidaci N-amon na dusitany a jejich následné oxidaci na dusičnany, tak jak je podrobně popsáno v experimentální části práce. Graf velmi dobře ukazuje silnou závislost mezi koncentrací rozpuštěného kyslíku a koncentrací dusičnanů. Při změnách aerace (hladiny rozpuštěného kyslíku) dochází velmi rychle k výskytu nebo naopak úbytku dusičnanů.



**Graf č. 6:** Vliv koncentrace rozpuštěného kyslíku na koncentraci dusičnanů za celou dobu experimentu.

### 3.3.8 Srovnání koncentrací oxidovaných forem dusíku na výstupu z reaktoru

Z grafu srovnání koncentrací oxidovaných forem dusíku tj dusitanů a dusičnanů je velmi dobře vidět průběh jejich výskytu. Výskyt dusitanů je víceméně inverzní k výskytu dusičnanů, což vychází z rovnice nitrifikace viz. kapitola 2.4.1 v experimentální části práce. Poměr jednotlivých oxidovaných forem dusíku na výstupu z reaktoru závisí kromě koncentrace rozpuštěného kyslíku také na teplotě, době zdržení biomasy v reaktoru, zatížení systému dusíkem atd.



Graf č. 7: Srovnání oxidovaných forem dusíku na výstupu z reaktoru.

### **3.3.9 Setrvačnost akumulace dusitanů v závislosti na změně koncentrace rozpuštěného kyslíku**

Z grafu č. 7 je zřejmá setrvačnost akumulace dusitanů v závislosti na změně koncentrace rozpuštěného kyslíku. Na datech od 4.11. 2008 do 2.2. 2009 můžeme pozorovat průběh akumulace dusitanů při razantní změně aerace. Objemové zatížení dusíkem se pohybovalo v rozmezí 0, 4- 0,5 kg/(m<sup>3</sup>.d).

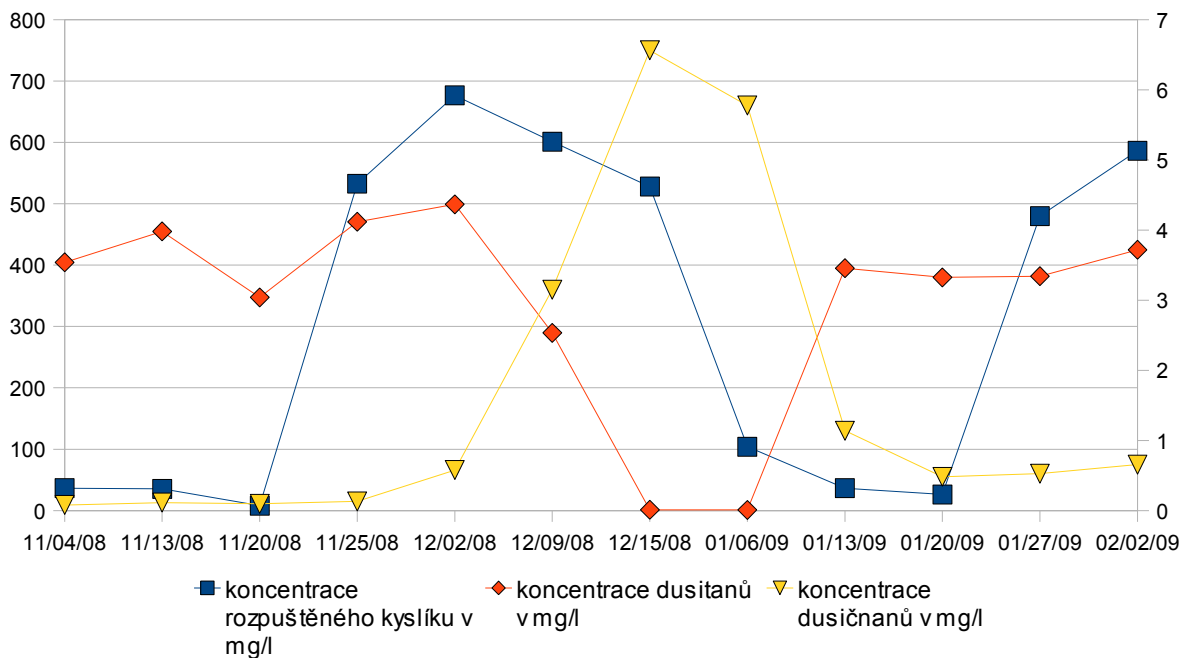
Koncentrace rozpuštěného kyslíku se v prvních třech týdnech pohybovala v rozmezí 0,07 – 0,32 mg/l, reaktor byl ve fázi akumulace dusitanů, jejíž koncentrace se pohybovala v rozmezí od 350 – 405 mg/l. Koncentrace dusičnanů byla velmi nízká v rozmezí od 9 – 11 mg/l.

#### **Změna aerace 21. 11. 2008 - zvýšení koncentrace rozpuštěného kyslíku**

Provedl jsem změnu aerace zvýšením průtoku vzduchu v silikonové hadičce a koncentrace rozpuštěného kyslíku skokově vzrostla na hodnoty v rozmezí 4,6 – 5,9 mg/l. Vliv na koncentraci dusitanů byl, ale velmi pozvolný. Ještě tři týdny po této razantní změně podmínek se pohybovala koncentrace dusitanů v rozmezí od 290 – 500 mg/l. Inverzně ke koncentracím dusitanů se choval průběh koncentrace dusičnanů, jak je také patrné z grafu, avšak jejich koncentrace pozvolna rostla, hned od druhého týdne změny aerace. Ve čtvrtém týdnu došlo k téměř úplnému vymizení dusitanů v systému (koncentrace jen 1,3 mg/) a nárůstu dusičnanů (750 mg/l) do maximálních hodnot.

#### **Změna aerace 6.1. 2009 - snížení koncentrace rozpuštěného kyslíku**

Byla opět provedena změna aerace zaškrcením přívodu vzduchu a koncentrace rozpuštěného kyslíku klesla na hodnoty od 0,32 – 0,9 mg/l. První týden od změny aerace zatím nedocházelo ke zvýšené akumulaci dusitanů, nicméně již v druhém týdnu bylo možno pozorovat opětovný návrat k jejich akumulaci a jejich koncentrace dosáhla 395 mg/l. Chování průběhu koncentrací dusičnanů bylo opět inverzní, tak jak je patrné v grafu č. 7 a v tabulce č. 3.



**Graf č. 8:** Setrvačnost akumulace dusitanů v závislosti na změně koncentrace rozpuštěného kyslíku

| datum    | koncentrace rozpuštěného kyslíku v mg/l | koncentrace dusitanů v mg/l | koncentrace dusičnanů v mg/l |
|----------|---|-----------------------------|------------------------------|
| 11/04/08 | 0.32                                    | 404.5                       | 9                            |
| 11/13/08 | 0.31                                    | 455                         | 13                           |
| 11/20/08 | 0.07                                    | 347.5                       | 11                           |
| 11/25/08 | 4.66                                    | 470.5                       | 15                           |
| 12/02/08 | 5.92                                    | 499                         | 66                           |
| 12/09/08 | 5.26                                    | 289.5                       | 360                          |
| 12/15/08 | 4.62                                    | 1.3                         | 750                          |
| 01/06/09 | 0.91                                    | 0.89                        | 660                          |
| 01/13/09 | 0.32                                    | 395                         | 130                          |
| 01/20/09 | 0.23                                    | 380                         | 55                           |
| 01/27/09 | 4.2                                     | 382                         | 60                           |
| 02/02/09 | 5.13                                    | 425                         | 75                           |

**Tabulka č. 3:** Setrvačnost akumulace dusitanů v závislosti na změně koncentrace rozpuštěného kyslíku

### 3.4 Závěry

Testoval jsem možnost odděleného čištění odpadních vod s vysokou koncentrací N-amon, konkrétně jsem použil kalovou vodu a mezi má hlavní zjištění patří:

- Zjistil jsem, že při dlouhodobém udržování nízké hladiny rozpuštěného kyslíku v rozsahu od 0,1 – 1 mg/l při nitrifikaci kalové vody s vysokým obsahem N-amon dochází ke zvýšené akumulaci dusitanů.
- Zjistil jsem, že v případě nízkých hladin rozpuštěného kyslíku v rozsahu od 0,1 – 1 mg/l při nitrifikaci kalové vody s vysokým obsahem N-amon dochází k významnému snížení účinnosti nitrifikace a k jejímu výraznému kolísání. Pro objemovou rychlost odstraňování N-amon pravděpodobně není limitujícím faktorem koncentrace rozpuštěného kyslíku.
- Výskyt dusičnanů na výstupu z reaktoru je velmi silně závislý na koncentracích rozpuštěného kyslíku.
- Byla prokázána setrvačnost akumulace dusitanů v závislosti na změně aerace. Při zvýšení aerace (koncentrace rozpuštěného kyslíku) na hodnoty 4,6 – 5,9 mg/l dochází k akumulaci dusitanů ještě po dobu cca 3 týdnů. Poté akumulace dusitanů ustává a probíhá tradiční nitrifikace. Při opětovném snížení koncentrace rozpuštěného kyslíku se akumulace dusitanů v reaktoru objevuje po uplynutí cca 1 týdne.

**Tohoto poznatku by bylo možné využít jako regulačního faktoru v případě nárůstu koncentrace dusičnanů při nitrifaci kalové vody.**



## 4 Seznam symbolů a zkratek

|                                  |  |
|----------------------------------|--|
| BABE                             | Bio – Augmentation Batch Enhanced                      |
| BSK <sub>5</sub>                 | biochemická spotřeba kyslíku, prováděna během 5-ti dnů |
| Bv                               | objemové zatížení                                      |
| Bv-N                             | objemové zatížení nitrifikačního reaktoru dusíkem      |
| ČOV                              | čistírna odpadních vod                                 |
| d                                | den  |
| E N-amon                         | účinnost odstranění N-amon                             |
| E N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | účinnost oxidace N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>        |
| E N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | účinnost oxidace N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>        |
| EO                               | ekvivaletní obyvatel                                   |
| FISH                             | fluorescenční metoda in situ hybridizace               |
| Θ                                | hydraulická doba zdržení kalové vody                   |
| CHSK                             | chemická spotřeba kyslíku                              |
| CHSKf                            | chemická spotřeba kyslíku odstředěného vzorku          |
| CHSKh                            | chemická spotřeba kyslíku homogenizovaného vzorku      |
| CHSKn                            | chemická spotřeba kyslíku naměřená na spektrofotometru |
| KNK                              | kyselinová neutralizační kapacita                      |
| λ                                | vlnová délka   |
| N-amon                           | amoniakální dusík                                      |
| N-celk.                          | celkový dusík  |
| N-org.                           | organický dusík  |
| N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>   | dusitanový dusík                                       |
| N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | dusičnanový dusík                                      |
| N-NH <sub>3</sub>                | dusík ve formě nedisociovaného amoniaku                |
| NL                               | nerozpuštěné látky                                     |
| NL org.                          | nerozpuštěné látky organické                           |
| P-celk.                          | celkový fosfor   |
| Q1                               | přítok kalové vody                                     |
| ρ1                               | koncentrace organických látek v kalové vodě            |

|           |  |
|-----------|--|
| RAS       | rozpuštěné anorganické soli  |
| R-D-N     | Regenerace-Denitrifikace-Nitrifikace                                 |
| RL        | rozpuštěné látky   |
| RL org.   | rozpuštěné látky organické   |
| SHARON    | Single reactor system for High activity Ammonia Removal Over Nitrite |
| t         | teplota [°C]   |
| ÚČOV      | ústřední čistírna odpadních vod v Praze                              |
| V         | objem [l]  |
| VL        | veškeré látky  |
| VL org.   | veškeré látky organické  |
| VL anorg. | veškeré látky anorganické  |

## 5 Literatura

- 1 Abeling U., Seyfried C.F. Anaerobic-aerobic treatment of high strength ammonium wastewater - nitrogen removal via nitrite. *Water Science Technology*, 1992
- 2 Abma W., Schultz C., Mulder J. W., Loosdrecht, Star W., Strous M., Tokutomi T., The Advance of ANAMMOX, [http://www.paques.nl/en/about\\_water](http://www.paques.nl/en/about_water), 2007
- 3 Ahn Y.H. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review. *Process Biochemistry*, 2006
- 4 Aslan S., Miller L., Dahab M., Ammonium oxidation via nitrite accumulation under limited oxygen concentration in sequencing batch reactors. *Bioresource Technology*, 2008
- 5 Bae W., Baek S., Chung J., Lee Y., Optimal operational factors for nitrite accumulation in batch reactors. *Biodegradation*, 2002
- 6 Börjesson P., Berndes G., The prospects for willow plantations for wastewater treatment in Sweden, *Biomass and Bioenergy*, 2006
- 7 Chudoba J., Dohányos M., Wanner J., Anaerobní čistírenské technologie. NOEL, Brno, 1991
- 8 Chudoba J., Dohányos M., Wanner J., Biologické čištění odpadních vod. SNTL, Praha, 1991
- 9 Damohorský M., Drobník J., Smolek M., Sobotka M., Stejskal V., Právo životního prostředí, Praha, C. H. Beck, 2003, ISBN 80-7179-747-2
- 10 Hanaki K., Wantawin CH., Ohgaki S., Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in suspended-growth reactor., *Water Research*, 1990
- 11 Hippen A., Baumgarten G., Rosenwinkel K.H., Seyfried C.F., Aerobic deammonification – A new experience in the treatment of wastewaters. *Water Science Technology*, 1994
- 12 Horáková M. a kolektiv, *Analytika vody*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2000
- 13 Jeníček P., Švehla P. Zábranská J. Dohanyos M. Factors affecting nitrogen removal by nitrification/denitrification. *Water Science Technology* 49, 2004
- 14 Jenicek P., Svehla P., Zabranska J., Dohanyos M., and Vondrysova J. Denitrification of

- reject water using primary sludge as organic substrate. Proc. of the IWA Specialized Conference on Sustainable Sludge Management (Moscow, Russia), 2006
- 15 Jeníček P., Švehla P., Zábranská J., Reject water treatment by nitrification/denitrification process – influence of ammonia concentration and loading rate , International Water Association, Moving Forward – Wastewater Biosolids Sustainability: Technical, Managerial and Public Synergy, 2007
  - 16 Jetten M.S.M., Horn S.J.m M.C.M. Loosdrecht, Towards a more sustainable municipal wastewater treatment system, Water Science Technology, 1997
  - 17 Kružíková E., Adamová E., Komárek J., Právo životního prostředí Evropských společenství, Linde Praha, ISBN 80-7201-430-7, 2003
  - 18 Ma Y., Peng Y, Wang S., Yuan Z., Wang X., Achieving nitrogen removal via nitrite in a pilot-scale continuous pre-denitrification plant , Water Research, 2008
  - 19 Mulder J.W., van de Graaf A.A., Robertson L.A., Kuenen J.G. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. FEMS Microbiology Ecology, 1995
  - 20 Münch E.V., Lant P., Keller J., Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors., Water Research, 1999
  - 21 Nařízení vlády číslo 61. ze dne 29. ledna 2003 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
  - 22 Obrázek č. 1: Technologického schéma čistírny odpadních vod Drahovice, [www.vodakva.cz/html/ovode/pdf/covdrahovice.pdf](http://www.vodakva.cz/html/ovode/pdf/covdrahovice.pdf)
  - 23 Pitter P., Hydrochemie. Vydavatelství VŠCHT, Praha, 1999
  - 24 R. van Kempen, J.W. Mulder, C.A. Uijterlinde, Full scale experience of the SHARON® process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering, Water Science and Technology, Vol 44 No 1, IWA Publishing, 2001
  - 25 Ruiz G., Jeison D., Chamy R., Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration, Water Research, 2003
  - 26 Schmidt I., Sliemers O., Schmid M., Bock E., Fuerst J., Kuenen J.G., Jetten M.S.M., Strous

- M.: New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. FEMS Microbiology Reviews, 2003
- 27 Schofield N.J. and Davies P.E., Measuring the health of our rivers, Water, 1996
  - 28 Sliemers A.O., Derwort N., Gomez J.L.C., Strous M., Kuenen J.G., Jetten M.S.M.: Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor. Water Research, 2002
  - 29 Švehla P., Jeníček P., Endrlová D., Hanč A., Habart J., Nitrifikace kalové vody v různých podmínkách, Odpadní vody v tisku, 2009
  - 30 Švehla P., Oddělené biologické čištění kalové vody, disertační práce, VŠCHT Praha, 2004
  - 31 Švehla P., Tlustoš P., Balík J., Odpadní vody, KAVR, ČZU v Praze, 2007
  - 32 van Dongen U., M.S.M. Jetten and M.C.M. van Loosdrecht, The SHARON®-Anammox® process for treatment of ammonium rich wastewater, Water Science and Technology: Vol 44 No1 pp 153–160 © IWA Publishing, 2001
  - 33 van Loosdrecht M.C.M., Salem S. Biological treatment of sludge digester liquids. Proceedings of IWA Specialized Conference “Nutrient management in wastewater treatment and recycle Streams”, Krakow, Poland, 19-21 September, 2005
  - 34 Vandaele S., Bollen, F., Thoeye, C., Verachtert H., Impe Van J.F. Ammonia removal from concentrate of anaerobically digested sludge: State of the art of biological methods. 1st World Water Congress of IWA, 2000
  - 35 Verstraete W., Philips S.: Nitrification-denitrification process and technologies in new contexts. Environmental Pollution, 1998
  - 36 Wang J., Yang, Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions. Process Biochemistry, 2004
  - 37 Wiesmann U., Biological nitrogen removal from wastewater, Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, 1994
  - 38 Zákon č. 254/2001 Sb. o vodách a o změně některých zákonů