

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



Nitrifikace kalové vody v reaktoru s kontinuálním a semikontinuálním průtokem

Diplomová práce

Autor práce: Bc. Jana Kardošová

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

2012

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Nitrifikace kalové vody v reaktoru s kontinuálním a semikontinuálním průtokem vypracovala samostatně a použila jen pramenů, které cituji a uvádím v přiložené bibliografii.

V Praze, dne 3. dubna 2012

.....
podpis autora práce

Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala vedoucímu své diplomové práce Ing. Pavlu Švehlovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a vytvoření příjemných pracovních podmínek. Dále bych ráda poděkovala Bc. Leoně Machové a Ing. Kristýně Břízkové, se kterými jsem spolupracovala při získávání dat pro praktickou část této diplomové práce.

Souhrn

Za účelem snížení koncentrace dusíkatého znečištění ve vyčištěné odpadní vodě vypouštěné z čistírny odpadních vod je vhodné oddělené zpracování kalové vody. Ekonomicky výhodným způsobem zpracování kalové vody je proces nitrítace/denitrítace, který se oproti klasické nitrifikaci/denitrifikaci vyznačuje snížením nákladů. Základem tohoto procesu je zastavení nitrifikace ve fázi dusitanů prostřednictvím inhibice nitrátace (oxidace NO_2^- na NO_3^-). Možným technologickým řešením se zdá být využití nitrifikačního reaktoru se semikontinuálním průtokem (SBR), který by měl zajistit inhibici nitrátace díky kolísání koncentrací inhibičních látek v průběhu procesu čištění kalové vody.

Pro účely sledování průběhu nitrifikačního procesu v reaktoru SBR byl provozován laboratorní model s označením M1 (po dobu 733 dní). Pro účely srovnání nitrifikace v tomto modelu a v reaktoru s kontinuálním průtokem byl provozován model s označením M2 (po dobu 192 dní). Jelikož pro reaktor s kontinuálním průtokem je typická stálá koncentrace inhibičních látek, bylo předpokládáno, že dlouhodobá akumulace dusitanů v modelu M2 nebude možná, jelikož dojde k adaptaci nitrátáčnických bakterií na tyto konstantní koncentrace.

Výsledky prokázaly, že SBR reaktor je vhodný pro dlouhodobou akumulaci dusitanů, jelikož průměrný podíl dusitanů na celkové sumě oxidovaných forem v modelu M1 byl 89,0 % s rozmezím 76,4 – 99,6 %. Reaktor s kontinuálním průtokem se naopak prokázal jako nevhodný pro dlouhodobou akumulaci dusitanů. Ještě ve 118. dni provozu modelu M2 dosahoval podíl dusitanů na sumě oxidovaných forem 93,1 %, ale na konci provozu tohoto modelu již zmíněný podíl dosahoval pouhých 0,3 %. V důsledku těchto výsledků lze předpokládat, že v průběhu provozu modelu M2 došlo k postupné adaptaci nitrátáčnických bakterií na působení inhibičních látek.

Významnou roli v inhibici nitrátace u modelu M1 mohly představovat také krátkodobé výskyty extrémně zvýšených koncentrací inhibičních látek v důsledku technických závad systému. Tyto extrémní koncentrace mohly podpořit inhibici nitrátace a přispět tak k dlouhodobé akumulaci dusitanů s nízkým podílem dusičnanů v systému.

Klíčová slova:

nitrifikace, kalová voda, semikontinuální průtok, kontinuální průtok, inhibiční látky.

Summary

In order to reduce the concentration of nitrogen in treated wastewater discharged from a wastewater treatment plant, a separate treatment of reject water is desirable. Economically efficient way of processing reject water is a nitrification/denitrification process. This process in comparison with conventional nitrification/denitrification is characterized by reduced costs. A principle of nitrification/denitrification process is to stop nitrification at the stage of nitrites by inhibition of nitrification (oxidation of NO_2^- to NO_3^-). A possible technological solution seems to be the use of a sequencing batch reactor (SBR). The treatment of reject water in this type of reactor should ensure nitrification inhibition due to the fluctuations in concentrations of inhibitory substances in treated reject water.

Laboratory model M1 was operated (for 733 days) for the purpose of monitoring the nitrification process in the SBR reactor. For the purpose of comparison of nitrification in this model and nitrification in a continuous-flow reactor, another model called M2 was operated (for 192 days). It was assumed that a long-term accumulation of nitrite in model M2 is not possible as a continuous-flow reactor is characterized by a constant concentration of inhibitory substances and nitrite oxidizing bacteria where assumed to adapt to these constant concentrations.

The results showed that the SBR reactor is suitable for a long-term accumulation of nitrite, since the average share of the total amount of nitrite in the oxidized forms in the effluent from the model M1 was 89.0 % with a range from 76.4 to 99.6 %. On the other hand, continuous-flow reactor proved to be unsuitable for a long-term accumulation of nitrite. In the 118th day of the operation of the model M2 the share of nitrite in the sum of oxidized forms was 93.1 %, but at the end of the operation of model M2 this share was only 0.3 %. Due to these results, we can assume that during the operation of the model M2, nitrite oxidizing bacteria adapted to the influence of the inhibitory substances.

Important role in the inhibition of nitrification for the model M1 may also provide short-term occurrences of extremely elevated concentrations of inhibitory substances due to technical defects of the system. These extreme values could supported the inhibition of nitrification and thus contribute to the long-term accumulation of nitrite with low nitrate levels in the system.

Keywords: nitrification, reject water, SBR, continual flow, inhibitory substances.

Obsah

1.	ÚVOD	1
2.	CÍLE PRÁCE A VĚDECKÁ HYPOTÉZA	3
3.	LITERÁRNÍ REŠERŠE	4
3.1.	KALOVÁ VODA.....	4
3.2.	DUSÍK V ODPADNÍCH VODÁCH	5
3.2.1.	<i>Formy dusíku v odpadních vodách</i>	5
3.2.2.	<i>Amoniakální dusík</i>	5
3.2.3.	<i>Dusitanový dusík</i>	6
3.2.4.	<i>Dusičnanový dusík</i>	6
3.2.5.	<i>Přísun dusíku z odpadních vod do vod povrchových</i>	7
3.3.	ODSTRAŇOVÁNÍ DUSÍKU Z ODPADNÍCH VOD	7
3.4.	NITRIFIKACE	8
3.5.	DENITRIFIKACE	9
3.6.	NITRIFIKACE A DENITRIFIKACE V JEDNOKALOVÉM A DVOUKALOVÉM SYSTÉMU	10
3.7.	TYPY AKTIVAČNÍCH SYSTÉMŮ.....	10
3.7.1.	<i>Jednorázový (diskontinuální, batch) systém</i>	11
3.7.2.	<i>Semikontinuální systém (SBR reaktor)</i>	11
3.7.3.	<i>Kontinuální systém s postupným tokem</i>	13
3.7.4.	<i>Kontinuální systém s ideálním promícháváním (směšovací aktivace)</i>	14
3.8.	ODSTRAŇOVÁNÍ DUSÍKU Z KALOVÉ VODY	15
3.8.1.	<i>Deamonifikace</i>	16
3.8.2.	<i>Nitritace/denitritace</i>	16
3.8.3.	<i>Inhibice substrátem</i>	18
3.8.4.	<i>Další faktory podporující akumulaci NO_2^-</i>	21
3.8.5.	<i>Akumulace dusitanů v SBR reaktoru při zpracování kalové vody</i>	22
4.	METODIKA	24
4.1.	LABORATORNÍ MODEL Y	24
4.1.1.	<i>Model provozovaný v režimu SBR (M1)</i>	24
4.1.2.	<i>Model provozovaný v kontinuálním režimu (M2)</i>	26
4.2.	STANOVENÍ SLOUČENIN DUSÍKU.....	28
4.2.1.	<i>Stanovení N-amon</i>	28
4.2.2.	<i>Stanovení N-NO_2^-</i>	29
4.2.3.	<i>Stanovení N-NO_3^-</i>	29
4.3.	STANOVENÍ PH.....	29
4.4.	STANOVENÍ O_2 A TEPLoty	30
4.5.	STANOVENÍ CHSK_{OD}	30

4.6.	STANOVENÍ SUŠINY	31
4.7.	VÝPOČTY ZÁKLADNÍCH CHARAKTERISTIK SYSTÉMU	31
5.	VÝSLEDKY	33
5.1.	VLASTNOSTI VSTUPNÍ KALOVÉ VODY MODELU M1 A M2.....	33
5.1.	VÝSLEDKY SLEDOVÁNÍ MODELU M1	33
5.1.1.	<i>Zpracování modelu</i>	34
5.1.2.	<i>Koncentrace N-NO₂⁻, N-NO₃⁻ a N-amon</i>	34
5.1.3.	<i>N-amon – objemové zatížení, objemová rychlost odstranění a účinnost odstranění</i>	36
5.1.4.	<i>Hodnoty pH</i>	37
5.1.5.	<i>Koncentrace inhibičních látek</i>	38
5.1.6.	<i>Základní charakteristiky aktivovaného kalu</i>	40
5.1.7.	<i>Účinnost odstranění organického znečištění</i>	41
5.2.	VÝSLEDKY SLEDOVÁNÍ MODELU M2	41
5.2.1.	<i>Koncentrace N-NO₂⁻, N-NO₃⁻ a N-amon</i>	41
5.2.1.	<i>N-amon – objemové zatížení, objemová rychlost odstranění a účinnost odstranění</i>	42
5.2.2.	<i>Koncentrace inhibičních látek a hodnoty pH</i>	43
5.2.3.	<i>Základní charakteristiky aktivovaného kalu</i>	44
5.2.4.	<i>Účinnost odstranění organického znečištění</i>	44
6.	DISKUZE	45
6.1.	INHIBICE NITRATAČE PŮSOBENÍM FA A FNA	45
6.2.	ÚČINNOST ODSTRANĚNÍ N-AMON	47
6.3.	VLIV TECHNICKÝCH ZÁVAD NA VÝSLEDKY MĚŘENÍ V MODELU M1	48
7.	ZÁVĚR	50
8.	SEZNAM LITERATURY	51
9.	PŘÍLOHY	54

1. Úvod

Nejrozšířenějším způsobem likvidace kalové vody, která vzniká při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu, je její vracení před aktivační nádrž. Kalová voda se vyznačuje vysokou koncentrací dusíku, zejména ve formě amoniakálního dusíku. Dávkování kalové vody před aktivační nádrž tedy zvyšuje obsah dusíkatého znečištění v čištěné odpadní vodě a může vést ke zvýšené koncentraci tohoto znečištění ve vyčištěné odpadní vodě odcházející z čistírny odpadních vod. Z tohoto důvodu je vhodné zpracovávat kalovou vodu odděleně od hlavní linky čištění. Takto zpracovaná kalová voda se vyznačuje výrazným snížením obsahu dusíku a její následné dávkování před aktivační nádrž již nezatěžuje systém tak výrazně jako kalová voda nezpracovaná.

Existuje několik variant, jak účinně odstranit dusík z kalové vody. Nejběžnějším způsobem využívaným při čištění městských odpadních vod je proces nitrifikace/denitrifikace. Při nitrifikaci dochází k oxidaci N-amon (NH_3 , NH_4^+) na dusitany a následně na dusičnany. Při denitrifikaci, pro niž je nezbytný vysoký obsah organických látek, dochází k redukci dusičnanů na dusitany a posléze na plynný dusík. Jelikož se kalová voda vyznačuje velmi nízkým obsahem organických látek, je nutné dodávat externí organický substrát (nejčastěji metanol), aby byla umožněna denitrifikace. Dávkování externího substrátu je však spojeno s vysokými finančními náklady. Z tohoto důvodu se v současné době obrací zájem na netradiční biologické postupy, které odstraňují dusík s výrazně nižší potřebou organického substrátu.

Velmi perspektivní metodou se zdá být tzv. nitritace/denitritace, při níž dochází k odstranění dusíku z kalové vody (nebo odpadní vody s podobnými parametry) takzvaně „přes dusitany“. Principem tohoto procesu je oxidace N-amon na dusitany a následná redukce dusitanů na plynný dusík. Důsledkem je zkrácení klasické nitrifikace/denitrifikace o stupeň nutný k oxidaci dusitanů na dusičnany a následnou redukci zpět na dusitany. Prostřednictvím takto zkráceného procesu odstranění dusíku může být sníženo požadované množství kyslíku na oxidaci o 25 % a nutné množství organických látek pro denitrifikaci se může snížit o 40 %.

Jako vhodný systém pro uplatnění nitritace/denitritace se zdá být reaktor se semikontinuálním průtokem, z důvodu kolísání hodnoty pH, což má za následek změny koncentrací nedisociovaného amoniaku a kyseliny dusité, které hrají významnou roli při inhibici nitratce. Kontinuální systém se vyznačuje stálou hodnotou pH, koncentrace nedisociovaného amoniaku a kyseliny dusité se tedy nemění. Z tohoto důvodu je vysoce pravděpodobné, že po delší době provozu systému dojde v kontinuálně protékaném reaktoru

k adaptaci bakterií odpovědných za nitrataci. Bez inhibice začnou nitratační bakterie produkovat dusičnany a systém nitritace/denitritace tak nemůže nadále fungovat. Semikontinuální průtok brání tomuto přizpůsobení nitratačních bakterií pravidelnými změnami koncentrací inhibičních látek. Z tohoto důvodu se zdá být reaktor se semikontinuálním průtokem vhodnější pro odstraňování dusíku z kalové vody, nežli reaktor s průtokem kontinuálním.

2. Cíle práce a vědecká hypotéza

Cílem práce je porovnat průběh procesu nitrifikace kalové vody v biologickém reaktoru s kontinuálním a semikontinuálním průtokem. Srovnáváno bude zejména zastoupení dusitanů a dusičnanů v odtoku z reaktorů pracujících v obou variantách průtoku.

Lze předpokládat, že v případě reaktoru provozovaném v semikontinuálním režimu bude docíleno kolísání hodnot pH v průběhu procesu čištění kalové vody. Toto kolísání, současně se zvýšenou koncentrací N-amon na počátku cyklu, by mělo zajistit kolísání koncentrací inhibičních látek. Díky změnám koncentrací inhibičních látek by měla být zajištěna zvýšená akumulace dusitanů v systému a výrazně nižší produkce dusičnanů během celého experimentu. Naopak v případě reaktoru s kontinuálním průtokem se předpokládá absence výrazných výkyvů hodnot pH i koncentrací N-amon. Z tohoto důvodu lze předpokládat, že tento systém se prokáže jako nevhodný pro dlouhodobou akumulaci dusitanů, jelikož je vysoce pravděpodobné, že po určité době provozu dojde k adaptaci nitratačních bakterií na působení inhibičních látek.

3. Literární rešerše

3.1. Kalová voda

Kalová voda je odpadní produkt vzniklý při metanizaci (anaerobní stabilizaci) kalu. Pod pojmem kal rozumíme suspenzi pevných látek ve vodě. Na čistírně odpadních vod vznikají dva druhy kalu: tzv. primární kal oddělující se ze surové odpadní vody sedimentací v usazovacích nádržích a přebytečný aktivovaný kal vznikající v biologickém stupni při čištění odpadních vod. Přebytečný aktivovaný kal se odděluje od vyčištěné vody v dosazovacích nádržích. Oba druhy kalu se spojí a společně nebo zvlášť se zahušťují. Rozlišujeme zahušťování gravitační (v zahušťovací nádrži) nebo strojové (např. centrifugy). Takto spojený kal se nazývá surový kal. Surový kal je veden k anaerobní stabilizaci do metalizačních nádrží (reaktorů pro anaerobní stabilizaci kalů). Cílem stabilizace je snížení obsahu organických látek, patogenních látek a snížení objemu kalu. Kalová voda se odděluje od stabilizovaného kalu na konci procesu anaerobní stabilizace kalu při zahušťování a odvodňování stabilizovaného kalu (Chudoba et al., 1991).

Rozlišujeme také kalovou vodu, která vzniká při zahušťování surového kalu, ta však není předmětem této diplomové práce.

Snadnost oddělení kalové vody od kalu závisí na funkci metanizační nádrže, v níž stabilizace probíhá. Obvykle se při přetížených kalových nádržích kalová voda odděluje obtížně a její kvalita je horší. Množství a kvalita kalové vody dále závisí na kvalitě a koncentraci surového kalu, době stabilizace, intenzitě míchání, teplotě stabilizace (mezofilní, termofilní) a na uspořádání procesu (jednostupňový, dvoustupňový) (Dohányos et al., 1998).

Nejrozšířenějším způsobem likvidace kalové vody je vracení před aktivační nádrž. Kalová voda se vyznačuje vysokou koncentrací amoniakálního dusíku a fosforu. Recirkulace kalové vody před aerobní stupeň může způsobit komplikace zejména při odstraňování dusíku a fosforu (Dohányos et al., 1998). Dle van Kempna et al. (2001) se koncentrace amoniakálního dusíku v kalové vodě pohybuje v rozmezí 500 – 1 500 mg/l. Množství kalové vody se pohybuje v rozmezí 0,5 – 2 % čištěných odpadních vod (Galí et al., 2007). Dusík obsažený v kalové vodě však může představovat i více než 20 % celkového dusíkatého znečištění přicházejícího do biologického stupně velké městské čistírny odpadních vod (van Loosdrecht et Salem, 2006).

3.2. Dusík v odpadních vodách

3.2.1. Formy dusíku v odpadních vodách

Dusík v odpadních vodách rozlišujeme na anorganicky a organicky vázaný. Tyto dvě formy tvoří dusík celkový: $N_{\text{celk}} = N_{\text{anorg}} + N_{\text{org}}$.

Mezi hlavní formy anorganicky vázaného dusíku patří amoniakální, dusitanový a dusičnanový dusík: $N_{\text{anorg}} = N\text{-amon} + N\text{-NO}_2^- + N\text{-NO}_3^-$.

V odpadních vodách se anorganický dusík vyskytuje nejčastěji v amoniakální formě (Wiesmann et al., 2007).

Organicky vázaný dusík se vyskytuje ve formě bílkovin a jejich rozkladných produktů (peptidy, aminokyseliny), močoviny, alifatických a aromatických aminů, aminosacharidů apod. (Pitter, 2009).

3.2.2. Amoniakální dusík

Amoniakální dusík se ve vodách vyskytuje jako kation NH_4^+ a v neiontové formě jako NH_3 . Zastoupení obou forem závisí na hodnotě pH a teplotě. Se stoupající hodnotou pH a s rostoucí teplotou stoupá podíl NH_3 . Např. při pH 8 a teplotě 25 °C je podíl NH_3 5,38 %. Při pH 9 a shodné teplotě je zastoupení již 36,3 % a při pH 9 a teplotě 30 °C je podíl NH_3 již 44,6 %. Chemickými analytickými metodami se stanoví vždy obě formy současně, tj. celkový amoniakální dusík N-amon, který je dán součtem koncentrací N- NH_3 a N- NH_4^+ .

Splaškové odpadní vody jsou bohaté na amoniakální dusík, koncentrace se pohybují v desítkách mg/l. Mnohem vyšší koncentrace se vyskytují v kalové vodě z anaerobní stabilizace kalu, jak bylo uvedeno v kapitole 3.1. (Pitter, 2009).

Emisní standardy N-amon pro vypouštění městských odpadních vod do vod povrchových, dle Nařízení vlády č. 229/2007, Sb. jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 1). V případě vyšších kategorií čistíren odpadních vod (ČOV) je limit určen nepřímo pomocí koncentrace celkového dusíku N_{celk} .

Tab. 1 Emisní standardy městských odpadních vod pro N-amon a N_{celk}

Kategorie ČOV (EO) ¹	N-amon (mg/l)		N_{celk} (mg/l)	
	průměr ²	maximum ³	průměr ²	maximum ³
< 500	-	-	-	-
500 – 2 000	20	40	-	-
2 001 – 10 000	15	30	-	-
10 001 – 100 000	-	-	15	30
> 100 000	-	-	10	20

zdroj: Nařízení vlády č. 229/2007 Sb.

3.2.3. Dusitanový dusík

Dusitany vznikají zejména biochemickou oxidací amoniakálního dusíku, nebo biochemickou redukcí dusičnanů. Zdrojem mohou být také např. některé průmyslové odpadní vody.

Dusitanový dusík se vyskytuje ve dvou formách v závislosti na hodnotě pH a teplotě. Jedná se o dusitany NO_2^- a kyselinu dusitou HNO_2 . Při hodnotě pH 3,35 a teplotě 25 °C jsou tyto formy v poměru 1:1. Se stoupající hodnotou pH převažují dusitanové ionty, stoupající teplota rovněž způsobuje zvyšování zastoupení dusitanů (Pitter, 2009).

Ve vypouštěných městských odpadních vodách do vod povrchových je koncentrace dusitanů nepřímě omezena limitem platným pro N_{celk} , jak je uvedeno v tabulce č. 1 (Nařízení vlády č. 229/2007 Sb.).

3.2.4. Dusičnanový dusík

Dusičnany vznikají hlavně při oxidaci amoniakálního dusíku a jsou konečným stupněm rozkladu dusíkatých organických sloučenin v oxickém prostředí. Za anoxických podmínek podléhají redukcí.

¹ Kategorie jsou rozděleny dle počtu ekvivalentních obyvatel (EO). Ekvivalentní obyvatel je definovaný produkcí 60 g BSK₅ (biochemická spotřeba kyslíku) za den.

² Uváděné hodnoty jsou aritmetické průměry za kalendářní rok a nesmí být překročeny.

³ Uváděné maximální hodnoty jsou nepřekročitelné.

Limity pro vypouštění městských odpadních vod do vod povrchových jsou rovněž stanoveny nepřímo prostřednictvím N_{celk} , jak je uvedeno v tabulce č. 1 (Nařízení vlády č. 229/2007 Sb.).

3.2.5. Přísun dusíku z odpadních vod do vod povrchových

Přísun sloučenin dusíku do přírodních vod vodami odpadními je nežádoucí z několika důvodů. Prvním z nich je, že amoniakální dusík působí velmi toxicky na ryby a vodní živočichy. Toxický účinek se zvyšuje se stoupající hodnotou pH, jelikož toxický účinek nemá ion NH_4^+ , ale nedisociovaná molekula NH_3 , jejíž zastoupení závisí na hodnotě pH, jak bylo uvedeno v kapitole 3.2.2. Dalším důvodem je oxidace amoniaku ve vodním prostředí na dusitany a dusičnany, která vede ke snížení obsahu kyslíku ve vodě a může vést k úhynu vodních živočichů. Dalším důvodem nevhodnosti přísunu sloučenin dusíku do přírodních vod je, že sloučeniny dusíku umožňují růst zelených organismů, a tím se podílejí na eutrofizaci povrchových vod. Riziko rovněž představuje možnost průniku dusičnanů a dusitanů do podzemních vod, které jsou využívány jako zdroj pitné vody, jelikož dusičnany a dusitany mohou vyvolat methemoglobinaemii u dětí kojeneckého věku (Wiesmann et al., 2007).

3.3. Odstraňování dusíku z odpadních vod

Odstraňování dusíku z odpadních vod je možné různými způsoby. Mezi fyzikálně - chemické metody patří zachycování na měničích iontů, stripování vzduchem, oddestilování z alkalického prostředí či vysrážení ve formě fosforečnanu amonno-hořečnatého (Chudoba et al., 1991). Tyto metody se využívají pro odpadní vody vyznačující se vysokou koncentrací N-amon, jako jsou průmyslové odpadní vody (Pitter, 2009).

Ekonomicky nejvýhodnější a nejpoužívanější metodou odstraňování dusíku z komunálních odpadních vod je biologické odstraňování nitrifikací a denitrifikací. Biologické odstraňování anorganického dusíku spočívá v biochemické oxidaci amoniakálního dusíku na dusitany a dusičnany (nitrifikace) a v jejich následující biochemické redukci na plynný dusík (denitrifikace) (Chudoba et al., 1991).

3.4. Nitrifikace

Biologická nitrifikace je prvním krokem biologického odstraňování dusíku z odpadních vod. Jedná se o aerobní proces, při němž dochází k přeměně amoniakálního dusíku na dusičnanový. Nedochozí tedy zatím k odstranění dusíku, pouze k jeho přeměně na formu, která není toxická pro vodní prostředí a nevyžaduje další spotřebu kyslíku (Spellman, 2003).

Nitrifikace probíhá ve dvou stupních. V prvním se amoniakální dusík oxiduje na dusitany pomocí mikroorganismů rodů *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira* a *Nitrosocystis*. Ve druhém jsou vzniklé dusitany oxidovány na dusičnany mikroorganismy *Nitrobacter* a *Nitrocystis* (Chudoba et al., 1991).

Jako hlavní rody bakterií zajišťující nitrifikaci jsou většinou uváděny *Nitrosomonas* a *Nitrobacter*. Jedná se o autotrofní mikroorganismy, které získávají energii pro svůj růst a syntézu látek oxidací anorganických sloučenin dusíku, redukcí CO₂ dále získávají potřebný uhlík pro tvorbu buněk (Wiesmann et al., 2007). Obě skupiny mikroorganismů se vyznačují specifickými požadavky na prostředí. Mezi hlavní limitující faktory patří zejména hodnota pH, koncentrace rozpuštěného kyslíku a teplota prostředí, přičemž je pravidlem, že biologická nitrifikace probíhá efektivněji při vyšších teplotách (Spellman, 2003). Vyznačují se rovněž nižší rychlostí reprodukce v porovnání s heterotrofními bakteriemi. Nárůst biomasy může být inhibován různými těžkými kovy či organickými sloučeninami. Bakterie rodu *Nitrosomonas*, jak již bylo zmíněno výše, jsou odpovědné za oxidaci amoniaku na dusitany (nitritace), patří tedy mezi tzv. nitritační bakterie, v zahraniční literatuře označované jako AOB (Ammonia Oxidizing Bacteria). Bakterie rodu *Nitrobacter* poté oxidují vzniklé dusitany na dusičnany (nitratice), patří mezi nitratační bakterie, neboli NOB (Nitrite Oxidizing Bacteria) (Cheremisinoff, 1996). Maximální růstové rychlosti u rodu *Nitrobacter* jsou nižší než u rodu *Nitrosomonas* při standardních podmínkách procesu. Tato skutečnost a rozdílná citlivost vůči teplotě, rozpuštěnému kyslíku, hodnotě pH a nedisociovanému amoniaku způsobují často pozorované hromadění dusitanů v roztoku při čištění odpadních vod (Chudoba et al., 1991). Na tomto hromadění dusitanů je založen proces nitritace/denitritace, využívaný při čištění kalové vody a odpadních vod s parametry podobnými kalové vodě. Tento proces je popsán v samostatné kapitole 3.8.2.

Nitrifikace probíhá podle rovnic (Chudoba et al., 1991):



Sumárně:

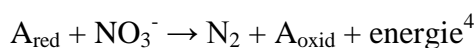


3.5. Denitrifikace

Díky biologické denitrifikaci dochází k odstranění dusíku z odpadní vody. Při kontaktu denitrifikačních bakterií s oxidovanými formami anorganického dusíku, při absenci rozpuštěného kyslíku, dochází k redukci těchto forem na plynný dusík, který uniká z odpadní vody do ovzduší (Spellman, 2003). Při denitrifikaci nevzniká pouze N_2 , může docházet rovněž ke vzniku NO , nebo N_2O , které také unikají do atmosféry (Cheremisinoff, 1996).

Denitrifikační bakterie, na rozdíl od nitrifikačních bakterií, patří mezi heterotrofní organismy. Mezi nejběžnější zástupce patří *Bacillus denitrificans*, *Micrococcus denitrificans*, *Pseudomonas stutzeri* a *Achromobacter sp.* energii získávají oxidací organické hmoty v prostředí bez přítomnosti rozpuštěného kyslíku, přičemž jako konečný akceptor elektronů slouží dusitany a dusičnany. Důsledkem tohoto metabolického procesu je tedy redukce dusičnanů či dusitanů a vznik plynného dusíku. V případě výskytu rozpuštěného kyslíku v koncentraci vyšší než 0,5 mg/l bude docházet k inhibici denitrifikace a jako konečný akceptor kyslíku bude využit kyslík (Cheremisinoff, 1996).

Schematicky můžeme denitrifikaci popsat takto:



Například pro glukosu a metanol bude:



⁴ A v rovnici označuje organický substrát.

Ze všech reakcí je patrné, že v procesu denitrifikace se uvolňují ionty OH^- , což může v případě nízkých tlumivých kapacit vést k rychlému vzrůstu hodnoty pH s následnou možnou inhibicí procesu (Chudoba et al., 1991).

3.6. Nitrifikace a denitrifikace v jednokalovém a dvoukalovém systému

Dusík lze odstraňovat v systému jednokalovém (jednostupňovém) nebo dvoukalovém (dvoustupňovém). Nejvíce provozován a studován je systém jednokalový, ve kterém jedna směsná kultura zajišťuje odstraňování organických látek, nitrifikaci a denitrifikaci tak, že je periodicky vystavena oxickým a anoxickým podmínkám.

V jednokalovém systému probíhá společně odstraňování organického znečištění a amoniakálního dusíku. Systém musí být navržen a provozován tak, aby stáří kalu bylo vyšší než 5 dní (čím vyšší, tím lépe).

Dvoustupňové systémy (dvoukalové) mají denitrifikaci oddělenou od aerobního odstraňování organických látek a nitrifikace. V tomto případě je výhodné ji realizovat v kolonách s vhodnou náplní, nebo ve fluidních reaktorech.

Provádět pouze nitrifikaci je plýtváním energie, protože odcházející dusičnany přispívají k eutrofizaci povrchových vod stejně jako amoniakální dusík. Proto ve všech nitrifikujících systémech je žádoucí provádět maximálně dosažitelnou denitrifikaci (Chudoba et al., 1991).

3.7. Typy aktivačních systémů

Z praktického hlediska bývá provoz aktivačních systémů (reaktor s aktivovaným kalem ve vznosu) rozdělován na různé varianty jako je nízkozátěžová aktivace, vysokozátěžová aktivace, rychloaktivace apod. Z hlediska teorie reaktorů je možno mluvit v podstatě o čtyřech základních uspořádáních, lišících se ve způsobu průtoku čištěné odpadní vody. Jedná se o systém jednorázový (vsádkový, diskontinuální, batch), dále o semikontinuální systém, kontinuální systém s postupným tokem a kontinuální systém s ideálním promícháváním (směšovací aktivace) (Chudoba et al., 1991).

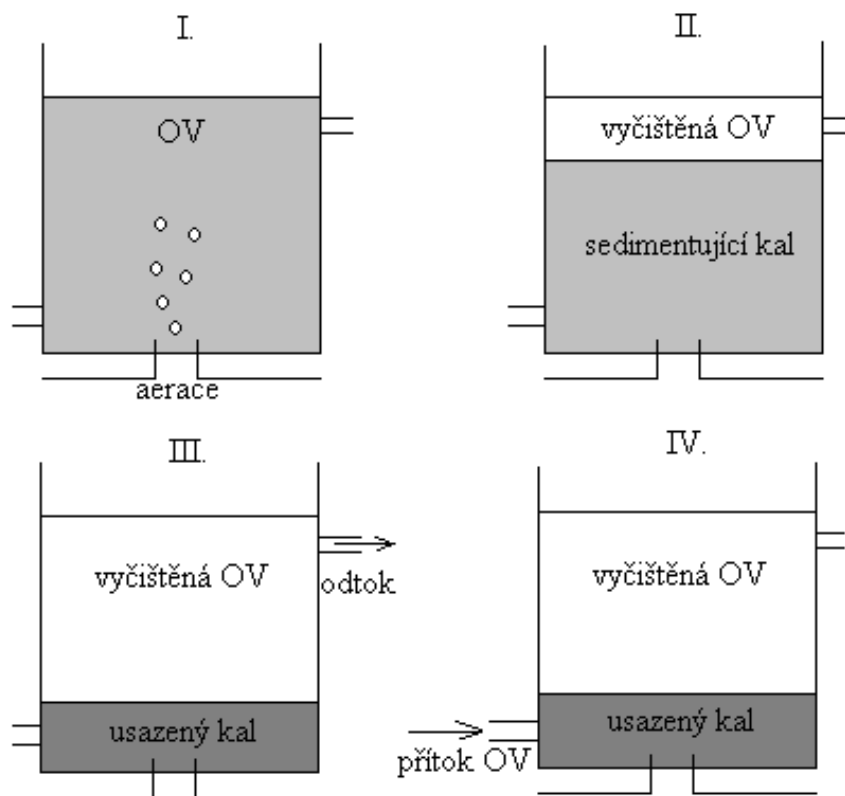
3.7.1. Jednorázový (diskontinuální, batch) systém

Odpadní voda se smíchá s aktivovaným kalem a směs se provzdušňuje. Během provzdušňování dochází ke snížení koncentrace znečištění, přičemž účinnost odstranění znečištění závisí na době provzdušňování. Současně se snížením koncentrace znečištění dochází k přírůstku sušiny biomasy. Pro tento systém je charakteristické, že mikroorganismy jsou v prostředí s měnící se koncentrací znečišťujících látek. Dále je pro toto uspořádání podstatné, že se po určité době (obvykle po úplném odstranění znečištění) sledování procesu ukončí, systém se zruší a dál se neprovozuje. Pro praktickou aplikaci při čištění odpadních vod nemá tento systém význam, je však výhodný pro výzkumnou práci v laboratorním měřítku (Chudoba et al., 1991).

3.7.2. Semikontinuální systém (SBR reaktor)

Semikontinuální provoz reaktoru si můžeme představit jako časově se opakující jednorázový proces. Provozujeme ho tak, že po určité době odebereme část biomasy a kultivačního média a obsah nádrže doplníme novou odpadní vodou. Opakujeme-li toto po libovolně dlouhou dobu při konstantní době kultivace a konstantním množství odebírané biomasy a kultivačního média, realizujeme uspořádání, kterému říkáme semikontinuální kultivace nebo semikontinuální systém. Na principu semikontinuálního systému je založen tzv. SBR reaktor (Sequencing Batch Reactor). Funkce reaktoru v systému SBR je znázorněn na následujícím obrázku (Obr. 1), přičemž římské číslice označují jednotlivé fáze provozu reaktoru: I. pracovní fáze (aerace), II. usazování (sedimentace), III. odčerpání vyčištěné OV (odpadní vody) a IV. načerpání nové odpadní vody. Tyto fáze se neustále opakují.

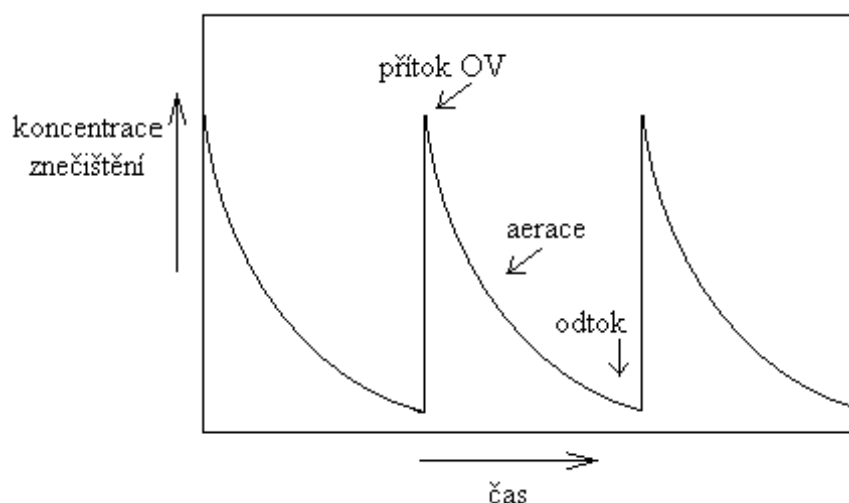
Obr. 1 SBR reaktor



zdroj: Chudoba et al., 1991

Pro semikontinuální systém je opět charakteristické, že mikroorganismy jsou v prostředí s měnící se koncentrací substrátu (znečištění). Od systému jednorázového se liší tím, že historie směsné kultury je vždy součástí procesu. Aktivita a fyziologický stav kultury se utvářejí v procesu a jsou určeny složením substrátu a technologickými parametry, při kterých je semikontinuální systém provozován (koncentrací substrátu, dobou aerace, stářím kultury) (Chudoba et al., 1991). Změna koncentrace znečištění v SBR reaktoru je zobrazena na následujícím obrázku (Obr. 2).

Obr. 2 Koncentrace znečištění v SBR reaktoru



zdroj: Chudoba et al., 1991

Při využití SBR faktoru na čištění kalové vody nebo odpadních vod s podobným složením umožňuje semikontinuální přivádění zajištění relativně vysoké koncentrace N-amon na počátku cyklu, což může za určitých podmínek vést k inhibici nitratace (Yan et Hu, 2009). Důležitou roli při této inhibici hraje nejen vysoká koncentrace N-amon na počátku cyklu, ale rovněž snížení této koncentrace na konci cyklu jak je naznačeno výše v případě celkového znečištění. Díky těmto změnám koncentrací v průběhu cyklu je potlačena adaptace mikroorganismů odpovědných za nitrataci, je zajištěna inhibice nitratace (Park et Bae, 2009). Podrobný popis této inhibice bude uveden v kapitole 3.8.5.

3.7.3. Kontinuální systém s postupným tokem

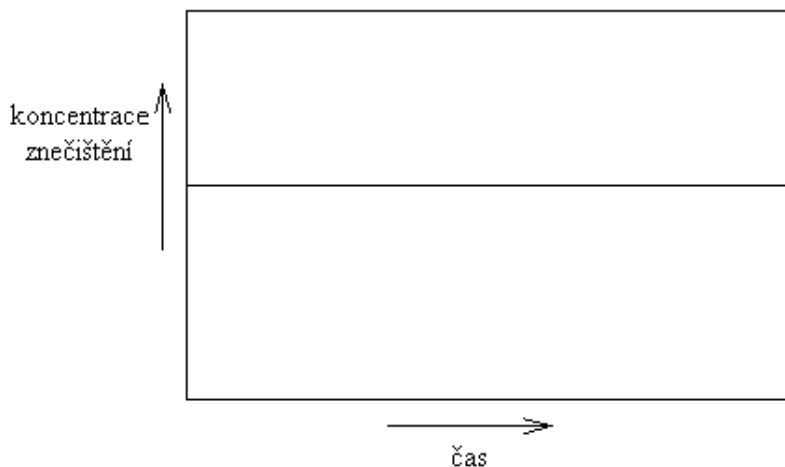
U tohoto uspořádání má aktivační nádrž tvar dlouhého koryta (několik desítek metrů) s relativně malým průtočným profilem. Odpadní voda se smísí s vráceným kalem a směs se vede do aktivační nádrže, kde je provzdušňována. Během průtoku nádrží dochází k postupnému poklesu koncentrace znečištění, přičemž účinnost odstranění znečištění se zvyšuje se vzrůstající délkou nádrže. S vráceným kalem se vrací též voda s nízkou koncentrací znečištění, která po smísení s přítokem způsobí snížení koncentrace znečištění v přítoku. Pro tento systém je opět charakteristické, že směsná kultura je ve styku se znečištěním, jehož koncentrace se mění. Jeden průchod nádrží odpovídá jednomu aeračnímu cyklu v jednorázovém systému. Rozdíl je však podobně jako u semikontinuálního systému v tom, že historie kalu je součástí procesu. Aktivaci s postupným tokem lze snadno realizovat

pouze ve velkých nádržích. Čím je aktivační nádrž menší, tím více se poměry v ní přibližují poměrům v ideální směšovací nádrži (Chudoba et al., 1991).

3.7.4. Kontinuální systém s ideálním promícháváním (směšovací aktivace)

Odpadní voda přichází do nádrže odděleně od recirkulovaného kalu. Ke smíchání dojde až v nádrži, která je intenzívně provzdušňována a promíchávána. Při dostatečné homogenizaci má odpadní voda v celé aktivační nádrži prakticky stejné složení, a proto i koncentrace znečištění v odtoku je stejná jako v celé nádrži. Aktivovaný kal je zde stále v prostředí o přibližně konstantní koncentraci znečištění, čímž se liší od kontinuálního systému s postupným tokem, kde se koncentrace znečištění snižuje ve směru postupu odpadní vody. Pro směšovací nádrž je charakteristická konstantní rychlost odstraňování znečištění v celé nádrži. Proto je též stejná rychlost spotřeby kyslíku v celé nádrži. Kontinuální systém s ideálním promícháváním má velký význam zejména pro průmyslové odpadní vody s velkým organickým znečištěním a s obsahem sloučenin, které jsou sice biochemicky snadno rozložitelné, ale ve větších koncentracích jsou toxické pro mikroorganismy aktivovaného kalu (např. fenol, formaldehyd aj.). Důvodem je nařazení těchto látek v systému, čímž klesá jejich škodlivý účinek. Jednou z nevýhod směšovací aktivace je skutečnost, že podporuje růst nežádoucích vláknitých mikroorganismů. To platí zejména pro takové odpadní vody, které obsahují glycidy (Chudoba et al., 1991). Jak již bylo zmíněno výše, koncentrace znečištění v systému je téměř konstantní. Tento fakt je důležitý zejména pro průběh zkrácené nitrifikace, kde dochází k odstranění znečištění „přes dusitany“, jak bude vysvětleno v kapitole 3.8.2. Koncentrace znečištění ve směšovací aktivaci je naznačena na následujícím grafu (Obr. 3).

Obr. 3 Koncentrace znečištění ve směšovací aktivaci



zdroj: Chudoba et al., 1991

3.8. Odstraňování dusíku z kalové vody

Nejběžnějším způsobem nakládání s kalovou vodou je její vracení před aktivační nádrž čistírny odpadních vod. Tento způsob však čistírnu zatěžuje a může vést k neschopnosti dodržet emisní limity pro dusíkaté znečištění, popř. pro další ukazatele. Vhodným řešením může být oddělené čištění kalové vody, jak již bylo uvedeno v kapitole 3.1.

K odstraňování dusíku z kalové vody lze využít shodné metody jako pro odstraňování dusíku z odpadní vody (Švehla et al., 2007).

Fyzikálně - chemické procesy nejsou příliš využívány, jelikož vyžadují použití chemikálií, jejichž následné odstraňování je komplikované. Dalším důvodem je, že jejich využití na oddělené zpracování kalové vody je ekonomicky náročnější. Van Loosdrecht et Salem (2006) uvádí, že např. biologický systém SHARON[®] (popsán v kapitole 3.8.4.), s využitím metanolu na korekci hodnoty pH vychází na 0,9 – 1,4 Eura na odstranění 1 kg dusíku z kalové vody, přičemž fyzikálně - chemické metody dle shodného výpočtu vycházejí 5 - 9 krát dráž. Důvodem jsou zejména potřebné investiční náklady a náklady na obsluhu.

Ekonomicky nejvýhodnější způsoby odstraňování dusíku z kalové vody tedy představují, stejně jako u komunálních odpadních vod, biologické metody. Velmi nízký poměr mezi koncentrací rozpuštěných organických látek a koncentrací amoniakálního dusíku ve zpracovávané kalové vodě však podstatně komplikuje možnost použití klasického postupu nitrifikace/denitrifikace, neboť složení těchto vod neumožňuje vzhledem k nízké koncentraci organických látek dostatečně účinnou denitrifikaci. Z tohoto důvodu se v poslední době

obrací velký zájem na tzv. netradiční biologické metody, při kterých je dusík odstraňován „přes dusitany“ při podstatně menších požadavcích na substrát (Švehla et al., 2007).

Mezi tyto metody patří systém nitritace/denitritace nebo deamonifikace. Tyto metody byly využity v různých provozních aplikacích jako je výše zmíněný systém SHARON[®], dále ANAMMOX[®], OLAND[®] nebo např. CANON[®] (van Loosdrecht et Salem 2006).

3.8.1. Deamonifikace

Deamonifikace je anoxická reakce ekvivalentní klasické denitrifikaci dusitanů, přičemž jako donor elektronů slouží N-amon a jejich akceptorem jsou dusitany. Finálním produktem reakce je plynný dusík, který je tak ze znečištěné vody odstraňován. Aby mohla deamonifikace bez problému proběhnout, je nutná stabilní nitritace, při níž bude přeměněno zhruba 50 % N-amon na dusitany. V porovnání s klasickou nitrifikací a denitrifikací dochází ke snížení množství potřebného kyslíku o více než 50 % a nevyskytuje se potřeba dodatečného zdroje organického uhlíku, jelikož tento systém je plně zajišťován autotrofními bakteriemi. Tento princip využívá systém ANAMMOX[®].

Jako perspektivní metoda odstraňování dusíku z odpadní vody se zdá být kombinace nitritace a deamonifikace, jelikož bakterie zajišťující deamonifikaci nemohou využít dusičnany, ale pouze dusitany jako akceptor elektronů. Kombinace nitritace a deamonifikace je vhodná zejména pro odpadní vody s nízkým poměrem C/N a s vysokou koncentrací N-amon. Zároveň se vyznačuje nízkou finanční náročností (Yan et Hu, 2009).

3.8.2. Nitritace/denitritace

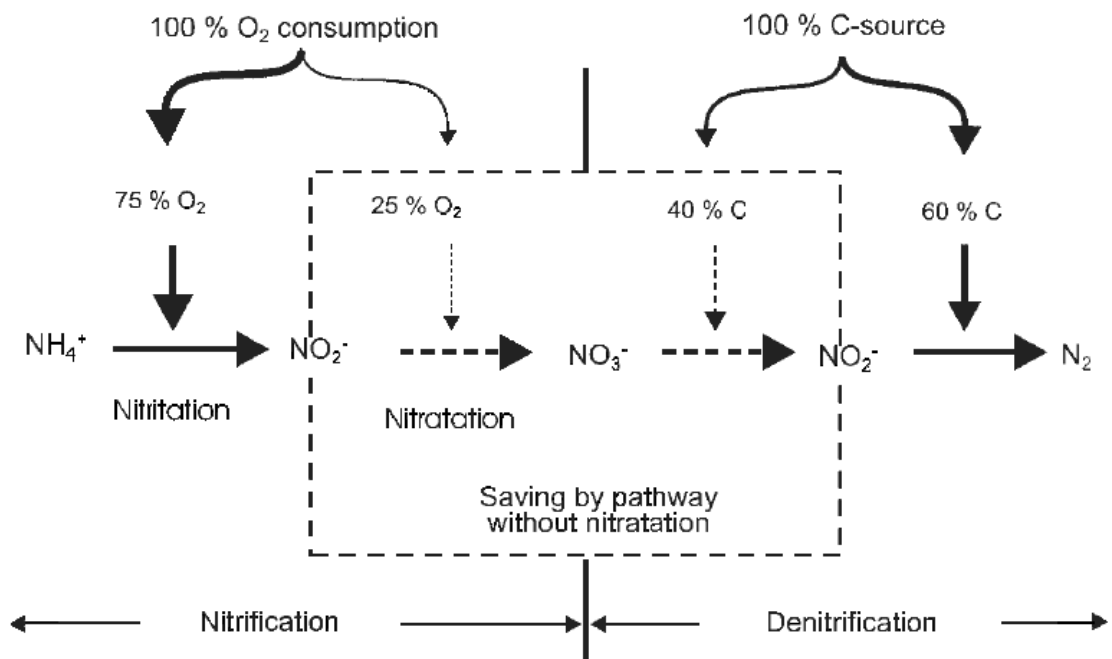
Jak již bylo zmíněno výše (kap. 3.8.), ekonomicky nejvýhodnějším způsobem odstraňování dusíku z kalové vody jsou biologické procesy. Nízký obsah organických látek v kalové vodě však komplikuje možnost využití klasického procesu nitrifikace/denitrifikace, který byl popsán v kapitolách 3.4 a 3.5.

Nitrifikace zahrnuje nitritaci, tedy převod N-amon na dusitany a dále nitrataci, převod dusitanů na dusičnany (viz kap. 3.4.). Klasická nitrifikace, jež zahrnuje oba tyto stupně a vede k produkci dusičnanů, jakožto finálního produktu, je v případě čištění kalové vody spojena se značnými finančními náklady na provoz. Jedním z důvodů finanční náročnosti nitrifikace jsou vysoké požadavky na množství kyslíku, potřebného na oxidaci N-amon na dusitany NO_2^- a posléze na dusičnany NO_3^- . Dalším důvodem, typickým pro odpadní vody

s nízkým poměrem uhlíkatých organických látek ku dusíku (menší než 4 - 5), mezi něž můžeme zahrnout i kalovou vodu, je potřeba externího zdroje uhlíku nezbytného pro denitrifikaci. Nejčastěji se jako externí zdroj uhlíku používá metanol.

Možným řešením, které vede ke snížení finanční náročnosti procesu, je využití procesu nitritace/denitritace. Principem je zastavení nitrifikace ve fázi nitritace, tedy umožnění oxidace N-amon pouze na dusitany, které jsou dále redukovány v procesu denitritace. Prostřednictvím takto zkráceného procesu odstranění dusíku může být sníženo požadované množství kyslíku na oxidaci až o 25 % a nutné množství uhlíku pro denitrifikaci se může snížit o 40 % (Pambrun et al., 2007). Na 1 mol N-amon spotřebují nitritační bakterie 1,5 mol kyslíku a nitratační bakterie následně spotřebují 0,5 mol kyslíku. Úplná nitrifikace tak vyžaduje 2 moly kyslíku. Zkrácená nitrifikace, která zahrnuje pouze nitritaci vyžaduje pouze 1,5 mol kyslíku, dochází tedy k již zmíněné úspoře kyslíku o 25 % (Ruiz et al., 2002). Snížení požadavků na kyslík a uhlík je znázorněno na následujícím obrázku (Obr. 4).

Obr. 4 Snížení potřebného množství kyslíku a organického substrátu



zdroj: Wiesmann et al., 2007

Mezi další výhody nitritace/denitritace patří urychlení denitrifikace o 63 % a snížení produkce CO₂ o 20 % díky přímé denitrifikaci dusitanů, místo dusičnanů (Jubany et al., 2009).

Aby mohla částečná nitrifikace úspěšně probíhat, je nutné minimalizovat oxidaci dusitanů. Mezi hlavní faktory, které ovlivňují oxidaci N-amon a dusitanů patří koncentrace substrátu, hodnota pH, koncentrace rozpuštěného kyslíku, teplota a doba zdržení kalu (Park et Bae, 2009).

3.8.3. Inhibice substrátem

Jedním z faktorů, které inhibují nitrifikaci, je substrát využívaný nitrifikačními mikroorganismy, přičemž hlavní roli při této inhibici má nedisociovaný amoniak, v zahraniční literatuře označovaný jako FA (free ammonia) a kyselina dusitá FNA (free nitrous acid). Již Meiklejohn (1954 in Anthonisen et al. 1976) popsal inhibiční působení substrátu nitrifikačních bakterií, přičemž uvedl, že vlastní substrát působí na bakterie méně toxicky, než-li substrát bakterií druhého typu. Zkoumal bakterie rodu *Nitrosomonas* a *Nitrobacter*, které jsou považovány za hlavní rody zajišťující nitrifikaci. Pro bakterie rodu *Nitrosomonas* je tedy více toxický substrát bakterií rodu *Nitrobacter*, tudíž dusitany, a pro bakterie rodu *Nitrobacter* je více toxický amoniak, substrát bakterií rodu *Nitrosomonas*. Anthonisen et al. (1976) dále specifikoval, které formy substrátu mají při inhibici nitratace hlavní roli. Jak již bylo zmíněno výše, jedná se o FA, jehož výskyt je spojen s vyššími hodnotami pH (viz kap. 3.2.2.) a o FNA, která se vyskytuje při nižších hodnotách pH (viz kap. 3.2.3.).

K inhibici bakterií rodu *Nitrosomonas* jsou potřeba vyšší koncentrace FA, než k inhibici bakterií rodu *Nitrobacter*. Tento fakt umožňuje selektivní inhibici nitratace. Anthonisen et al. (1976), který zkoumal inhibiční působení FA a FNA uvádí, že koncentrace FA, při které začíná inhibice bakterií *Nitrobacter*, se pohybuje v rozmezí 0,1 až 1,0 mg/l. Dále uvádí, že koncentrace FA nutná k počátku inhibice bakterií *Nitrosomonas* je vyšší, pohybuje se v rozmezí 10 až 150 mg/l. Z těchto hodnot tedy vyplývá, že v rozmezí koncentrace FA od 1,0 mg/l do 10 mg/l dochází k selektivní inhibici nitratace, tedy inhibici bakterií rodu *Nitrobacter*. Koncentrace FA potřebné k inhibici se však mohou lišit v závislosti na míře adaptace nitrifikačních mikroorganismů. Inhibici bakterií *Nitrosomonas* při koncentraci FA vyšší než 10 mg/l potvrzuje ve své práci Mosquera - Corral et al. (2005), který zkoumal nitrifikaci v reaktoru typu SHARON[®] (pH 7,5, N-amon 1000 mg/l, O₂ nad 2 mg/l). Jubany et al. (2009), který zkoumal nitrifikační proces v odpadních vodách s velmi vysokou koncentrací N-amon 3000 – 4000 mg/l při hodnotě pH 7,5, teplotě 25 °C, O₂ nad 3 mg/l uvádí jako počáteční koncentrace inhibice nitrifikačních bakterií 93 mg FA/l. V případě nitrifikačních bakterií uvádí počátek inhibice při 0,95 mg FA/l. Rozmezí koncentrací FA při

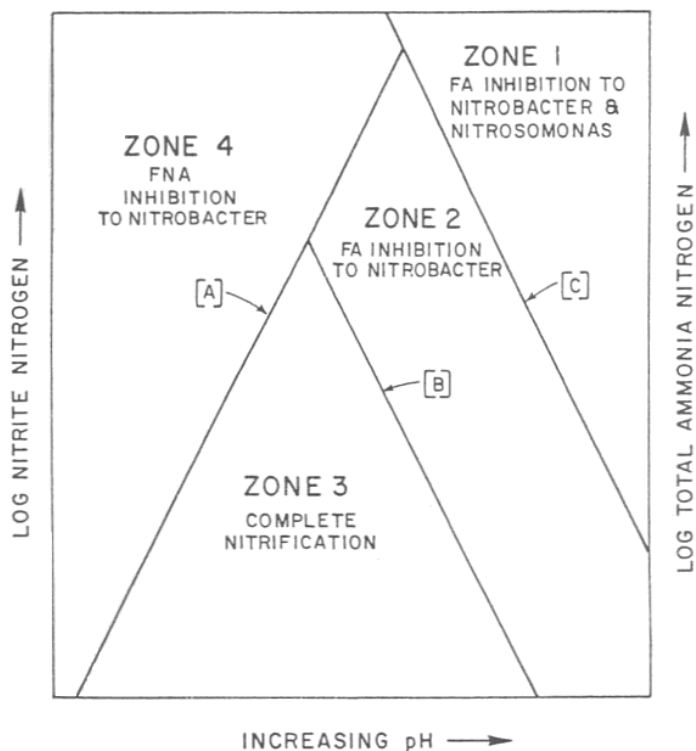
nichž začíná inhibice jednotlivých typů bakterií se tedy může výrazně lišit, jak vyplývá z hodnot uvedených výše.

Anthonisen et al. (1976) dále uvádí koncentrace FNA potřebné k počátku inhibice bakterií rodu *Nitrobacter* v rozmezí 0,22 – 2,8 mg/l. Koncentrace potřebné k inhibici bakterií *Nitrosomonas* jsou vyšší, ale Anthonisen et al. (1976) přesné hodnoty neuvádí. Rovněž v případě FNA se koncentrace potřebné pro inhibici jednotlivých typů bakterií mohou výrazně lišit dle adaptace těchto bakterií. Jubany et. al (2009) uvádí koncentrace FNA 0,45 mg/l pro počátek inhibice nitratačních bakterií a 0,55 mg/l pro počátek inhibice bakterií nitritačních.

Důležitým závěrem, který dle výsledků svého výzkumu uvádí Park et Bae (2009) či Vadivelu et al. (2007) je, že bakterie zajišťující nitrataci jsou na koncentrace FA i FNA citlivější než bakterie zajišťující nitritaci. Toto vyplývá rovněž z hodnot koncentrací potřebných pro inhibici uvedených výše. Tento fakt umožňuje inhibici nitratace prostřednictvím FA a FNA při čištění kalové vody a docílení akumulace dusitanů v systému. Vhodným způsobem jak dosáhnout co možná nejvyšší inhibice nitratace je kombinace inhibičního působení FA a FNA, což bude popsáno v kapitole 3.8.5.

K názornějšímu popisu inhibičního působení FA a FNA slouží následující graf (Obr. 5), který znázorňuje zóny lišící se inhibičním působením na bakterie rodu *Nitrosomonas* a *Nitrobacter*. Tento graf nezobrazuje koncentrace FA a FNA přímo, ale jako závislost na hodnotě pH a koncentraci N-amon a N-NO_2^- , jelikož tyto koncentrace mohou být měřeny přímo pomocí přístrojů. Z koncentrací N-amon a N-NO_2^- a dle aktuální hodnoty pH vypočteme koncentrace FNA a FA dle vzorců (2) a (3) uvedených v kapitole 4.7.

Obr. 5 Inhibice nitrifikace pomocí nedisociovaného amoniaku a kyseliny dusité



zdroj: Anthonisen et al., 1976

Jednotlivé zóny na výše uvedeném grafu jsou odděleny hranicemi označenými velkými tiskacími písmeny. Tyto hranice jsou tvořeny rozmezím koncentrací FA a FNA. Koncentrace FA v zóně č. 1 je natolik vysoká, že dochází k inhibici jak bakterií rodu *Nitrobacter*, tak *Nitrosomonas* a nitrifikace neprobíhá. Dochází k hromadění N-amoniaku v systému. V zóně č. 2 se vyskytují nižší koncentrace FA, při nichž dochází pouze k inhibici bakterií rodu *Nitrobacter*. V systému se hromadí dusitany. Při snížení koncentrace FA pod koncentraci označenou písmenem „B“, již nedochází k inhibičnímu působení a může probíhat úplná nitrifikace (zóna č.3). Pokud se v systému nevyskytuje FNA, v zóně č.3 bude probíhat úplná nitrifikace. Jestliže se však v systému vyskytuje FNA v dostatečné koncentraci, jak je znázorněno hranicí „A“, bude docházet k inhibici bakterií rodu *Nitrobacter* a tedy i k inhibici nitrifikace, jak je znázorněno v zóně č. 4. Dle práce Anthonisena et al. (1976), jak již bylo uvedeno výše, odpovídají hranicím tyto koncentrace: hranice „A“ 0,2 - 2,8 mg FNA/l, hranice „B“ 0,1 - 1,0 mg FA/l, hranice „C“ 10 - 150 mg FA/l. Z uvedených koncentrací je patrné, že hranice nejsou tvořeny jednou hodnotou, ale jedná se o rozmezí koncentrací při nichž většinou dochází k počátku inhibice.

Potřebné koncentrace nedisociovaného amoniaku a kyseliny dusité se však mohou měnit v důsledku následujících faktorů: adaptace nitrifikačních bakterií k působení FA a FNA, teploty a množství aktivních nitrifikačních mikroorganismů (Anthonisen et al., 1976).

3.8.4. Další faktory podporující akumulaci NO_2^-

Pro akumulaci dusitanů je výhodná nižší koncentrace kyslíku (Jubany et al., 2009). Důvodem je, že se nitratační mikroorganismy vyznačují nižší afinitou ke kyslíku než-li bakterie nitritační. Vhodná koncentrace kyslíku pro docílení vyšších růstových rychlostí nitritačních bakterií, tedy inhibice nitratace, jak uvádí Pambrun et al. (2007), se pohybuje v rozmezí 0,3 – 0,5 mg/l. K úplné nitrifikaci dochází při koncentraci kyslíku vyšší než 1,5 mg/l (Bae et al., 2002).

Proces nitrifikace je ovlivněn rovněž hodnotou pH. Chudoba et al. (1991) uvádí jako optimální hodnoty pH pro bakterie rodu *Nitrosomonas*, tedy nitritační bakterie, rozmezí 7,9 - 8,2. Pro bakterie rodu *Nitrobacter* dále uvádí optimální hodnoty pH v rozmezí 7,2 - 7,7. Pitter (2009) uvádí, že k inhibici nitrifikace dochází při poklesu hodnoty pH pod 6,5. V případě kalové vody a odpadních vod s podobným složením, tedy s vysokým obsahem N-amon lze předpokládat, že hodnota pH je významná zejména z důvodu vlivu na koncentraci FA, která inhibuje nitrifikaci a při vhodném rozmezí koncentrace může vést k selektivní inhibici nitratace. Inhibice nitratace tedy není způsobena přímo hodnotou pH. S klesající hodnotou pH se zvyšuje podíl NH_4^+ (viz kap. 3.2.2.). Aby byla umožněna akumulace dusitanů prostřednictvím inhibice nitratačních bakterií pomocí FA, je tedy dle Pambruna et al. (2007) nezbytné zajistit zásadité prostředí, které vede k výskytu FA. Jako vhodné se ukázaly být hodnoty pH kolem 8,25 - 8,5.

V souvislosti s nízkou hodnotou pH je významnou charakteristikou kalové vody také kyselinová neutralizační kapacita (KNK). Během nitratace dochází ke snižování neutralizační kapacity zpracovávané vody a zároveň tedy klesá v průběhu procesu i hodnota pH v systému. Jak je uvedeno výše, samotná nízká hodnota pH může působit inhibičně na nitrifikaci. Zároveň s klesající hodnotou pH dochází ke zvyšování koncentrace FNA. Nízká hodnota pH a příliš vysoké koncentrace FNA mohou vést k inhibici nejen nitratačních ale rovněž nitritačních bakterií, což se může projevit snížením účinnosti odstranění N-amon. Mulder et al. (2001) zaznamenal pokles účinnosti oxidace N-amon o 50 % při poklesu hodnoty pH pod 6,5 a vysoké koncentraci dusitanů v nitrifikačním systému. Švehla et Jeníček (2004) při nitrataci bez limitace kyslíku, za laboratorní teploty a bez regulace hodnoty pH zaznamenali

60% účinnost odstranění N-amon. Při shodných podmínkách testu, ale s využitím recirkulace odtoku z denitrifikace do nitrifikačního reaktoru pro dosažení vyšší kyselinové neutralizační kapacity zaznamenali zvýšení účinnosti na 100 %.

Dle experimentu Pollice et al. (2002), jež byl proveden bez limitace kyslíku v reaktoru, hodnotě pH 7,2 a při teplotě 32 °C, je možné dosáhnout nitritace s omezením nitratace na minimum, snížením doby zdržení kalu na 10 dní. Naopak při době zdržení 40 dní při shodných podmínkách testu docházelo k nitrataci a minimální akumulaci dusitanů. Tento princip potvrzuje experiment Švehly et al. (2010) v němž při laboratorní teplotě bez limitace kyslíku a době zdržení kalu 10 – 20 dní docházelo k úplné nitrifikaci na dusičnany. Při snížení doby zdržení při shodných podmínkách testu na 5 – 10 dní byla zaznamenána zvýšená koncentrace dusitanů v systému. Jako ideální uvádí dobu zdržení kalu zhruba 4 - 5 dní.

Dalším faktorem ovlivňujícím nitrifikaci je teplota. Dle experimentů Balmelleho et al. (1992) dochází při zvyšování teploty ke zvýšení aktivity nitratačních i nitritačních bakterií, ovšem při překročení teplot 20 – 25 °C je aktivita nitritačních bakterií vyšší než bakterií nitratačních. Na principu zvýšené teploty a nízké doby zdržení kalu je založen systém SHARON[®] (Single reactor system for High activity Ammonia Removal Over Nitrite), jež je provozován za teploty 35 °C (Hellings et al., 1998).

3.8.5. Akumulace dusitanů v SBR reaktoru při zpracování kalové vody

Pro SBR reaktor je typická tzv. duální inhibice, která se vyznačuje inhibičním působením FA a FNA. Na počátku cyklu, po doplnění kalové vody, působí inhibičně FA, který se v této fázi cyklu vyskytuje ve vysoké koncentraci. Důvodem vysoké koncentrace FA je nejen čerstvě doplněná kalová voda s vysokým obsahem N-amon, ale také hodnota pH, která je na počátku cyklu vyšší. Důvodem vyššího pH na počátku cyklu je vysoká hodnota pH nově přivedené kalové vody i odtok již vyčištěné kalové vody na konci cyklu, jelikož tato se vyznačuje nízkou hodnotou pH. Hodnota pH v zásadité oblasti umožňuje výskyt FA, jež působí inhibičně na nitrataci.

Na konci cyklu v SBR reaktoru, kdy je již N-amon z převážné části odstraněn, je dominantním inhibičním faktorem FNA. Výskyt této kyseliny v dostatečném množství (viz kap. 3.8.3.) je zajištěn poklesem hodnoty pH ze zásaditého na kyselé v průběhu reakce a vyšší koncentrací dusitanů, vzniklých nitritací. Tuto teorii potvrzuje práce Parka et Bae (2009), kteří zkoumali duální inhibici v SBR reaktoru. Takto kombinovanou inhibicí při teplotě 27 °C a bez regulace pH (pokles z 8,3 na 6,8) dosáhli akumulace dusitanů v poměru

$\text{NO}_2^- / (\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-)$ 95 % v průběhu celého cyklu, tedy i na konci cyklu, kdy se již nevyskytuje N-amon. Nitritace je rovněž ovlivněna duální inhibicí, ale v zanedbatelné míře. Z popisu duální inhibice je patrné, že by nemohla probíhat v kontinuálním systému s ideálním promícháváním. Důvodem je stálá koncentrace N-amon, dusitanů a stálá hodnota pH čištěné vody (Park et Bae, 2009).

4. Metodika

Obsahem metodické části je zejména popis laboratorních modelů na nitrifikaci kalové vody, které byly sledovány pro účely této diplomové práce. Dále je v metodické části uveden přehled použitých metod měření sledovaných parametrů kalové vody a výpočty charakteristik sledovaných nitrifikačních systémů.

4.1. Laboratorní modely

Pro účely této diplomové práce byly sledovány dva laboratorní modely v laboratoři katedry agroenvironmentální chemie a výživy rostlin FAPPZ ČZU. Model s označením M1, provozovaný v systému SBR, byl sledován po dobu 733 dní. Pro možnost srovnání výsledků ze sledování modelu M1 byl sledován model s označením M2, jenž byl provozován v kontinuálním režimu. Tento model byl sledován po dobu 192 dní. Model M2 sloužil zejména jako srovnávací model. Z tohoto důvodu byla jednotlivá měření u modelu M2 prováděna v delších časových intervalech než v případě modelu M1 a nebyla sledována fáze zapracování modelu.

4.1.1. Model provozovaný v režimu SBR (M1)

Nitrifikační model provozovaný v semikontinuálním režimu byl založen naplněním reaktoru s pracovním objemem 750 ml (válec z plexiskla) kalovou vodou pocházející z Ústřední čistírny odpadních vod Praha (ÚČOV Praha). Tato kalová voda sloužila jako jediný zdroj biomasy zajišťující proces nitrifikace. Průtok reaktorem byl udržován na průměrné hodnotě 420 ml/den. Koncentrace kyslíku v průběhu aerace byla udržována na hodnotách vyšších než 2 mg/l. Doba zdržení kalu nebyla limitována. Hodnota pH v reaktoru nebyla regulována a provozní teplota se pohybovala v rozmezí 21 – 26 °C. Hydraulická doba zdržení dosahovala průměrné hodnoty 1,88 dne.

Prostřednictvím systému hadiček napojených na peristaltické čerpadlo byla do spodní části reaktoru přiváděna kalová voda. Druhé peristaltické čerpadlo zajišťovalo odtok vyčištěné vody z horní části reaktoru. Aerace reaktoru byla zajištěna vzduchovacím motorkem napojeným na hadičku vstupní kalové vody. Činnost vzduchovacího motorku a peristaltických čerpadel byla zajištěna automatickými spínači. Do reaktoru byla umístěna automatická pH sonda, díky níž mohly být zaznamenány změny hodnot pH v reaktoru

v průběhu celého jednoho dne provozu. Tato sonda byla napojena na záznamové zařízení – notebook. Reaktor pracoval ve čtyřech šestihodinových cyklech za den, přičemž každý cyklus se skládal z odtoku vyčištěné vody (5 minut), přítoku kalové vody (5 minut), aerace (5 hodin a 20 minut) a sedimentace (20 minut). Mezi fázemi odtok – přítok a přítok – aerace byla pětiminutová pauza. Posloupnost a délka trvání fází jednoho cyklu v modelu M1 jsou naznačeny na následujícím schématu (Obr. 6).

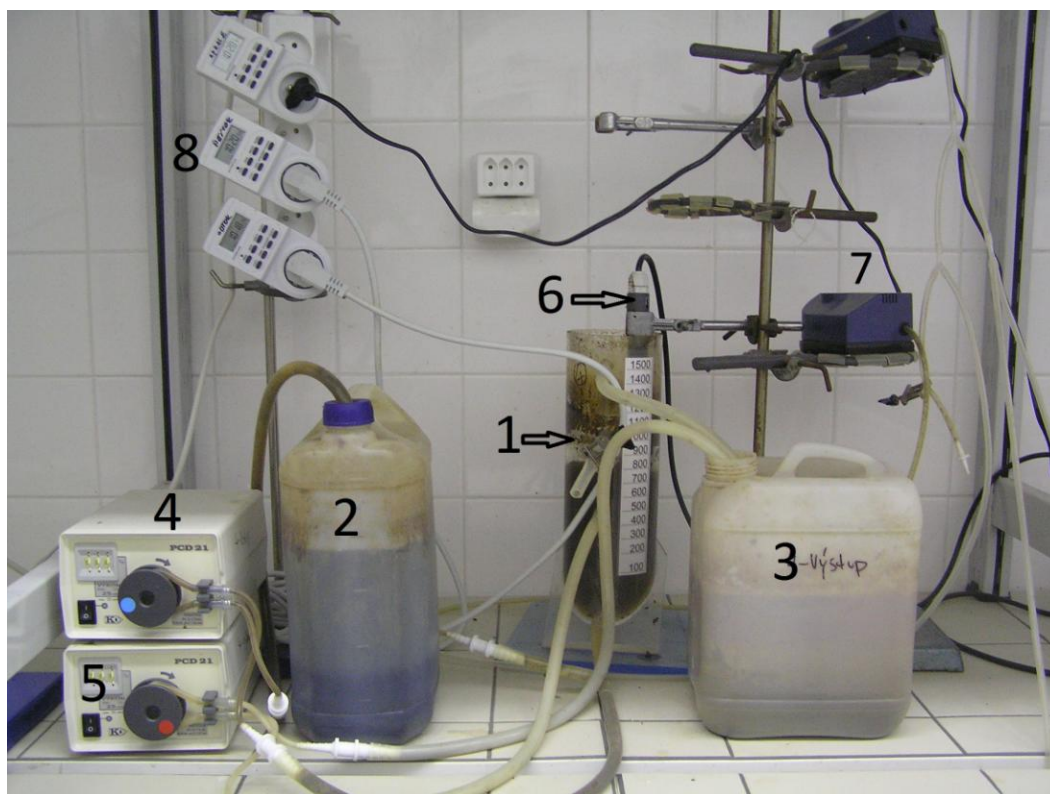
Obr. 6 Fáze systému SBR

O	P	V	P	Aerace	Sedimentace
---	---	---	---	--------	-------------

O – odtok kalové vody, V – vstup kalové vody, P – pauza

Sestavení modelu M1 je patrné z následující fotografie (Obr. 7).

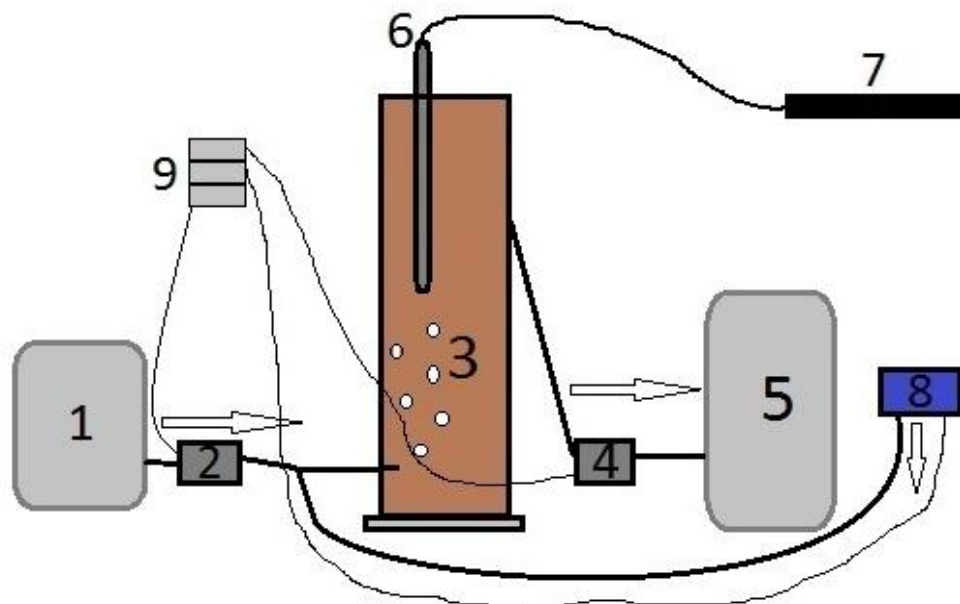
Obr. 7 Popis reaktoru provozovaného v režimu SBR (M1)



1) nitrifikační reaktor, 2) vstupní kalová voda, 3) výstupní kalová voda, 4) peristaltické čerpadlo vstupní kalové vody, 5) peristaltické čerpadlo výstupní kalové vody, 6) pH sonda, 7) vzduchovací motorek, 8) automatické spínače vzduchovacího motorku a peristaltických čerpadel

Na následujícím schematickém zobrazení (Obr. 8) jsou zachyceny důležité komponenty pro provoz modelu M1.

Obr. 8 Schéma reaktoru M1



- 1) nádoba na vstupní kalovou vodu, 2) peristaltické čerpadlo vstupní kalové vody, 3) nitrifikační reaktor, 4) peristaltické čerpadlo výstupní kalové vody, 5) nádoba na výstupní kalovou vodu, 6) pH sonda, 7) notebook, 8) vzduchovací motorek 9) automatické spínače vzduchovacího motorku a peristaltických čerpadel

4.1.2. Model provozovaný v kontinuálním režimu (M2)

Model M2 byl založen naplněním reaktoru o pracovním objemu 1,5 l kalovou vodou z ÚČOV Praha. Kalová voda byla jediným zdrojem biomasy zajišťující nitrifikaci. Kontinuální systém byl založen na principu směšovací aktivace jak byla popsána v kapitole 3.7.4. Model M2 se od modelu M1 lišil zejména doplněním o dosazovací nádrž s recirkulací aktivovaného kalu a absencí nádoby na výstupní kalovou vodu, z důvodu přímého odtoku přebytečné kalové vody z dosazovací nádrže do kanalizace. Průtok reaktorem byl udržován na průměrné hodnotě 342 ml/den a koncentrace kyslíku byla udržována nad 2 mg/l. Doba zdržení kalu nebyla limitována. Provozní teplota reaktoru byla v rozmezí 23 – 25 °C, hydraulická doba zdržení dosahovala průměrné hodnoty 4,4 dní.

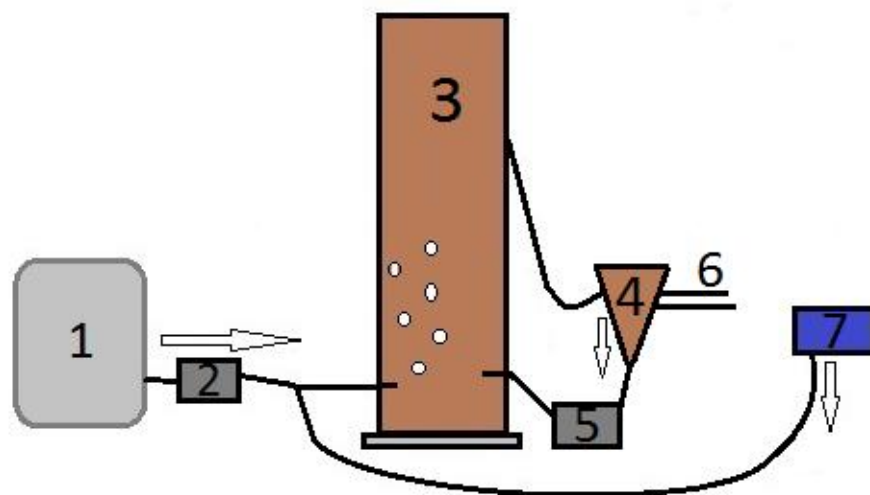
Model M2 je zobrazen na následující fotografii (Obr. 9). Zapojení jednotlivých komponent modelu M2 zobrazuje obr. č. 10.

Obr. 9 Popis reaktoru v kontinuálním režimu (M2)



1) reaktor, 2) vstupní kalová voda, 3) dosazovací nádrž, 4) peristaltické čerpadlo vstupní kalové vody, 5) peristaltické čerpadlo recirkulace kalu, 6) vzduchovací motorek

Obr. 10 Schéma reaktoru M2



1) nádoba na vstupní kalovou vodu, 2) peristaltické čerpadlo vstupní kalové vody, 3) nitrifikační reaktor, 4) dosazovací nádrž, 5) peristaltické čerpadlo recirkulace kalu, 6) odtok přebytečné kalové vody, 7) vzduchovací motorek

4.2. Stanovení sloučenin dusíku

Pro potřeby stanovení koncentrace N-amon, N-NO_2^- a N-NO_3^- bylo nutné vzorky kalové vody nejprve odstředit. K tomuto účelu byla využita odstředivka Hettlich-Rotina 420, kde se vzorky odstřeďovaly po dobu 12 min při 9 500 ot./min. Odstředěním došlo k oddělení nerozpuštěného podílu ve vzorku, který již nebyl součástí další analýzy.

Ve vstupní kalové vodě byla stanovována koncentrace N-amon, koncentrace ostatních forem anorganického dusíku (N-NO_2^- , N-NO_3^-) byla považována za nulovou. Tato kalová voda byla odebírána shodně u modelu M1 a M2 z barelů na vstupní kalovou vodu, z níž byla prostřednictvím peristaltického čerpadla přiváděna do reaktorů. Ve výstupní kalové vodě byla stanovována koncentrace N-amon, NO_2^- a N-NO_3^- . Výstupní kalová voda byla v případě modelu M2 odebírána kdykoli v průběhu činnosti reaktoru z dosazovací nádrže. V případě modelu M1 byla do předem připravené kádinky zavedena hadička odtoku z reaktoru a po fázi odtoku byla tato voda v kádince využita pro potřebná stanovení. Koncentrace sloučenin dusíku byly stanovovány u modelu M1 zhruba jednou za dva týdny, v případě modelu M2 byly měřeny čtyřikrát v průběhu provozu modelu s intervalem zhruba jeden měsíc.

4.2.1. Stanovení N-amon

Koncentrace amoniakálního dusíku byla měřena jak ve vstupní kalové vodě, tak ve výstupní kalové vodě po průchodu reaktorem, tedy na konci čištění. Z porovnání koncentrací na vstupu a výstupu bylo možné určit účinnost odstranění N-amon z kalové vody.

Odstředěné vzorky kalové vody byly naředěny v několika krocích pro dosažení koncentrací, které již mohly být stanoveny na spektrofotometru HACH DR/4000 při vlnové délce $\lambda = 655$ nm. Přístroj umožňuje měření v rozsahu 0,1 - 1,5 mg/l N-amon. V případě odstředěné kalové vody na vstupu bylo cílovým ředěním 1:2000 – 1:5000. Pro výstupní kalovou vodu bylo nutné ředění 1:1000. Před samotným měřením bylo z baňky o objemu 50 ml s naředěnou odstředěnou kalovou vodou odebráno 10 ml vzorku. Poté byla přidána potřebná činidla dle metody, kterou uvádí Horáková et al. (2003) (4 ml vybarvovacího činidla a 4 ml roztoku dichloristokyanatanu sodného). Po doplnění baňky demineralizovanou vodou byl obsah protřepán a ponechán alespoň jednu hodinu v klidu, aby mohlo dojít k vybarvení vzorku. Finální barva se lišila intenzitou dle koncentrace N-amon ve vzorku a přecházela od žlutozelené po tmavě zelenou. Absorbance byla měřena v kyvetách optické dráhy 1 cm. Jako nulový vzorek před měřením byla využita demineralizovaná voda.

4.2.2. Stanovení N-NO₂⁻

Pro měření koncentrace dusitanů byl opět využit spektrofotometr HACH DR/4000 s využitím absorpance při vlnové délce $\lambda = 540$ nm. Rozsah možného stanovení přístrojem byl 0,025 – 0,15 mg/l, z tohoto důvodu bylo nutné ředění demineralizovanou vodou na poměr 1:10 000. Před samotným měření bylo nutné odebrat 10 ml vzorku z baňky o objemu 50 ml, která obsahovala naředěný vzorek. Poté, dle metody uvedené Horákovou et al. (2003), bylo dodáno vybarvovací činidlo, tedy směs kyseliny sulfanilové a N-(1-naftyl)ethylendiamin dihydrochloridu v množství 1 ml. Baňka byla posléze doplněna demineralizovanou vodou. Na vybarvení vzorku bylo třeba nejméně 20 minut. Zabarvení záviselo na koncentraci dusitanů, škála byla od světle po tmavě růžovou. Jako nulový vzorek sloužila demineralizovaná voda.

4.2.3. Stanovení N-NO₃⁻

Pro stanovení koncentrace dusičnanů byl využit spektrofotometr HACH DR/4000 s rozsahem stanovení 0 - 35 mg/l. Maximální potřebné ředění bylo 1:100. Stanovení probíhalo při $\lambda = 410$ nm v kulaté vialce o průměru 16 mm. Využívaná metoda stanovení byla prováděna dle návodu firmy HACH (program 25/11). K 10 ml naředěného vzorku bylo přidáno 0,4 g močoviny pro zamezení zkreslení výsledné koncentrace vlivem vysoké koncentrace dusitanů. Po úplném rozpuštění močoviny byl odebrán 1 ml tohoto vzorku do zkumavky s reakčním roztokem od firmy HACH. Po promíchání byl tento roztok použit jako nulový vzorek a po vyjmutí z přístroje bylo k roztoku přidáno druhé reakční činidlo od firmy HACH ve formě prášku. Po promíchání byl roztok ponechán pět minut v klidu a následně změřen na spektrofotometru. Barva roztoku byla zpravidla čirá až žlutá v závislosti na koncentraci dusičnanů.

4.3. Stanovení pH

Hodnota pH byla měřena prostřednictvím přenosného pH-metru WTW pH 340i. Po vyjmutí z ochranného obalu s roztokem KCl byla elektroda pH-metru vložena do reaktoru a po ustálení hodnoty na displeji (zhruba 1 minuta) byla tato hodnota pH zaznamenána. U SBR systému byla měřena hodnota pH na konci cyklu, tedy zhruba 5 minut před koncem aerace a po začátku aerace následujícího cyklu, tedy zhruba 10 minut po spuštění aerace. Hodnota pH v kontinuálním systému byla měřena rovněž jednou týdně, a to kdykoli

v průběhu čištění. Frekvence měření hodnoty pH u modelu M1 byla přibližně jednou za dva týdny, u modelu M2 zhruba jednou za měsíc.

Pro měření hodnot pH byla rovněž využita pH-sonda firmy GRYF HB, spol. s r.o., která byla dlouhodobě umístěna v reaktoru M1. Díky tomu bylo možné zaznamenat výkyvy hodnot pH během dne.

4.4. Stanovení O₂ a teploty

Koncentrace kyslíku v reaktoru byla měřena prostřednictvím přenosného oximetru WTW oxi 340i. Po vyjmutí kyslíkové sondy oximetru z ochranného pouzdra byla sonda vložena do reaktoru a po ustálení hodnoty (nejméně 1 minuta) byla tato hodnota zaznamenána. Hodnota teploty byla odečtena rovněž na displeji oximetru. V kontinuálním systému byla měřena koncentrace kyslíku kdykoli v průběhu činnosti reaktoru. V případě SBR systému byla koncentrace kyslíku měřena před koncem aerace (5 minut před koncem) a po začátku aerace (10 minut po spuštění). Frekvence měření koncentrace kyslíku u modelu M1 byla přibližně jednou za dva týdny, u modelu M2 zhruba jednou za měsíc.

4.5. Stanovení CHSK_{od}

Hodnota chemické spotřeby kyslíku byla stanovována v odstředěném vzorku (CHSK_{od}) vstupní kalové vody i výstupní kalové vody modelů M1 a M2. Postupy odebrání a odstředění vzorků se shodovaly s postupem uvedeným u stanovení sloučenin dusíku. Hodnota CHSK_{od} byla stanovována zhruba jednou za měsíc pro model M1 a celkem dvakrát v průběhu provozu modelu M2.

Metoda stanovení byla převzata od Horákové et al. (2003), samotné měření bylo provedeno na spektrofotometru HACH DR/4000 měřením absorbance při vlnové délce $\lambda = 600$ nm. Rozsah stanovení byl 50 – 800 mg/l. Ředění vzorku se pohybovalo od 1:5 do 1:20. Zředěný vzorek byl odpipetován v množství 2,5 ml do vialky a bylo přidáno 1,5 ml oxidačního roztoku (vodný roztok K₂Cr₂O₇, HgSO₄ a H₂SO₄) a 3,5 ml katalyzačního roztoku (směs H₂SO₄ a Ag₂SO₄). Následně byla tato směs promíchána a umístěna do mineralizačního boxu na dobu 120 minut při teplotě 150 °C. Po vyjmutí z mineralizačního boxu byl vzorek ochlazen ve vodní lázni a proměřen na spektrofotometru. Jako nulový vzorek byla využita demineralizovaná voda. Výsledná barva vzorku se pohybovala v závislosti na hodnotě

CHSK_{od} od oranžové po zelenou. Z důvodu zkreslení výsledné hodnoty CHSK_{od} způsobené oxidací dusitanů v průběhu mineralizace byla naměřená hodnota na spektrofotometru (CHSK_s) snížena dle následující rovnice:

$$\text{CHSK}_{\text{od}} \text{ (mg/l)} = \text{CHSK}_{\text{s}} - [1,1422 \times \text{N-NO}_2^- \text{ (mg/l)}] \quad (1)$$

4.6. Stanovení sušiny

U modelu M1 byl odebírán vzorek z reaktoru v průběhu aerační fáze cyklu. V případě modelu M2 byl odebírán vzorek z reaktoru kdykoli v průběhu činnosti reaktoru. Stanovení obsahu sušiny bylo prováděno zhruba jednou za měsíc pro oba modely.

Do dvou předem zvážených hliníkových misek bylo umístěno 10 ml homogenizovaného vzorku a 10 ml vzorku odstředěného. Tyto vzorky byly posléze odpařeny na vodní lázni do sucha. Poté byly misky umístěny do sušárny na dobu 2 hodin při 105 °C. Z rozdílu misky s vysušeným homogenizovaným vzorkem a samotné misky byl získán obsah veškerých látek (VL). Z rozdílu misky s vysušeným odstředěným vzorkem a prázdné misky byl získán obsah látek rozpuštěných (RL). Z rozdílu VL a RL byl získán obsah látek nerozpuštěných (NL). Pro stanovení organických látek byly misky s vysušenými vzorky umístěny do muflové pece na dobu 1 hodiny při 550 °C. Odečtením hmotnosti misky s homogenizovaným vzorkem po vysušení a misky po žihání byl stanoven obsah organických látek (VL_{org}). Odečtením hmotnosti misky s odstředěným vzorkem po vysušení a po žihání byl stanoven obsah rozpuštěných organických látek (RL_{org}). Rozdílem VL_{org} a RL_{org} byl získán obsah nerozpuštěných látek organických (NL_{org}). Pro zjištění obsahu rozpuštěných anorganických solí (RAS) byla odečtena hmotnost prázdné misky od hmotnosti misky s odstředěným vzorkem po žihání (Horáková et al., 2003).

4.7. Výpočty základních charakteristik systému

Koncentrace nedisociovaného amoniaku (FA)

Koncentrace FA je funkcí koncentrace N-amon (mg/l), hodnoty pH a teploty (T, °C):
$$\text{FA (mg/l)} = 17/14 \cdot [(\text{N-amon} \cdot 10^{\text{pH}}) / (\exp(6334 / (273 + T)) + 10^{\text{pH}})] \quad (2)$$

(Anthonisen et al., 1976; Park et Bae, 2009).

Koncentrace kyseliny dusité (FNA)

Koncentrace FNA závisí na koncentraci N-NO_2^- (mg/l), hodnotě pH a teplotě (T, °C):
$$\text{FNA (mg/l)} = 47/14 \cdot \{ \text{N-NO}_2^- / [(\exp(-2300 / (273 + T)) \cdot 10^{\text{pH}}) + 1] \}$$
 (3)
(Anthonisen et al., 1976; Park et Bae, 2009).

Objemové zatížení N-amon

Objemové zatížení N-amon (B_V N-amon) bylo vypočítáno jako funkce průtoku kalové vody (Q, ml/den), koncentrace N-amon ve vstupní kalové vodě ($\text{N-amon}_{\text{vs}}$, mg/l) a objemu reaktoru (V, ml):

$$B_V \text{ N-amon [mg/(l·den)]} = Q \cdot \text{N-amon}_{\text{vs}} / V$$
 (4)

Objemová rychlost odstranění N-amon

Pro výpočet rychlosti odstranění N-amon (r_V N-amon) z kalové vody byla použita rovnice z předchozího parametru rozšířená o koncentraci N-amon (mg/l) ve výstupní kalové vodě ($\text{N-amon}_{\text{vys}}$):

$$r_V \text{ N-amon [mg/(l·den)]} = Q \cdot (\text{N-amon}_{\text{vs}} - \text{N-amon}_{\text{vys}}) / V$$
 (5)

Účinnost odstranění N-amon

Účinnost odstranění amoniakálního dusíku (E N-amon) kalové vody byla vypočítána podle vzorce:

$$E \text{ N-amon (\%)} = (\text{N-amon}_{\text{vs}} - \text{N-amon}_{\text{vys}}) / \text{N-amon}_{\text{vs}} \cdot 100$$
 (6)

Hydraulická doba zdržení

Hydraulická doba zdržení kalové vody (Θ) byla vypočítána jako podíl objemu reaktoru (V, ml) a průtoku kalové vody (Q, ml/den):

$$\Theta \text{ (dny)} = V / Q$$
 (7)

Účinnost odstranění organického znečištění

Účinnost odstranění organických látek ($E \text{ CHSK}_{\text{od}}$) byla vypočítána pomocí vstupních ($\text{CHSK}_{\text{od-vs}}$, mg/l) a výstupních ($\text{CHSK}_{\text{od-vys}}$, mg/l) koncentrací CHSK_{od} :

$$E \text{ CHSK}_{\text{od}} (\%) = (\text{CHSK}_{\text{od-vs}} - \text{CHSK}_{\text{od-vys}}) / \text{CHSK}_{\text{od-vs}} \cdot 100$$
 (8)

5. Výsledky

5.1. Vlastnosti vstupní kalové vody modelu M1 a M2

Průměrné hodnoty a rozsahy hodnot hlavních parametrů kalové vody za období provozování laboratorních modelů jsou uvedeny v následujících tabulkách (Tab. 2 a Tab. 3).

Tab. 2 Hlavní parametry vstupní kalové vody modelu M1

	Průměr	Minimum	Maximum
pH	8,29	7,80	8,80
N-amon (mg/l)	1 349,92	897,00	1 653,00

Tab. 3 Hlavní parametry vstupní kalové vody modelu M2

	Průměr	Minimum	Maximum
pH	8,19	7,90	8,27
N-amon (mg/l)	1 164,77	856,68	1 384,10

Průměrné hodnoty dalších sledovaných parametrů vstupní kalové vody modelu M1 a M2 jsou uvedeny v příloze (Příloha 2).

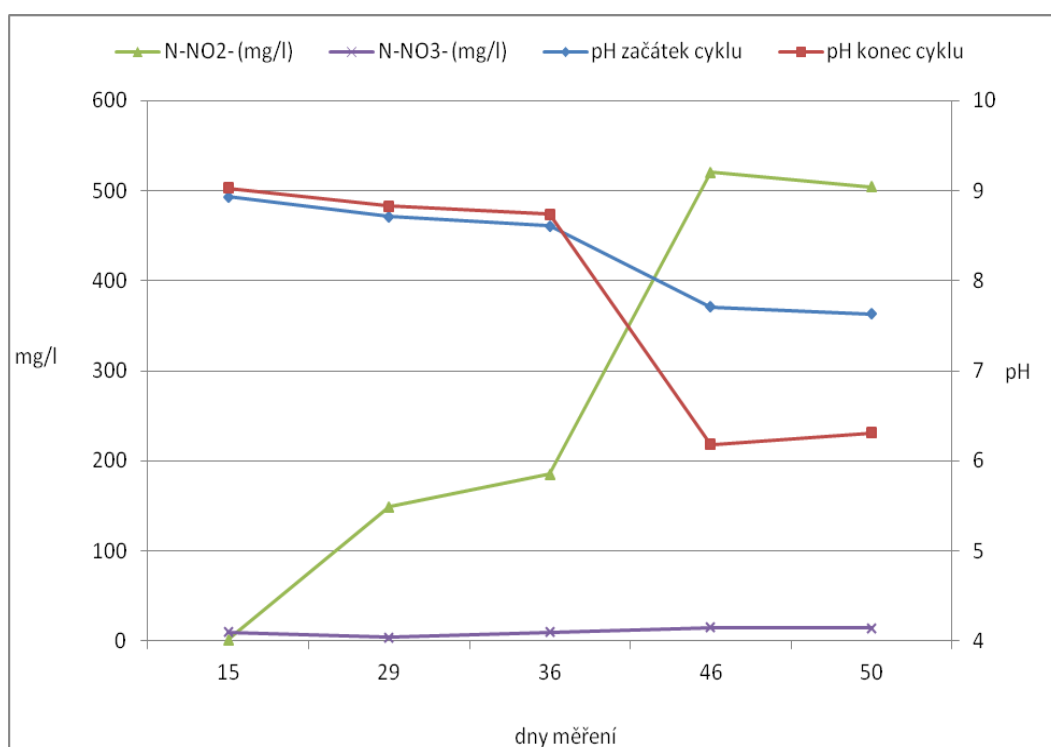
5.1. Výsledky sledování modelu M1

V této kapitole jsou uvedeny výsledky měření provozu laboratorního modelu v režimu SBR s označením M1. Naměřená data jsou rozdělena na fázi zapracování a fázi stabilního provozu. Pro určení počátku stabilního provozu sloužily zejména hodnoty pH, jelikož pokles hodnot pH charakterizoval zvýšení míry nitrifikace v systému. Prvním měřením ve stabilním provozu byl 46. den provozu. Fáze zapracování je popsána v kapitole 5.1.1., do dalších kapitol již naměřené hodnoty z této fáze nebudou zahrnuty.

V několika dnech měření nebyly určité sledované parametry zaznamenány, zejména z důvodu nevhodně zvoleného ředění vzorku, či chybou stanovení. Tato chybná data jsou v grafech patrná vynecháním dané hodnoty.

5.1.1. Zapracování modelu

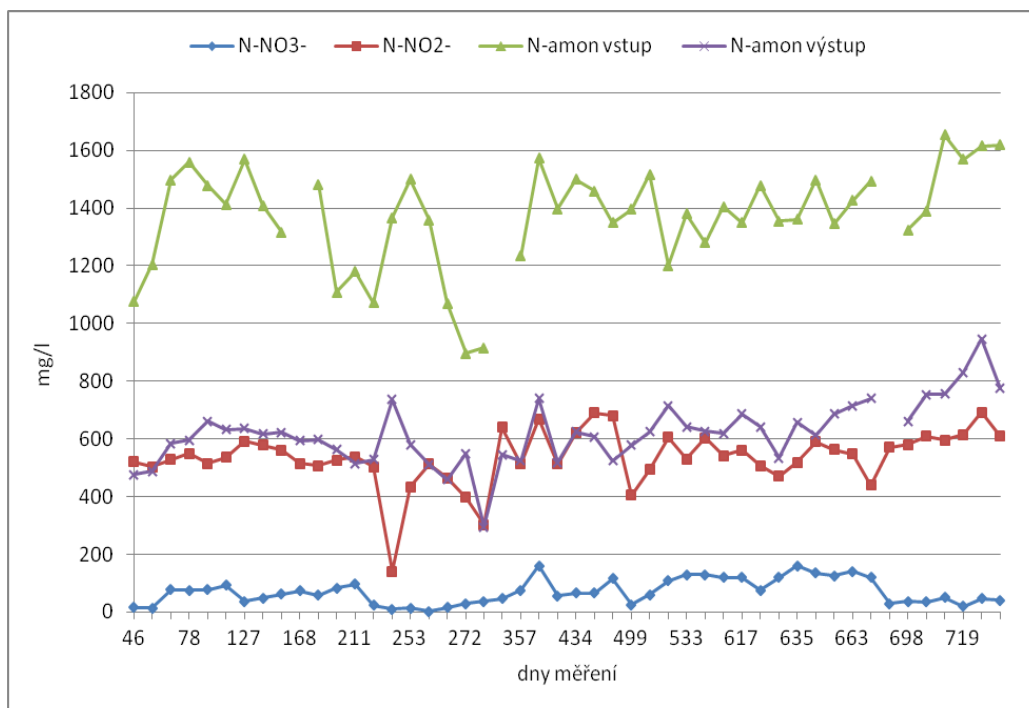
Jak je patrné z následujícího grafu (Obr. 11), v době zapracování modelu M1 docházelo k postupnému snižování hodnoty pH a zvyšování koncentrace N-NO_2^- . Výrazné snížení hodnoty pH, nejen na konci cyklu, ale rovněž na počátku cyklu a také výrazné zvýšení koncentrace N-NO_2^- bylo zaznamenáno ve 46. dni provozu modelu. Po zbytek provozu modelu již byly tyto hodnoty relativně konstantní, až na výjimky, které budou popsány v kapitolách 5.1.2 a 5.1.4. Koncentrace N-NO_3^- se v průběhu zapracování prakticky nezměnila (15. den – 10 mg/l, 50. den -14 mg/l).



Obr. 11 Fáze zapracování modelu M1

5.1.2. Koncentrace N-NO_2^- , N-NO_3^- a N-amon

Výstupní koncentrace N-NO_2^- se od zapracování modelu až po ukončení provozu modelu M1 pohybovaly na několikanásobně (3 – 256krát) vyšších hodnotách než výstupní koncentrace dusičnanového dusíku (viz Obr. 12 a Tab. 4). Mírné výkyvy v koncentracích N-NO_2^- a výstupní N-amon byly do značné míry závislé na vstupní koncentraci N-amon, která se v průběhu provozu modelu podstatně lišila (897 – 1653 mg/l) (viz Obr. 12).



Obr. 12 Výstupní koncentrace N-NO_2^- , N-NO_3^- a koncentrace N-amon modelu M1

Průměrné, minimální a maximální naměřené hodnoty koncentrací N-NO_2^- , N-NO_3^- , N-amon a podíl N-NO_2^- na sumě oxidovaných forem ve výstupní kalové vodě jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 4).

Tab. 4 Výstupní koncentrace N-NO_2^- , N-NO_3^- a N-amon modelu M1

	N-NO_2^- (mg/l)	N-NO_3^- (mg/l)	$\text{N-NO}_2^- / (\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-)$ (%)	N-amon (mg/l)
Průměr	535,35	69,65	88,99	619,67
Minimum	141,00	2,00	76,40	294,00
Maximum	692,00	160,00	99,61	946,50

V průběhu provozování modelu bylo několikrát zaznamenáno významné snížení koncentrace N-NO_2^- při současném zvýšení výstupní koncentrace N-amon (238., 449., 677. den provozu). Nejvýraznější pokles koncentrace N-NO_2^- (na hodnotu 141 mg/l) nastal ve 238. dni provozu (viz Obr. 12). Ve všech zmíněných dnech byla zaznamenána výrazná změna hodnoty pH a vypočteny (vzorec (2) a (3) v kapitole 4.7) zvýšené hodnoty jedné z inhibičních látek (viz Obr. 14 a Tab. 6 v kap. 5.1.4 a 5.1.5). Ve dvou z těchto případů (238. a 677. den provozu) byly po dobu zhruba jednoho měsíce zaznamenány snížené koncentrace

N-NO₃⁻ (viz Obr. 12). Samotný počátek snížení koncentrace N-NO₃⁻ však nebyl spojen se shodným dnem jako snížení koncentrace N-NO₂⁻. Důvodem výskytu výše popsaných změn koncentrací sledovaných látek a hodnot pH byly zřejmě technické závady na systému, které budou diskutovány v kapitole 6.3.

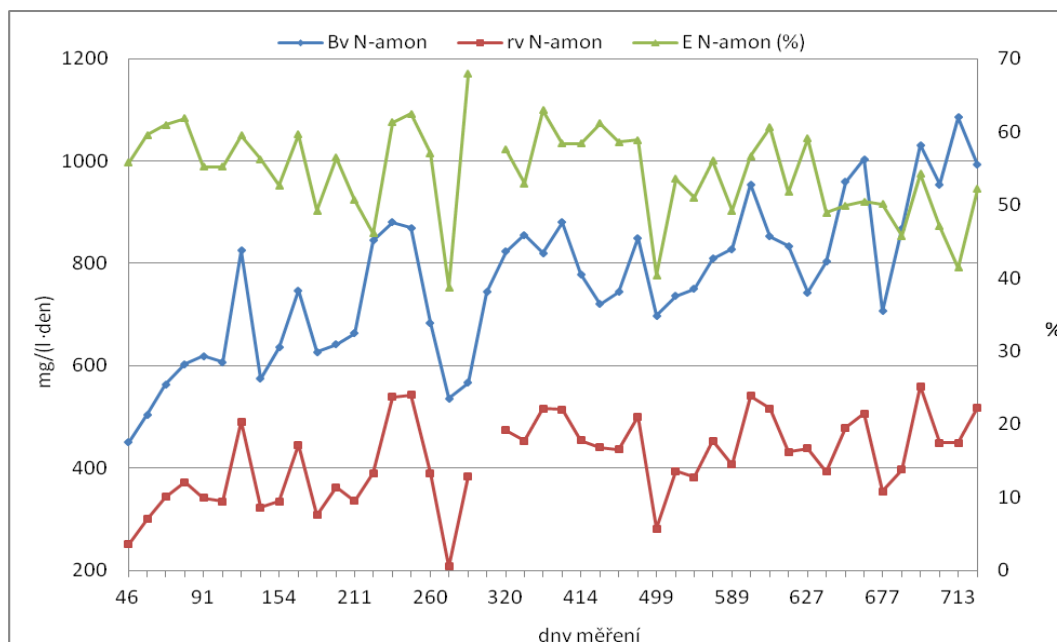
Veškeré koncentrace N-NO₂⁻, N-NO₃⁻ a N-amon jsou uvedeny v příloze č. 1.

5.1.3. N-amon – objemové zatížení, objemová rychlost odstranění a účinnost odstranění

Následující parametry byly vypočteny dle vzorců (4), (5) a (6) uvedených v kapitole 4.7. Účinnost odstranění N-amon se pohybovala v rozmezí 38,7 - 67,9 % s průměrnou hodnotou 54,5 %, objemové zatížení bylo průměrně 750,6 mg/(l·den) s rozmezím 450,5 - 1085,3 mg/(l·den) a rychlost odstranění N-amon se pohybovala průměrně kolem hodnoty 416,4 mg/(l·den) s rozmezím 207,3 - 559,7 mg/(l·den).

I při nejvyšších hodnotách objemového zatížení N-amon, tedy 1085,3 mg/(l·den), bylo dosaženo účinnosti odstranění N-amon 41,4 mg/(l·den).

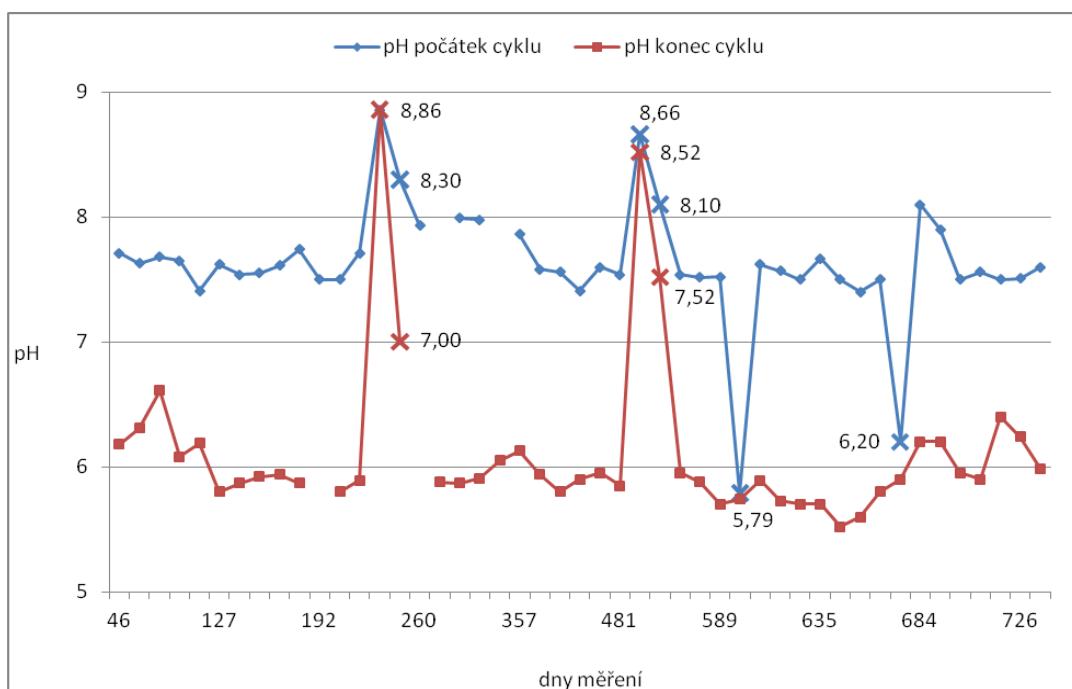
Vývoj těchto parametrů v průběhu provozu modelu M1 je znázorněn na následujícím grafu (Obr. 13).



Obr. 13 N-amon – objemové zatížení, objemová rychlost odstranění a účinnost odstranění

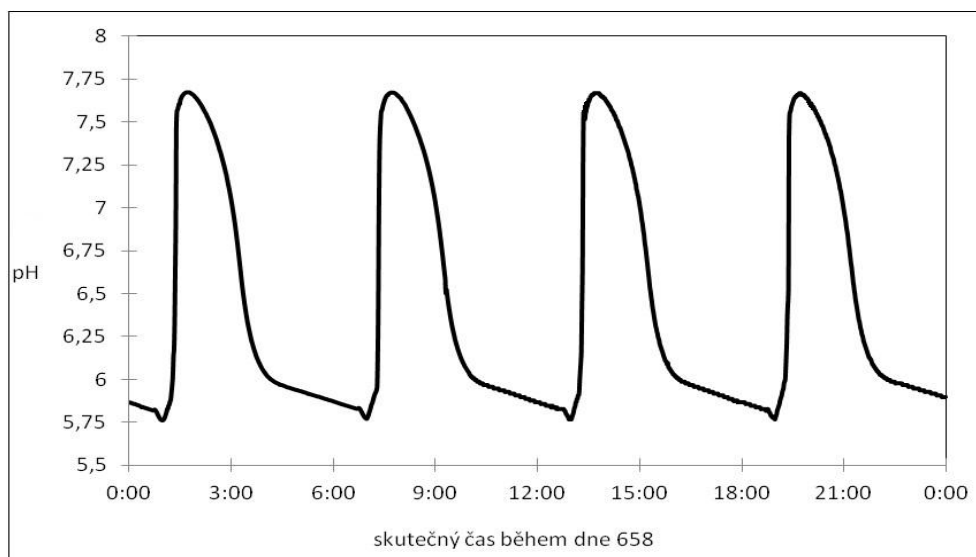
5.1.4. Hodnoty pH

Hodnoty pH na počátku cyklu se pohybovaly převážně v zásadité oblasti, v rozmezí hodnot 7,4 – 8,1. Na konci cyklu se hodnoty pH pohybovaly převážně v kyselé oblasti, v rozmezí 5,5 – 6,6. V průběhu provozu reaktoru byly také naměřeny hodnoty, které se výrazně odchylovaly od výše uvedených rozmezí. Tyto hodnoty jsou na následujícím grafu (Obr. 14) označeny příslušnou hodnotou pH. Důvodem výskytu těchto hodnot, jak již bylo zmíněno v kap. 5.1.2., byly zřejmě technické závady na systému, které budou komentovány v kapitole 6.3.



Obr. 14 Hodnoty pH na počátku a na konci cyklu v reaktoru modelu M1

Na následujícím grafu získaném ze záznamového zařízení dlouhodobě umístěné pH sondy (viz kap. 4.1.1.) jsou uvedeny změny hodnot pH měřených za období jednoho dne. Dle zaznamenaného času bylo možné určit, že nejvyšší hodnoty pH se vyskytovaly na počátku cyklu a nejnižší hodnoty odpovídaly konci cyklu.



Obr. 15 Změny hodnot pH během jednoho dne v reaktoru modelu M1

Kopletní hodnoty pH na počátku a na konci cyklu zaznamenané v průběhu provozu modelu M1 jsou uvedeny v příloze č. 1.

5.1.5. Koncentrace inhibičních látek

V následující tabulce (Tab. 5) jsou uvedeny hodnoty FA a FNA na počátku a na konci cyklu při stabilním provozu modelu M1. Tyto hodnoty byly vypočteny dle vzorců (2) a (3) uvedených v kapitole 4.7. Koncentrace, které byly naměřeny v době technických závad na systému a výrazně se odchyly od průměrných hodnot nejsou do hodnot v tabulce č. 5 započítány. Jejich zahrnutí by výrazně zkreslilo hodnoty, které mají charakterizovat stabilní provoz systému. Tyto extrémní hodnoty jsou uvedeny v samostatné tabulce (Tab. 6). Důvody výskytu extrémních hodnot a jejich vliv na provoz systému budou komentovány v kapitole 6.3.

Tab. 5 Koncentrace FA a FNA na počátku a na konci cyklu v reaktoru modelu M1

	FA (mg/l)		FNA (mg/l)	
	Počátek cyklu	Konec cyklu	Počátek cyklu	Konec cyklu
Průměr	18,24	0,38	0,096	5,52
Minimum	10,85	0,13	0,021	1,07
Maximum	36,35	1,33	0,160	13,98

Z tabulky (Tab. 5) vyplývá, že koncentrace FA dosahovaly významně vyšších hodnot na počátku cyklu. V případě koncentrací FNA byly zaznamenány významně vyšší hodnoty na konci cyklu.

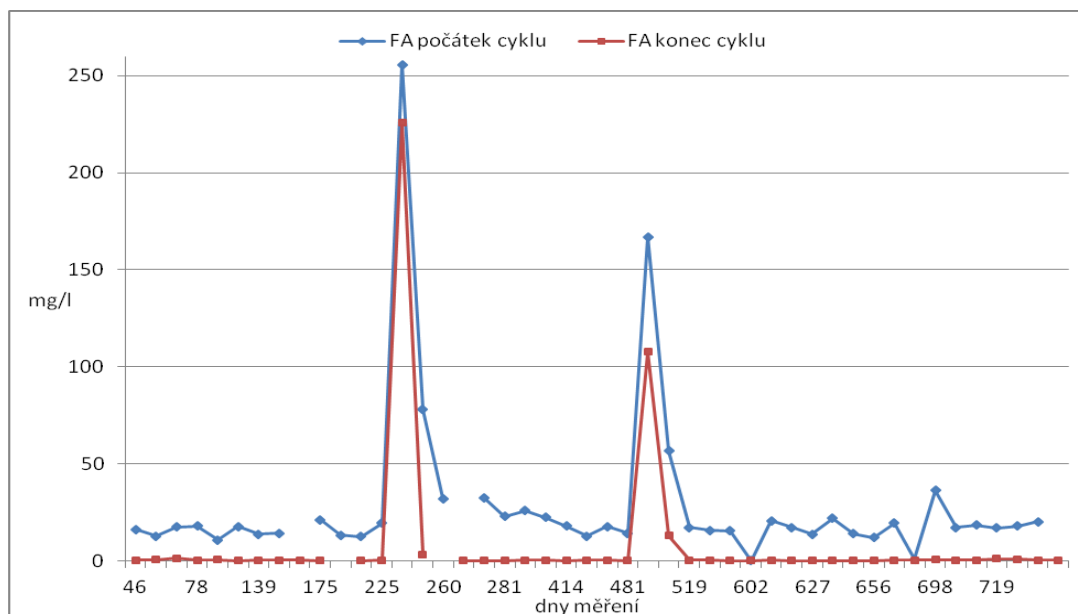
Tab. 6 Extrémní hodnoty koncentrací FA a FNA v reaktoru modelu M1 ⁵

Den měření	FA (mg/l)		FNA (mg/l)	
	Počátek cyklu	Konec cyklu	Počátek cyklu	Konec cyklu
238	255,63	225,74	0,001	0,002
253	78,05	3,47	0,015	0,349
499	163,76	107,63	0,006	0,009
505	56,66	13,01	–	0,117
602	0,26	–	6,18	–
677	0,86	–	1,82	–

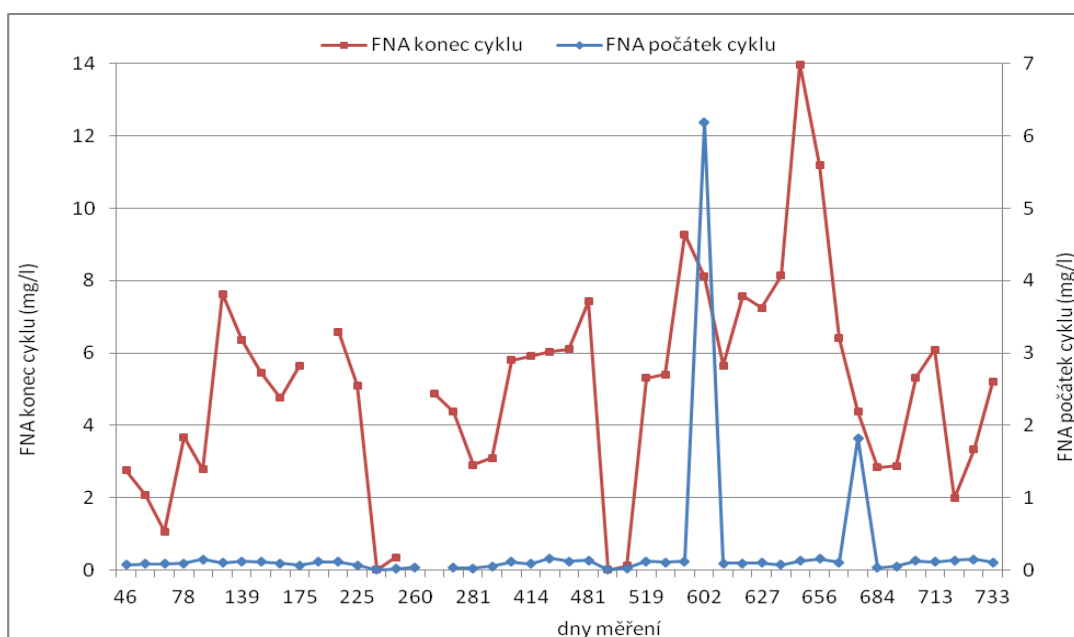
Z tabulky č. 6 vyplývá, že ve dnech, v nichž byly zaznamenány výrazně zvýšené koncentrace FA, došlo ke snížení koncentrací FNA oproti průměrným hodnotám, zejména na konci cyklu. Naopak ve dnech s výskytem zvýšených koncentrací FNA došlo k výraznému snížení koncentrací FA.

Koncentrace FA a FNA na počátku a na konci cyklu včetně extrémně zvýšených i snížených koncentrací jsou zobrazeny na následujících grafech (Obr. 16 a Obr. 17).

⁵ Místa v tabulce bez uvedených hodnot značí, že technická závada nezpůsobila odchýlení dané hodnoty od průměrných koncentrací v systému.



Obr. 16 Koncentrace FA v reaktoru modelu M1



Obr. 17 Koncentrace FNA v reaktoru modelu M1

Kompletní hodnoty FA a FNA zaznamenané v průběhu provozu modelu M1 jsou uvedeny v příloze č. 1.

5.1.6. Základní charakteristiky aktivovaného kalu

V následující tabulce (Tab. 7) jsou uvedeny průměrné koncentrace hlavních sledovaných charakteristik aktivovaného kalu v reaktoru modelu M1.

Tab. 7 Základní charakteristiky aktivovaného kalu v reaktoru modelu M1

VL (g/l)	NL (g/l)	VL _{org} (g/l)	NL _{org} (g/l)
4,21	2,17	2,91	1,84

5.1.7. Účinnost odstranění organického znečištění

V následující tabulce (Tab. 8) jsou uvedeny průměrné hodnoty a rozsahy koncentrací CHSK_{od} ve vstupní a výstupní kalové vodě modelu M1 a dále jsou uvedeny průměrné hodnoty a rozsahy účinnosti odstranění organického znečištění (viz vzorec (8) v kap. 4.7.) v modelu M1.

Tab. 8 Koncentrace CHSK_{od} a účinnost odstranění organického znečištění v modelu M1

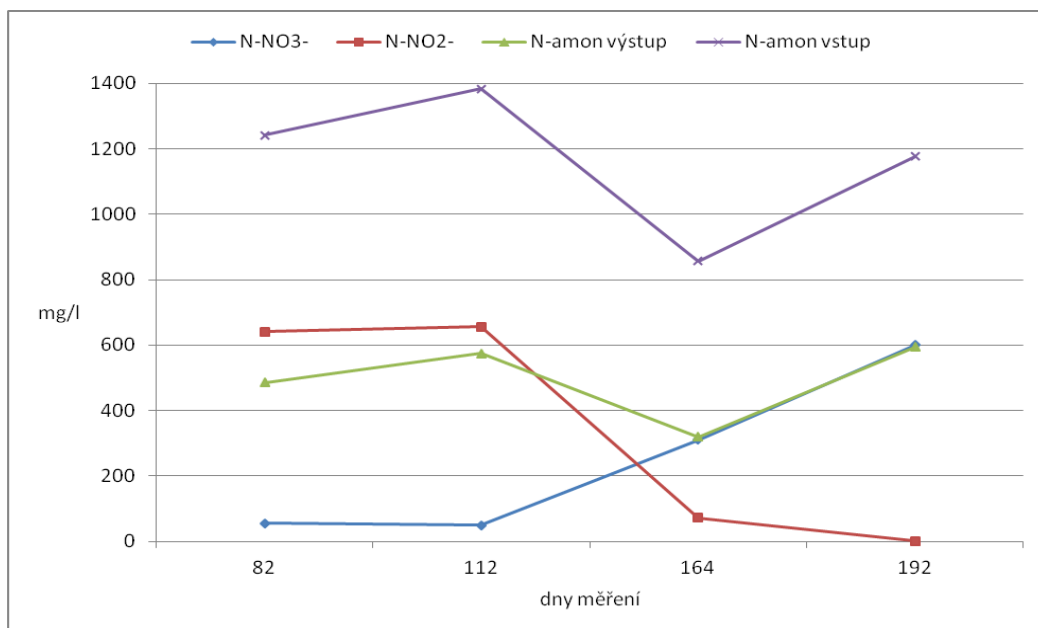
	Průměr	Minimum	Maximum
CHSK _{od} vstup (mg/l)	1535,94	1176,50	1823,50
CHSK _{od} výstup (mg/l)	904,86	572,00	1311,30
Účinnost odstranění (%)	43,18	15,13	62,82

5.2. Výsledky sledování modelu M2

V této kapitole jsou uvedeny výsledky sledování laboratorního modelu provozovaného v kontinuálním režimu s označením M2. Fáze zapracování u tohoto modelu nebyla sledována.

5.2.1. Koncentrace N-NO₂⁻, N-NO₃⁻ a N-amon

Do 112. dne provozování modelu M2 byly zaznamenány významně vyšší koncentrace N-NO₂⁻ (641,656 mg/l) než koncentrace N-NO₃⁻ (55, 50 mg/l) (viz Obr. 18). Ještě ve 112. dni provozování modelu dosahovala koncentrace N-NO₂⁻ podílu 92,91 % na sumě N-NO₂⁻ a N-NO₃⁻. Na konci provozování modelu již byly koncentrace N-NO₂⁻ prakticky zanedbatelné (1,69 mg/l) a podíl na sumě N-NO₂⁻ a N-NO₃⁻ dosahoval pouze 0,28 %. Výstupní koncentrace N-amon byly dle následujícího grafu (Obr. 18) závislé na vstupní koncentraci N-amon.

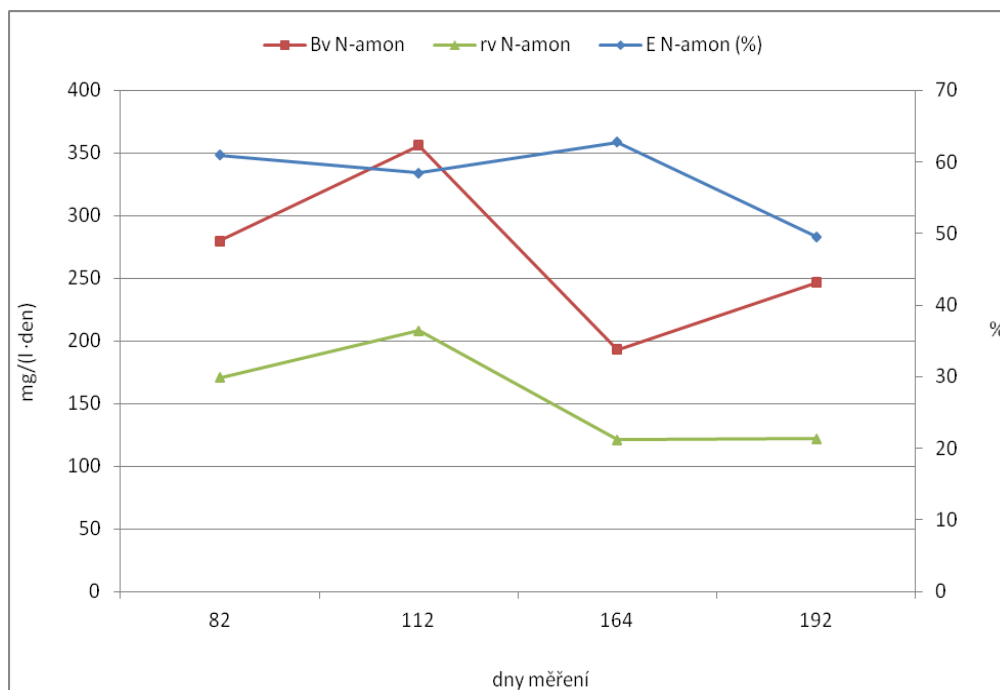


Obr. 18 Výstupní koncentrace N-NO_2^- , N-NO_3^- a koncentrace N-amon modelu M2

5.2.1. N-amon – objemové zatížení, objemová rychlost odstranění a účinnost odstranění

Následující parametry byly vypočteny dle vzorců (4), (5) a (6) uvedených v kapitole 4.7. Účinnost odstranění N-amon se pohybovala v rozmezí 50 – 61 %, objemové zatížení N-amon dosahovalo hodnot 193 – 356 $\text{mg}/(\text{l}\cdot\text{den})$ a objemová rychlost odstranění N-amon se pohybovala v rozmezí 121 – 208 $\text{mg}/(\text{l}\cdot\text{den})$.

Veškerá získaná data uvedených parametrů jsou zobrazena na následujícím grafu (Obr. 19).



Obr. 19 N-amon – objemové zatížení, objemová rychlost odstranění a účinnost odstranění

5.2.2. Koncentrace inhibičních látek a hodnoty pH

Jak je patrné z hodnot uvedených v tabulce č. 8, koncentrace FA vypočtené podle vzorce (2) v kapitole 4.7. se vyznačovaly klesající tendencí, což je v souladu se zaznamenaným poklesem hodnot pH. Koncentrace FNA vypočtené dle vzorce (3) v kapitole 4.7. dosahovaly relativně vysokých hodnot do 112. dne provozu modelu. Hodnota ze 164. dne provozu však prokázala klesání koncentrace FNA, což potvrdila i koncentrace ze 192. dne provozu. V těchto dnech (164, 192) byly naměřeny rovněž nízké koncentrace N-NO_2^- (72,6 a 1,69 mg/l)

Hodnoty pH v reaktoru modelu M2 se pohybovaly po celou dobu provozování modelu v kyselé oblasti pH (viz Tab. 9).

Tab. 9 Koncentrace FA, FNA a hodnoty pH v reaktoru modelu M2

Den měření	FA (mg/l)	FNA (mg/l)	pH
82	1,23	1,33	6,55
112	0,53	3,72	6,12
164	0,21	0,52	6,04
192	0,11	0,05	5,42

5.2.3. Základní charakteristiky aktivovaného kalu

V následující tabulce (Tab. 10) jsou uvedeny průměrné koncentrace hlavních sledovaných charakteristik aktivovaného kalu v reaktoru modelu M2.

Tab. 10 Základní charakteristiky aktivovaného kalu v reaktoru modelu M2

VL (g/l)	NL (g/l)	VL _{org} (g/l)	NL _{org} (g/l)
6,07	3,26	4,52	2,47

5.2.4. Účinnost odstranění organického znečištění

CHSK_{od} byla v průběhu sledování modelu M2 měřena dvakrát, hodnoty z těchto měření včetně účinnosti odstranění organického znečištění vypočítané dle vzorce (8) v kap. 4.7. jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 11).

Tab. 11 Koncentrace CHSK_{od} a účinnost odstranění organického znečištění v modelu M2

Den měření	CHSK _{od} vstup (mg/l)	CHSK _{od} výstup (mg/l)	Účinnost odstranění (%)
82	1665,60	1343,40	19,34
164	1311,64	673,08	48,68

6. Diskuze

Z výsledků sledování laboratorních modelů vyplývá, že zvýšené akumulace N-NO_2^- v nitrifikačním systému a zároveň potlačení tvorby N-NO_3^- lze lépe dosáhnout v systému se semikontinuálním průtokem.

V modelu M1 bylo dosaženo vysokého podílu $\text{N-NO}_2^- / (\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-)$ s průměrnou hodnotou 89 % za celé období provozu modelu od zapracování, tedy období delší než dva roky. Tyto hodnoty se shodují s výsledky, které uvádí Park et Bae (2009), kteří zkoumali duální inhibici FA a FNA (viz kap. 3.8.5.) v SBR reaktoru a dosáhli podílu $\text{N-NO}_2^- / (\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-)$ 95 %. Model M2 naopak neprokázal schopnost dlouhodobé akumulace dusitanů, přestože ještě ve 112. dni provozu bylo možno usuzovat na inhibici nitratace díky výrazně vyšším koncentracím N-NO_2^- v reaktoru ve srovnání s koncentracemi N-NO_3^- . Jelikož ve 192. dni provozu již dosahoval podíl $\text{N-NO}_2^- / (\text{N-NO}_2^- + \text{N-NO}_3^-)$ pouze 0,28 %, lze předpokládat, že došlo k adaptaci nitratačních mikroorganismů na působení inhibičních faktorů.

Jelikož doba zdržení kalu, teplota a koncentrace kyslíku (až na výjimky způsobené technickými závadami) v reaktorech obou modelů odpovídaly hodnotám, které by dle prací Pambruna et al. (2007), Pollice et al. (2002) a Balmelleho et al. (1992) neměly způsobovat inhibici nitratace, lze považovat koncentrace FA a FNA společně s hodnotami pH za jediné faktory způsobující inhibici nitratačních bakterií.

6.1. Inhibice nitratace působením FA a FNA

V této kapitole nebudou diskutovány extrémní hodnoty zaznamenané v době technických závad na modelu M1 (tyto hodnoty budou podrobně probrány v kapitole 6.3).

Koncentrace FA v reaktoru modelu M2 a na konci cyklu v reaktoru modelu M1 dosahovaly srovnatelných hodnot, a sice 0,13 – 1,33 pro M1 a 0,11 – 1,23 pro M2. Jelikož dle práce Anthonisena et al. (1976) jsou k inhibici nitratačních bakterií nutné koncentrace FA v rozmezí 0,1 – 1,0 mg/l, výše zmíněné koncentrace v M1 a M2 již mohly působit inhibičně na nitrataci. V případě modelu M1 na počátku cyklu však bylo dosahováno mnohem vyšších koncentrací FA než u modelu M2 v důsledku zvýšené hodnoty pH na počátku cyklu a vyšší koncentrace N-amon v této fázi cyklu, což vyplývá z principu SBR systému. Z důvodu vyššího inhibičního vlivu na nitratační bakterie než bakterie nitritační, vyšší koncentrace FA

v M1 mohly být jedním z důvodů dlouhodobé akumulace N-NO_2^- v SBR reaktoru. S vysokou pravděpodobností však hlavní roli v dlouhodobé inhibici nitratace představovalo samotné kolísání hodnot pH u modelu M1 a s tím spojené kolísání koncentrací FA.

Koncentrace FNA v modelu M2 (0,05 – 3,72 mg/l) se kromě poslední hodnoty (0,05 mg/l) pohybovaly v rozmezí, které uvádí Anthonisen et al. (1976) jako hodnoty, při nichž může nastat inhibice nitratace (0,22 – 2,8 mg/l). Výskyt těchto koncentrací byl umožněn díky nízkým hodnotám pH. Ještě při koncentraci N-NO_2^- pouze 73 mg/l byla díky hodnotě pH 6,04 zajištěna koncentrace FNA, která mohla působit inhibičně na nitrataci (0,52 mg/l). V modelu M1 na počátku cyklu hodnoty FNA dosahovaly maximálně 0,16 mg/l, což dle hodnot, které uvádí Athonisen et al. (1976), nebo hodnot při nichž zaznamenali inhibici nitratace Jubany et al. (2009) (0,45 mg/l), nedostačuje k inhibici nitratace. Nízké koncentrace FNA na počátku cyklu byly způsobeny vysokou hodnotou pH. Na konci cyklu, kdy již hodnota pH klesla, se koncentrace FNA pohybovaly v rozmezí 1,07 – 13,98 mg/l. Tyto hodnoty již mohly způsobovat inhibici nitratace. Důvodem vyšších hodnot FNA na konci cyklu v reaktoru modelu M1 byl pokles pH v průběhu nitrifikace a zároveň vyšší koncentrace N-NO_2^- než na začátku cyklu. Rovněž tyto vyšší koncentrace FNA (na konci cyklu) u modelu M1 než v případě modelu M2 mohly přispět k dlouhodobě stabilní akumulaci N-NO_2^- v systému. Rovněž v případě FNA ale hrály důležitou roli hodnoty pH a jejich změny v reaktoru M1. Důsledkem kolísání hodnoty pH byly změny koncentrací FNA na počátku a na konci cyklu. Tyto změny současně se změnami koncentrací FA u modelu M1 pravděpodobně zabránily adaptaci nitratačních bakterií.

V případě modelu M2, jak je uvedeno výše, bylo dosaženo koncentrací FA i FNA potřebných k inhibici nitratace. Inhibiční působení na nitratační bakterie se rovněž prokázalo na hodnotách koncentrací N-NO_2^- a N-NO_3^- do 114. dne provozování modelu. Ve 192. dni provozu již však byly koncentrace N-NO_2^- téměř nulové. Jelikož v průběhu provozování modelu M2 nebyly zaznamenány výrazné změny parametrů, které by mohly vést ke změně průběhu nitrifikace, lze ze získaných dat usuzovat, že v průběhu provozu modelu došlo k postupné adaptaci nitratačních bakterií na inhibiční působení FA a FNA. V případě modelu M1 bylo dosaženo dostatečných koncentrací FA umožňujících inhibici na počátku cyklu a dostatečných koncentrací FNA na konci cyklu. Uplatnila se tedy zřejmě duální inhibice, která pravděpodobně umožnila dlouhodobou akumulaci N-NO_2^- v systému.

Ke shodným závěrům došli ve své práci Park et Bae (2009), kteří, jak již bylo uvedeno výše, zkoumali nitrifikaci v reaktoru typu SBR a došli k závěru, že akumulace dusitanů je

možná v tomto typu reaktoru díky duální inhibici nitratačních bakterií pomocí FA a FNA, což v reaktoru s kontinuálním průtokem není možné.

6.2. Účinnost odstranění N-amon

Účinnost odstranění N-amon dosahovala srovnatelných hodnot u obou modelů, a sice průměrné hodnoty zhruba 55 %. Tyto hodnoty se shodují s výsledky práce Švehly a Jeníčka (2004), kteří za obdobných podmínek testu zaznamenaly účinnost 60 %. Příčin takto snížené hodnoty účinnosti může být několik.

Jednou z příčin mohla být nízká hodnota pH, která v reaktoru M2 a na konci cyklu v reaktoru M1 nepřekročila pH 6,6. S vyšší pravděpodobností však byly příčinou vysoké koncentrace FNA. Tuto teorii potvrzuje práce Muldera et al. (2001), kteří při zvýšené koncentraci N-NO_2^- a nízké hodnotě pH zaznamenali snížení účinnosti oxidace N-amon o 50 %. Koncentrace FNA v reaktoru M2 (kromě poslední naměřené hodnoty 0,05 mg/l) a na konci cyklu v reaktoru M1 přesahovaly dle výsledků prací Jubanyho et al. (2009) koncentrace nutné k inhibici nejen nitratačních ale i nitritačních bakterií (tedy 0,45 mg/l), mohly tedy být rovněž příčinou nižší účinnosti. Jelikož v reaktoru M2 se na konci provozu vyskytovaly již velmi nízké koncentrace N-NO_2^- (1,69 mg/l), koncentrace FNA nedosahovala potřebných inhibičních hodnot (viz výše). Zároveň však v tomto období provozu došlo k poklesu hodnoty pH na hodnoty (5,42), které způsobují inhibici nitratace i nitritace. Je tedy pravděpodobné, že na konci provozu modelu M2 hrály významnou roli samotné hodnoty pH.

Ke zvýšení účinnosti by mohlo dojít regulací hodnoty pH, což vyplývá z práce Švehly a Jeníčka (2004), kteří dosáhly zvýšení E N-amon ze 60 na 100 % díky zvýšení kyselinové neutralizační kapacity přidáváním alkalizačního činidla.

V reaktoru M1 mohly inhibici nitratace a současně nitritace zapříčinit rovněž koncentrace FA na počátku cyklu, které se pohybovaly v rozmezí 10,9 – 36,4 mg/l, jelikož dle práce Anthonisena et al. (1976) či Mosquera-Corralla et al. (2005) odpovídá hranici inhibice nitritace 10 mg FA/l. V modelu M2 nebylo dosahováno dostatečné koncentrace FA (maximálně 1,23 mg/l) na inhibici nitritace.

V souvislosti s účinností odstranění N-amon ze systému je nutné zvážit rovněž vliv případného zvýšení této účinnosti na samotný proces inhibice nitratace. Zvýšením účinnosti odstranění N-amon by došlo k snížení koncentrace N-amon na konci cyklu, což by vedlo zároveň ke snížení koncentrace N-amon (tedy i FA) na počátku cyklu. Důsledkem by mohly

být koncentrace FA, které by nebyly schopny zajistit dostatečnou inhibici nitratace. Možným řešením, by mohla být aplikace systému nitritace/deamonifikace (viz kap. 3.8.1.), jelikož pro jeho aplikovatelnost je nutné přeměnění zhruba 50 % N-amon na N-NO_2^- . V modelu M1 dosahoval tento podíl průměrně 40 %.

6.3. Vliv technických závad na výsledky měření v modelu M1

Důležitý vliv na průběh nitrifikačního procesu v případě modelu M1 mohly mít také technické závady systému. V období před 238. dnem provozu modelu došlo k výpadku aerace, jejímž důsledkem bylo omezení nitrifikace vzhledem k absenci kyslíku v systému. Tento problém zřejmě vedl ke zvýšeným hodnotám pH na počátku cyklu (8,9 a 8,3) i na konci cyklu (8,9 a 7,0) zaznamenaným ve 238. a 253. dni provozu. Důsledkem byla extrémně zvýšená koncentrace FA zejména na počátku cyklu (256 a 78 mg/l). Dle výsledků prací Anthonisena et al. (1976) či Jubanyho et al. (2009), kteří zaznamenaly počátek inhibice nitritace při 10 mg/l, lze usuzovat, že v reaktoru M1 při takto zvýšených koncentracích docházelo k inhibici nejen nitratace, ale rovněž nitritace. Vzhledem k faktu, že nitratační bakterie jsou na působení FA citlivější než bakterie nitritační je pravděpodobné, že takto zvýšené koncentrace FA mohly přispět k potlačení adaptace nitratačních bakterií. Ke shodné události došlo ve 499. a 505. dni provozu (koncentrace 167 a 57 mg FA/l). Ve všech zmíněných případech (zejména den 238 a 499) byly zaznamenány výrazně snížené koncentrace N-NO_2^- . Příčinou však nemuselo být pouze vysoké inhibiční působení FA, ale rovněž samotný fakt, že systém nebyl po nějakou dobu provzdušňován. Jelikož v případě prvního výskytu této technické závady (den 238) byly zaznamenány výrazně podprůměrné koncentrace N-NO_3^- (pod 28 mg/l) po dobu zhruba jednoho následujícího měsíce (do 272. dne) je možné, že důsledkem zvýšených koncentrací FA bylo podpoření dlouhodobé inhibice nitratace. Na druhou stranu proti této teorii vypovídá fakt, že k výraznému poklesu koncentrací N-NO_3^- nedošlo ve 238. den provozu, ale již zhruba o deset dní dříve, kdy ještě koncentrace FA dosahovaly průměrných hodnot. V případě druhého výskytu (den 499 a 505) již k dlouhodobějšímu snížení koncentrací N-NO_3^- nedošlo. Pravděpodobně se již nejednalo o tak výrazný šok pro nitratační bakterie z důvodu nižších koncentrací FA než v prvním případě.

Ve 602. a 677. dni provozu byla zaznamenána snížená hodnota pH v reaktoru na počátku cyklu (pod 6,2). Konkrétní závada na provozu nebyla zjištěna, lze tedy pouze

odhadovat možný původ problému. Pokles hodnoty pH mohl být způsoben závadou na přítoku (ucpání hadiček přivádějících vstupní kalovou vodu, výpadek automatického spínače), která by znemožnila přítok kalové vody do reaktoru a způsobila by následné snížení hodnoty pH na počátku cyklu. V důsledku zaznamenaných nižších hodnot pH byly vypočteny zvýšené koncentrace FNA na počátku cyklu (6,18 a 1,82 mg/l). Takto vysoké koncentrace dle výsledků práce Jubanyho et. al (2009) překračují hodnoty nutné nejen k inhibici nitratace (0,45 mg/l), ale i nitritace (0,55 mg/l). Tyto hodnoty se však nijak výrazně neodchylovaly od hodnot FNA, které byly zaznamenávány na konci cyklu. Z tohoto důvodu by se zřejmě neměly výrazně projevit na inhibici, nicméně když nastala tato událost podruhé (677. den), došlo ke snížení koncentrací N-NO_2^- a od následujícího dne měření (684. den) až do konce provozu modelu byly zaznamenány snížené koncentrace N-NO_3^- oproti předchozím měřením. K tomuto dlouhodobému snížení koncentrací N-NO_3^- mohl přispět fakt, že poklesem pH došlo k výskytu výrazně snížených koncentrací FA na počátku cyklu (0,26 a 0,86 mg/l) a po navrácení hodnoty pH na obvyklou hodnotu nastal výrazný skok v koncentraci FA (na hodnoty nad 20 mg/l). Tato změna mohla způsobit zvýšení inhibice nitratačních bakterií. Z důvodu ovlivnění koncentrací N-NO_2^- a N-NO_3^- výše zmíněnou událostí ze 677. dne provozu lze předpokládat, že v případě snížené hodnoty pH v 602. dni byl původ zaznamenané změny hodnoty pH spíše v chybě stanovení (zaznamenání hodnoty pH ve špatné fázi cyklu), jelikož nebylo zaznamenáno žádné ovlivnění nitrifikačního procesu. Ke skutečnému snížení hodnoty pH na počátku cyklu by tedy nedošlo.

Možnost ovlivnění nitrifikačního procesu takto nárazovými extrémními hodnotami by bylo vhodné prozkoumat v samostatném experimentu.

7. Závěr

Výsledky této diplomové práce prokázaly, že provozování nitrifikace kalové vody v reaktoru se semikontinuálním průtokem je vhodné pro dosažení akumulace dusitanů při tomto typu provozu. Ve zmíněném typu reaktoru byly zaznamenány významně vyšší koncentrace N-NO_2^- než N-NO_3^- po celou dobu jeho provozu (733 dní). Pravděpodobným důvodem dlouhodobé akumulace N-NO_2^- byly zřejmě výkyvy hodnot pH, v jejichž důsledku docházelo ke změnám koncentrací inhibičních látek v rozmezí spadajícím do oblasti jejich inhibičního působení na nitratační bakterie. V důsledku uvedených změn zřejmě nemohlo dojít k adaptaci nitratačních bakterií a byla tak umožněna dlouhodobá akumulace N-NO_2^- .

Z tohoto důvodu je výhodné využít systém se semikontinuálním průtokem pro oddělené čištění kalové vody prostřednictvím procesu nitritace/denitritace, který zajistí snížení množství N-amon přicházejícího do biologického stupně ČOV a zároveň nižší náklady v porovnání s odděleným čištěním kalové vody konvenčním systémem nitrifikace/denitrifikace.

Naopak nitrifikace kalové vody v reaktoru s kontinuálním průtokem za daných podmínek neprokázala schopnost dlouhodobé akumulace N-NO_2^- . V tomto typu reaktoru se nejprve vyskytovaly významně vyšší koncentrace N-NO_2^- než N-NO_3^- , ale po určité době provozování došlo k výraznému nárůstu koncentrace N-NO_3^- v systému se současným snížením koncentrace N-NO_2^- prakticky na nulu. Důvodem byla zřejmě adaptace nitratačních bakterií na koncentrace inhibičních látek, které se vyznačovaly relativně stálou koncentrací. Uvedené výsledky potvrzují hypotézy stanovené na začátku této diplomové práce.

Významný vliv na funkci systému mohly mít rovněž nárazově vyšší koncentrace inhibičních látek v systému se semikontinuálním průtokem, které byly způsobeny technickými závadami v provozu. Zvýšené koncentrace inhibičních látek mohly přispět k potlačení adaptace nitratačních bakterií a tím mohly podpořit dlouhodobě stabilní akumulaci dusitanů v systému.

8. Seznam literatury

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

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

Balmelle, B., Nguyen, K. M., Capdeville, B., Cornier, J. C., Deguin, A. 1992. Study of factors controlling nitrite built-up in biological processes for water nitrification. *Water Science and Technology*. 26 (5 - 6). 1017 - 1025.

Dohányos, M., Zábranská, J., Jeníček, P., Fialka, P., Kajan, M. 1998. *Anaerobní čistírenské technologie*. NOEL 2000. Brno. 343 s. ISBN: 80-86020-19-3.

Galí, A., Dosta, J., Mata-Alvarez, J. 2007. Optimisation of nitrification-denitrification process in a SBR for the treatment of reject water via nitrite. *Environmental Technology*. 28. 565-571.

Hellinga, C., 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.

Horáková, M. 2003. *Analytika vody*. 2. vyd. VŠCHT. Praha. 335 s. ISBN: 807080-520-X.

Cheremisinoff, N. P. 1996. *Biotechnology for Waste and Wastewater Treatment*. Noyes Publications. New Jersey. p. 231. ISBN: 0-8155-1409-3.

Chudoba, J., Dohányos, M., Wanner, J. 1991. *Biologické čištění odpadních vod*. SNTL. Praha. 465 s. ISBN: 80-03-00611-2.

Jubany, I., Lafuente, J., Baeza, J. A., Carrera, J. 2009. Total and stable washout of nitrite oxidizing bacteria from a nitrifying continuous activated sludge system using automatic control based on Oxygen Uptake Rate measurements. *Water Research*. 43. 2761 – 2772.

Mosquera - Corral, A., Gonzalez, F., Campos, J. L., Mendez, R. 2005. Partial nitrification in a SHARON reactor in the presence of salts and organic carbon compounds. *Process Biochemistry*. 40. 3109–3118.

Mulder, J. W., van Loosdrecht, M. C., Hellinga, C., van Kempen, R. 2001. Full-scale application of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering. *Water Science and Technology*. 43 (11). 127 – 134.

Nařízení vlády č. 229/2007 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. Dostupné z www: < <http://www.sagit.cz/pages/sbirkatxt.asp?cd=76&typ=r&zdroj=sb07229>>

Pambrun, V., Paul, E., Spérandio, M. 2007. Control and modelling of partial nitrification of effluents with high ammonia concentrations in sequencing batch reactor. *Chemical Engineering and Processing*. 47. 323 – 329.

Park, S., Bae, W. 2009. Modeling kinetics of ammonium oxidation and nitrite oxidation under simultaneous inhibition by free ammonia and free nitrous acid. *Process Biochemistry*. 44. 631 – 640.

Pitter, P. 2009. *Hydrochemie*. 4. vyd. VŠCHT. Praha. 592 s. ISBN: 978-80-7080-701-9.

Pollice, A., Tandoi, V., Lestingi, C. 2002. Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate. *Water Research*. 36. 2541 – 2546.

Ruiz, G., Jeison, D., Chamy, R. 2002. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Water Research*. 37. 1371 – 1377.

Spellman, F. R. 2003. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations*. CRC Press. London. p. 661. ISBN: 978-1-56670-627-8.

Švehla, P., Jeníček, P. 2004. Vliv provozních podmínek na průběh procesu nitrifikační – denitrifikační při odděleném zpracování kalové vody. Sborník přednášek konference Odpadové vody 2004. 175 – 182. Tatranské Zruby. 20. - 22. 10. 2004.

Švehla, P., Jeníček, P., Habart, J., Hanč, A., Balík, J. 2010. Testování vlivu vybraných faktorů na průběh nitrifikační kalové vody. Chemické listy. 104. 343 - 348

Švehla, P., Jeníček, P., Zábranská, J., Dohányos, M., Habart, J. 2007. Technologické varianty odděleného čištění kalové vody postupem nitrifikační/denitrifikační. Sborník přednášek konference Odpadní vody 2007. 193 – 200. Brno. 18. – 20. 9. 2007.

Vadivelu, V. M., Keller, J., Yuan, Y. 2007. Free ammonia and free nitrous acid inhibition on the anabolic and catabolic processes of nitrosomonas and nitrobacter. Water Science and Technology. 56 (7). 89 - 97.

Van Kempen, R., Mulder, J. W., Uijterlinde, C. A., Loosdrecht, M. C. M. 2001. Overview: full scale experience of the SHARON process for treatment of reject water of digested sludge dewatering. Water Science and Technology. 44 (1). 145 - 152.

Van Loosdrecht, M. C. M., Salem, S. 2006. Biological treatment of sludge digester liquids. Water Science and Technology. 53 (12). 11 – 20.

Wiesmann, U., Choi, I. S., Dombrowski, E. M. 2007. Fundamentals of Biological Wastewater Treatment. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim. p. 363. ISBN: 978-3-527-31219-1.

Yan, J., Hu, Y. Y. 2009. Comparison of partial nitrification to nitrite for ammonium-rich organic wastewater in sequencing batch reactors and continuous stirred-tank reactor at laboratory-scale. Water Science and Technology. 60 (11). 2861 - 2867.

9. Přílohy

Příloha 1 Vybrané charakteristiky modelu M1

den	pH počátek cyklu	PH konec cyklu	N-NO ₃ - (mg/l)	N-NO ₂ - (mg/l)	N-amon (mg/l)		FA počátek cyklu (mg/l)	FA konec cyklu (mg/l)	FNA počátek cyklu (mg/l)	FNA konec cyklu (mg/l)
					vstup	výstup				
15	8,93	9,03	10,00	1,00	1164,66	609,20	245,34	256,187	0,000	0,000
29	8,71	8,83	4,00	149,00	1056,33	504,70	154,65	169,816	0,002	0,002
36	8,61	8,74	10,00	185,00	1014,06	593,80	141,37	166,646	0,003	0,003
46	7,71	6,18	15,00	520,50	1076,04	475,90	16,18	0,43	0,07	2,76
50	7,63	6,31	14,00	504,00	1204,87	487,00	12,67	0,53	0,08	2,06
64	7,68	6,61	77,00	528,00	1498,50	584,90	17,54	1,32	0,08	1,06
78	7,65	6,08	75,00	550,00	1558,43	595,10	18,06	0,42	0,08	3,67
91	x	x	77,00	514,00	1477,66	661,80	x	x	x	x
113	7,41	6,19	93,00	535,00	1413,42	633,10	10,85	0,58	0,15	2,77
127	7,62	5,80	37,00	592,00	1569,87	635,80	17,82	0,23	0,10	7,63
139	7,54	5,87	49,00	579,00	1408,35	616,50	13,67	0,26	0,12	6,35
154	7,55	5,92	62,00	561,00	1316,14	623,30	14,38	0,30	0,11	5,46
168	7,61	5,94	73,00	515,00	x	593,30	x	0,30	0,08	4,76
175	7,74	5,87	57,00	507,00	1482,44	598,40	21,09	0,24	0,06	5,64
192	7,50	x	83,00	527,00	1109,00	563,00	13,22	x	0,11	x
211	7,50	5,80	96,00	538,00	1180,00	514,00	12,48	0,21	0,11	6,58
225	7,71	5,89	23,00	504,00	1072,00	529,00	19,48	0,26	0,06	5,09
238	8,86	8,86	9,00	141,00	1366,00	736,00	255,63	225,73	0,00	0,00
253	8,30	7,00	14,40	434,00	1500,00	581,00	78,05	3,47	0,01	0,34
260	7,93	x	2,00	513,00	1359,00	510,00	32,11	x	0,04	x
265	x	5,88	16,00	464,00	1069,00	459,00	x	0,21	x	4,88
272	7,99	5,87	28,00	398,00	897,00	550,00	32,31	0,23	0,02	4,37
281	7,98	5,91	37,00	303,50	915,50	294,00	23,04	0,15	0,02	2,90
320	x	x	46,00	639,00	x	546,00	x	x	x	x
337	x	6,05	x	x	1268,00	x	x	x	x	x
357	7,86	6,13	75,00	512,00	1234,00	523,50	25,84	0,40	0,04	3,09
391	7,58	5,94	160,00	668,00	1573,00	740,00	22,33	0,45	0,11	5,80
414	7,56	5,80	55,00	513,00	1398,00	518,00	17,96	0,25	0,08	5,91
434	7,41	5,90	65,00	621,00	1500,00	624,00	12,67	0,32	0,16	6,04
449	7,60	5,95	66,00	690,00	1460,00	608,00	17,65	0,34	0,11	6,10
481	7,54	5,85	115,00	680,00	1350,00	525,00	14,35	0,24	0,13	7,41
499	8,66	8,52	26,00	404,00	1396,00	578,00	166,87	107,6	0,00	0,00
505	8,10	7,52	59,00	494,00	1517,00	624,00	56,66	13,0	0,02	0,11
519	7,54	5,95	107,00	606,00	1200,00	716,00	17,28	0,41	0,11	5,31
533	7,52	5,88	130,00	530,00	1380,00	641,00	15,80	0,32	0,10	5,39
589	7,52	5,70	130,00	603,00	1279,00	627,00	15,61	0,20	0,12	9,27

den	pH počátek cyklu	pH konec cyklu	N-NO ₃ - (mg/l)	N-NO ₂ - (mg/l)	N-amon (mg/l)		FA počátek cyklu (mg/l)	FA konec cyklu (mg/l)	FNA počátek cyklu (mg/l)	FNA konec cyklu (mg/l)
					vstup	výstup				
602	5,79	5,74	120,00	542,00	1405,00	618,00	0,25	0,19	6,18	8,10
617	7,62	5,89	120,00	560,00	1350,00	686,00	20,59	0,34	0,08	5,64
623	7,57	5,73	75,00	506,00	1479,00	641,00	17,12	0,20	0,09	7,57
627	7,50	5,70	120,00	471,00	1355,00	533,90	13,69	0,17	0,09	7,24
635	7,67	5,70	160,00	518,00	1360,00	656,50	21,89	0,20	0,07	8,13
640	7,50	5,52	135,00	589,00	1498,00	613,40	14,11	0,12	0,12	13,97
656	7,40	5,60	125,00	563,00	1344,50	687,00	12,04	0,16	0,15	11,18
663	7,50	5,80	140,00	548,00	1427,00	714,60	19,54	0,34	0,10	6,40
677	6,20	5,90	120,00	440,00	1493,50	740,40	0,86	0,36	1,82	4,37
684	8,10	6,20	28,00	571,00	x	x	x	x	0,03	2,83
698	7,90	6,20	37,00	580,00	1325,00	660,80	36,35	0,66	0,05	2,87
706	7,50	5,95	35,00	609,00	1389,50	753,80	17,24	0,43	0,12	5,32
713	7,56	5,90	51,00	596,00	1653,00	756,10	18,52	0,34	0,11	6,09
719	7,50	6,40	19,00	614,00	1569,50	830,40	17,00	1,20	0,13	1,98
726	7,51	6,24	47,00	692,00	1615,00	946,50	18,05	0,87	0,14	3,33
733	7,60	5,98	40,00	610,00	1619,00	774,70	20,31	0,42	0,10	5,20

Příloha 2 Vybrané charakteristiky vstupní kalové vody modelu M1 a M2

	VL (g/l)	RL (g/l)	NL (g/l)	VL _{org} (g/l)	RL _{org} (g/l)	NL _{org} (g/l)	VL _{anorg} (g/l)	RAS (g/l)
M1	2,83	2,03	0,80	1,81	1,10	0,72	1,02	0,92
M2	2,79	2,24	0,55	1,41	1,04	0,37	1,38	1,20

Seznam příloh

Příloha 1	Vybrané charakteristiky modelu M1	54
Příloha 2	Vybrané charakteristiky vstupní kalové vody modelu M1 a M2.....	55