

**UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
ÚSTAV ENVIRONMENTÁLNÍHO A CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ**

**DENITRIFIKACE PRŮMYSLOVÝCH
ODPADNÍCH VOD**

**AUTOR PRÁCE: Ing. Evelína Erbanová
ŠKOLITEL: prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.**

2018

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 13.7.2018

Evelína Erbanová

Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala svému školiteli prof. Ing. Petru Mikuláškov, CSc. a svým školitelům specialistům Ing. Jiřímu Palarčíkovi, Ph.D. a Ing. Miloslavu Slezákovi, CSc. za odborné vedení, za pomoc a cenné rady v průběhu celé mojí práce. Za vstřícný přístup děkuji také ostatním členům kolektivu tvořící Ústav environmentálního a chemického inženýrství.

ANOTACE

Cílem této práce bylo odstranění dusičnanů z průmyslových odpadních vod, konkrétně odpadních vod s nízkou organickou zátěží. Hlavním požadavkem bylo, aby byl denitrifikační proces co nejméně ekonomicky, obslužně i personálně náročný. Těmto požadavkům odpovídalo odstraňování dusičnanů prováděné přírodními biologickými způsoby. Předkládaná práce proto popisuje možnosti denitrifikace pomocí rybniční kultury, biologického filtru, sírového denitrifikátoru a aktivovaných kalů. Všechny tyto způsoby čištění odpadních vod zatížených dusičnany byly experimentálně ověřovány v laboratoři jak v diskontinuálním, tak v kontinuálním provedení, tzn. vsádkově především v lahvích a v průtočném režimu v kolonách či nádržích. Na základě výsledků laboratorních experimentů byly provedeny i poloprovazní zkoušky v průtočných lagunách ve s. p. Diamo, od kterého návrh na řešení této problematiky vzešel. Rybniční sediment, na který byla směřována pozornost, prokázal při laboratorních experimentech vynikající účinnost v odstraňování dusičnanů a svoji efektivností předčil i osvědčený proces čištění s aktivovanými kaly. Nicméně stejných výsledků se v rámci stanoveného období nepodařilo dosáhnout při převodu do poloprovazního měřítka. Požadované výstupní koncentrace dusičnanů se podařilo dosáhnout pouze u dvou násad z celkových sedmnácti.

KLÍČOVÁ SLOVA

Denitrifikace; průmyslové odpadní vody; přírodní čištění odpadních vod; rybniční sediment; biologický filtr; sírový denitrifikátor; aktivovaný kal

TITLE

Denitrification of industrial wastewater.

ANNOTATION

The aim of this work was the removal of nitrates from industrial waste water, namely waste water with low organic load. The main requirements for the denitrification process are lowest economic, operating and staffing levels. These requirements are best achieved by the removal of nitrates using natural biological methods. This paper describes the possibilities of denitrification using pond sediment, biological filter, sulfur denitrifier and activated sludge

process. All of these methods were experimentally tested in the laboratory scale in both discontinuous and continuous design, especially in bottles and in flow mode in plastic containers. On the basis of the results of the laboratory experiments, pilot tests were carried out in the interconnected lagoons in the Diamo state enterprise, from which a proposal for solving this problem arose. Our interest was mainly targeted at the pond sediment, which has proven excellent nitrate removal performance in laboratory scale, and its effectiveness was higher than that of a well-known activated sludge process. Unfortunately, the same results were not achieved during transferring to a pilot scale within a set time. The required output nitrate concentrations were only achieved in two feeders out of a total of seventeen.

KEY WORDS

Denitrification; industrial wastewater; natural method of wastewater treatment; pond sediment; biological filter; sulphur denitrifier; activated sludge

OBSAH

ÚVOD	16
1 LITERÁRNÍ REŠERŠE.....	18
1.1 Výskyt a vlastnosti sloučenin dusíku ve vodách.....	18
1.2 Denitrifikace.....	21
1.2.1 Podmínky denitrifikace	23
1.2.1.1 Denitrifikační bakterie.....	23
1.2.1.2 Organický substrát.....	24
1.2.1.3 Anoxické prostředí	25
1.2.1.4 pH.....	27
1.2.1.5 Teplota.....	27
1.3 Aktivovaný kal	28
1.3.1 Vlastnosti aktivovaného kalu	28
1.3.2 Uspořádání aktivačního procesu	30
1.4 Biofiltr	33
1.4.1 Vlastnosti biofilmu	33
1.4.2 Tvorba biofilmu.....	34
1.4.3 Nosiče biofilmu	34
1.4.4 Biofilmové reaktory	36
1.4.4.1 Reaktory s pevnou náplní.....	36
1.4.4.2 Rotační biofilmové reaktory.....	37
1.4.4.3 Reaktory s náplní ve vzosu.....	38
1.4.5 Sírový denitrifikátor	38
1.4.5.1 Autotrofní denitrifikace.....	39
1.4.5.2 Autotrofní denitrifikační bakterie.....	40
1.4.5.3 Využití sírového denitrifikátoru	41
1.5 Přírodní způsoby čištění odpadních vod	42
1.5.1 Princip přírodního čištění	43
1.5.2 Denitrifikace v rybničním prostředí	45
2 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	48
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	49
3.1 Použité materiály a přístroje.....	49
3.2 Metodika analytických stanovení.....	51

3.2.1 Stanovení dusičnanů.....	51
3.2.1.1 Stanovení dusičnanů v UV oblasti spektra.....	51
3.2.1.2 Spektrometrická metoda s kyselinou sulfosalicylovou	53
3.2.2 Stanovení dusitanů	54
3.2.2.1 Kyvetové testy HACH LANGE	54
3.2.2.2 Molekulární absorpční spektrofotometrická metoda.....	54
3.2.3 Stanovení CHSK	56
3.2.3.1 Kyvetové testy HACH LANGE	56
3.2.3.2 Kyvetové testy Spectroquant® (Merck).....	57
3.2.4 Stanovení fosforu	58
3.2.4.1 Stanovení metodou ICP-OES	58
3.2.4.2 Kyvetové testy HACH LANGE	58
3.2.4.3 Spektrofotometrické stanovení rozpuštěných orthofosforečnanů	59
3.3 Metodika laboratorních experimentů	60
3.3.1 Experimenty s rybničním sedimentem	61
3.3.1.1 Experimenty v lahvích	61
3.3.1.1.1 Experimenty RS1.1–RS1.12: počáteční testování rybničního sedimentu.....	61
3.3.1.1.2 Experimenty RS2.1–RS2.15: testování organických substrátů a množství sedimentu	62
3.3.1.1.3 Experimenty RS3.1–RS3.12: testování organických substrátů za různých experimentálních podmínek	64
3.3.1.1.4 Experimenty RS4.1–RS4.8: testování různých počátečních koncentrací NO ₃ ⁻ ...	65
3.3.1.2 Experimenty v nádržkách.....	66
3.3.2 Experimenty s biofiltrem.....	67
3.3.2.1 Experimenty v koloně	67
3.3.2.2 Experimenty v lahvích	69
3.3.3 Experimenty se sírovým denitrifikátorem	70
3.3.3.1 Experimenty v koloně	70
3.3.3.2 Experimenty v lahvích	72
3.3.4 Experimenty s aktivovaným kalem	74
3.3.4.1 Experimenty v lahvích	74
3.3.4.2 Vsádkové experimenty v nádržkách a barelech	75
3.4 Metodika poloprovozních testů	77
3.4.1 Poloprovozní testy s rybničním sedimentem	77

3.4.2 Poloprovozní testy s aktivovaným kalem.....	80
4 VÝSLEDKY A DISKUSE.....	85
4.1 Výsledky laboratorních experimentů	85
4.1.1 Experimenty s rybničním sedimentem.....	85
4.1.1.1 Experimenty v lahvích	85
4.1.1.1.1 Experimenty RS1.1–RS1.12: počáteční testování rybničního sedimentu.....	85
4.1.1.1.2 Experimenty RS2.1–RS2.15: testování organických substrátů a množství sedimentu	87
4.1.1.1.3 Experimenty RS3.1–RS3.12: testování organických substrátů za různých experimentálních podmínek	92
4.1.1.1.4 Experimenty RS4.1–RS4.8: testování různých počátečních koncentrací NO_3^- ...	98
4.1.1.2 Experimenty v nádržkách.....	102
4.1.2 Experimenty s biofiltrem.....	104
4.1.2.1 Experimenty v koloně	104
4.1.2.2 Experimenty v lahvích	107
4.1.3 Experimenty se sírovým denitrifikátorem.....	112
4.1.3.1 Experimenty v koloně	112
4.1.3.2 Experimenty v lahvích	113
4.1.3 Experimenty s aktivovaným kalem	120
4.1.3.1 Experimenty v lahvích	120
4.1.3.2 Vsádkové experimenty v nádržkách a barelech	126
4.2 Výsledky poloprovozních testů.....	133
4.2.1 Poloprovozní testy s rybničním sedimentem	133
4.2.2 Poloprovozní testy s aktivovaným kalem.....	136
5 ZÁVĚR.....	142
6 LITERATURA.....	146
PŘÍLOHY	156

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.1	Schéma základního uspořádání aktivačního procesu	31
Obr. 1.2	Schéma jednokalového systému.....	32
Obr. 1.3	Schéma náplňového reaktoru	36
Obr. 1.4	Rotační biofilmový reaktor.....	37
Obr. 1.5	Reaktor s náplní ve vztahu.....	38
Obr. 1.6	Schéma čištění odpadní vody v ekosystému biologické nádrže.....	44
Obr. 3.1	Kalibrační graf závislosti absorbance na koncentraci N-NO ₃ pro stanovení v UV oblasti spektra	52
Obr. 3.2	Kalibrační graf závislosti absorbance na koncentraci N-NO ₃ metodou s kyselinou sulfosalicylovou.....	54
Obr. 3.3	Kalibrační grafy závislosti absorbance na koncentraci N-NO ₂	56
Obr. 3.4	Kalibrační grafy závislosti absorbance na koncentraci CHSK.....	58
Obr. 3.5	Kalibrační graf závislosti absorbance na koncentraci P-PO ₄	60
Obr. 3.6	Experimenty RS2.1–RS2.9 s rybnickým sedimentem v lahvích.....	63
Obr. 3.7	Průtočný systém nádržek pro kontinuální experiment s rybníční kulturou.....	67
Obr. 3.8	NP-reducing BioPellets	68
Obr. 3.9	Aparatura s fluidním biofiltrem.....	69
Obr. 3.10	Sulphur Nitratreduktor SR 400.....	70
Obr. 3.11	Zapojení sírového denitrifikátoru	72
Obr. 3.12	Vsádkové experimenty s aktivovanými kaly v nádržkách	76
Obr. 3.13	Areál Pustý se systémem tří průtočných lagun využitých pro poloprovodní experimenty	78
Obr. 3.14	Nákres průtočných lagun s jejich rozměry	78
Obr. 3.15	Systém tří průtočných lagun s označeným místem odběru odpadní vody z přírodního potrubí z neutralizační jednotky a umístění zásobníku pro dávkování surovin	81
Obr. 3.16	Míchadlo umístěné do první laguny	82
Obr. 3.17	Pohled na první lagunu osazenou míchadlem a zásobník pro dávkování surovin	82
Obr. 4.1	Průběh odstranění dusičnanů v závislosti na podmínkách experimentu	87
Obr. 4.2	Průběh denitrifikace s různými navážkami sedimentu s přidávkem ethanolu (lahve RS2.1–RS2.3).....	88

Obr. 4.3	Průběh denitrifikace s různými navážkami sedimentu s přidavkem Brennty (lahve RS2.4–RS2.6).....	88
Obr. 4.4	Průběh denitrifikace s různými navážkami sedimentu s přidavkem glukózy (lahve RS2.7–RS2.9).....	89
Obr. 4.5	Průběh denitrifikace s přidavkem ethanolu za různých experimentálních podmínek (lahve RS2.2, RS2.10 a RS2.13)	90
Obr. 4.6	Průběh denitrifikace s přidavkem Brennty za různých experimentálních podmínek (lahve RS2.5, RS2.11 a RS2.14)	90
Obr. 4.7	Průběh denitrifikace s přidavkem glukózy za různých experimentálních podmínek (lahve RS2.8, RS2.12 a RS2.15)	91
Obr. 4.8	Průběh denitrifikace za laboratorních podmínek (přístup světla, teplota 19–23 °C) v lahvích RS3.1–RS3.4	93
Obr. 4.9	Průběh denitrifikace za nepřístupu světla (teplota 19–23 °C) v lahvích RS3.5–RS3.8	94
Obr. 4.10	Průběh denitrifikace v chladu (teplota 5–8 °C) v lahvích RS3.9–RS3.12	95
Obr. 4.11	Průběh denitrifikace s různou počáteční koncentrací dusičnanu v lahvích s přidavkem Brennty.....	100
Obr. 4.12	Průběh denitrifikace s různou počáteční koncentrací dusičnanu v lahvích s přidavkem ethanolu.....	101
Obr. 4.13	Průběh denitrifikace pomocí rybníčního sedimentu v průtočném systému tří nádržek	102
Obr. 4.14	Průběh hodnot ORP v průtočném systému tří nádržek s rybníčním sedimentem	103
Obr. 4.15	Průběh hodnot pH v průtočném systému tří nádržek s rybníčním sedimentem ..	103
Obr. 4.16	Obsah rozpuštěného kyslíku v průtočném systému tří nádržek s rybníčním sedimentem.....	104
Obr. 4.17	Průběh denitrifikace ve fluidním biofiltru při počátečním testování.....	105
Obr. 4.18	Průběh odstraňování dusičnanů ve fluidním biofiltru 1. a 2. násada	106
Obr. 4.19	Průběh denitrifikace v experimentálních lahvích B1–B4 a B7 s biopelletami.....	107
Obr. 4.20	Průběh hodnot ORP v experimentálních lahvích B1–B4 a B7 s biopelletami	108
Obr. 4.21	Průběh hodnot pH v experimentálních lahvích B1–B4 a B7 s biopelletami	108
Obr. 4.22	Obsah rozpuštěného kyslíku v experimentálních lahvích B1–B4 a B7 s biopelletami.....	109
Obr. 4.23	Průběh denitrifikace u protřepávaných lahví B5 a B6 společně s lahví B2	110
Obr. 4.24	Průběh hodnot ORP u protřepávaných lahví B5 a B6 společně s lahví B2.....	110

Obr. 4.25	Průběh hodnot pH u protřepávaných lahví B5 a B6 společně s lahví B2.....	111
Obr. 4.26	Obsah rozpuštěného kyslíku u protřepávaných lahví B5 a B6 společně s lahví B2.....	111
Obr. 4.28	Průběh denitrifikace v sírovém denitrifikátoru při počátečním testování	112
Obr. 4.29	Průběh odstraňování dusičnanů v sírovém denitrifikátoru 1. a 2. násada	113
Obr. 4.30	Průběh odstraňování dusičnanů v závislosti na čase v lahvích S1.1–S1.3.....	114
Obr. 4.31	Průběh hodnot ORP v lahvích S1.1–S1.3.....	114
Obr. 4.32	Průběh hodnot pH v lahvích S1.1–S1.3	115
Obr. 4.33	Obsah rozpuštěného kyslíku v lahvích S1.1–S1.3.....	115
Obr. 4.34	Průběh denitrifikace v lahvích S2.1–S2.8 s různou počáteční koncentrací dusičnanů	116
Obr. 4.35	Průběh autotrofní denitrifikace s přidavkem organického substrátu.....	117
Obr. 4.36	Průběh hodnot ORP v lahvích S3.1–S3.3.....	119
Obr. 4.37	Průběh hodnot pH v lahvích S3.1–S3.3	119
Obr. 4.38	Obsah rozpuštěného kyslíku v lahvích S3.1–S3.3.....	120
Obr. 4.39	Odstraňování dusičnanů pomocí Kalu 1.....	121
Obr. 4.40	Odstraňování dusičnanů pomocí Kalu 2.....	121
Obr. 4.41	Průběh hodnot ORP v lahvích s aktivovanými kaly.....	122
Obr. 4.42	Průběh hodnot pH v lahvích s aktivovanými kaly	123
Obr. 4.43	Obsah rozpuštěného kyslíku v lahvích s aktivovanými kaly.....	123
Obr. 4.44	Průběh denitrifikace v lahvích AK2.1–AK2.4 s kalem z fluidního biofiltru a přidavkem různých organických substrátů	124
Obr. 4.45	Průběh hodnot ORP v lahvích AK2.1–AK2.4 s kalem z fluidního biofiltru a přidavkem různých organických substrátů	125
Obr. 4.46	Průběh hodnot pH v lahvích AK2.1–AK2.4 s kalem z fluidního biofiltru a přidavkem různých organických substrátů	126
Obr. 4.47	Obsah rozpuštěného kyslíku v lahvích AK2.1–AK2.4 s kalem z fluidního biofiltru a přidavkem různých organických substrátů.....	126
Obr. 4.48	Průběh odstraňování dusičnanů v nádržkách pomocí aktivovaných kalů.....	127
Obr. 4.49	Průběh hodnot ORP v nádržkách s aktivovanými kaly	128
Obr. 4.50	Průběh hodnot pH v nádržkách s aktivovanými kaly	129
Obr. 4.51	Obsah rozpuštěného kyslíku v nádržkách s aktivovanými kaly	129
Obr. 4.52	Průběh odstraňování dusičnanů v nádržce s Kalem 1	130
Obr. 4.53	Průběh odstraňování dusičnanů v nádržkách s Kalem 2 a 3	131

Obr. 4.54	Průběh odstraňování dusičnanů v barelech s aktivovanými kaly.....	131
Obr. 4.55	Průběh hodnot ORP v barelech s aktivovanými kaly.....	132
Obr. 4.56	Průběh hodnot pH v barelech s aktivovanými kaly.....	133
Obr. 4.57	Obsah rozpuštěného kyslíku v barelech s aktivovanými kaly.....	133
Obr. 4.58	Časový průběh koncentrace N-NO ₃ u násady č. 5	134
Obr. 4.59	Časový průběh koncentrace N-NO ₃ u násady č. 1.1	137
Obr. 4.60	Časový průběh koncentrace N-NO ₃ u násady č. 1.2	138
Obr. 4.61	Časový průběh koncentrace N-NO ₃ u násady č. 1.3	138
Obr. 4.62	Průběh koncentrace N-NO ₃ v systému tří lagun v období 1.8. – 4.11.2013	139

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1.1	Rody bakterií vyskytujících se v aktivovaném kalu, které obsahují druhy denitrifikačních bakterií.....	30
Tabulka 3.1	Použité chemikálie.....	49
Tabulka 3.2	Použité přístroje.....	50
Tabulka 3.3	Původ rybničních sedimentů a aktivovaných kalů	50
Tabulka 3.4	Kalibrační řada pro stanovení dusičnanů v UV oblasti spektra.....	52
Tabulka 3.5	Kalibrační řada pro stanovení dusičnanů metodou s kyselinou sulfosalicylovou.....	53
Tabulka 3.6	Kalibrační řada pro stanovení dusitanů	55
Tabulka 3.7	Kalibrační řady pro stanovení CHSK (Merck).....	57
Tabulka 3.8	Kalibrační řada pro stanovení fosforu	60
Tabulka 3.9	Popis vsádek v experimentálních lahvích RS1.1–RS1.12 s rybničním sedimentem.....	62
Tabulka 3.10	Popis vsádek v experimentálních lahvích RS2.1–RS2.15 s rybničním sedimentem.....	64
Tabulka 3.11	Popis vsádek v experimentálních lahvích RS3.1–RS3.12 s rybničním sedimentem.....	65
Tabulka 3.12	Popis vsádek v experimentálních lahvích RS4.1–RS4.8 s rybničním sedimentem.....	66
Tabulka 3.13	Popis vsádek v experimentálních lahvích B1–B9 s biopelletami.....	70
Tabulka 3.14	Popis vsádek v experimentálních lahvích se sírou	73
Tabulka 3.15	Popis vsádek v experimentálních lahvích AK1.1–AK1.8 s aktivovanými kaly.....	74
Tabulka 3.16	Popis vsádek v experimentálních lahvích AK2.1–AK2.4 s kalem z biofiltru..	75
Tabulka 3.17	Složení násad pro poloprovozní experimenty s rybničním sedimentem	79
Tabulka 3.18	Složení násad pro poloprovozní experimenty s aktivovaným kalem	80
Tabulka 4.1	Souhrn výsledků experimentálních lahví RS1.1–RS1.12 s rybničním sedimentem.....	86
Tabulka 4.2	Množství odstraněného N-NO ₃ a spotřeba substrátu v lahvích RS3.1–RS3.12	92
Tabulka 4.3	Účinnost odstranění N-NO ₃ v jednotlivých lahvích RS4.1–RS4.8 za 24 dní..	99
Tabulka 4.4	Celková účinnost odstranění dusičnanů v lahvích S2.1–S2.8 za 62 dní.....	116
Tabulka 4.5	Koncentrace N-NO ₃ v 1. laguně během srpna 2013.....	139

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AK	Aktivovaný kal
BSK	Biologická spotřeba kyslíku
CFA	Kontinuální průtoková analýza (Continuous Flow Analysis)
FIA	Průtoková injekční analýza (Flow Injection Analysis)
CHSK	Chemická spotřeba kyslíku
CHSK _{Cr}	Chemická spotřeba kyslíku dichromanovou metodou
ICP-OES	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)
Nar	Nitrát reduktáza
Nir	Nitrit reduktáza
Nor	Reduktáza oxidu dusnatého
Nos	Reduktáza oxidu dusného
N-NH ₄	Amoniakální dusík
N-NO ₂	Dusitanový dusík
N-NO ₃	Dusičnanový dusík
ORP	Oxidačně redukční potenciál
PCL	Polykaprolakton
PHBV	Poly (3-hydroxybutyrato-co-3-hydroxyvalerát)
SBR	Sekvenční vsádkový reaktor (Sequencing Batch Reactor)
SND	Simultánní nitrifikace a denitrifikace
UV	Ultrafialová oblast spektra
UV-VIS	Ultrafialovo-viditelná oblast spektra

ÚVOD

Dusičnany v současné době stále představují zdroj znečištění, které znehodnocuje vodní ekosystémy. Podílejí se především na eutrofizaci povrchových vod, která ovlivňuje biodiverzitu a narušuje tak využívání vody pro pitné účely a rekreační využití. Dusičnany ve vodách mají různý původ, mnohý ale závisí na antropogenní činnosti, proto se intenzita znečištění velmi liší mezi regiony a v rámci časových úseků. Klasickými zdroji dusičnanů jsou atmosférické srážky, splaškové vody, výkaly zvířat a různé zemědělské postupy.

Specifickým, ale o to závažnějším, zdrojem dusičnanů je chemická těžba uranu. Metoda podzemního kyselého loužení uranové rudy pomocí povrchových vrtů byla na našem území uplatňována především v lokalitě Stráž pod Ralskem (Liberecký kraj, okres Česká Lípa) v letech 1967 až 1996. Do podzemí bylo během těžby vtlačeno tisíce kilotun kyseliny sírové jakožto loužícího činidla a stovky kilotun pomocných kyselin v čele s kyselinou dusičnou jakožto oxidující látky. V současnosti probíhá likvidace a rekultivace vyluhovacích polí a rozsáhlá sanace zasaženého horninového prostředí s cílem vyvést uranem obohacené zbytkové technologické roztoky z podzemí a revitalizovat horninové a životní prostředí v oblasti ovlivněné chemickou těžbou. Sanace je řešena řízeným čerpáním a čištěním zbytkových technologických roztoků na stanici likvidace kyselých roztoků a neutralizační dekontaminační stanici. Hlavní limitující složkou vyčištěné vody pro její vypuštění do recipientu zůstává dusík ve formě dusičnanů [1, 2].

S potřebou řešit otázku ohledně nakládání s vodami s obsahem dusičnanů se na náš ústav ÚEnviChI obrátil státní podnik Diamo Stráž pod Ralskem v roce 2011. Požadavkem bylo odstranění zbytkových koncentrací dusičnanů z vyčištěné důlní vody s nízkým obsahem organických látek zařazením denitrifikačního stupně. Ten by byl realizován ve velkých betonových nádržích, tzv. lagunách, které jsou v areálu podniku k dispozici. Navrhovaný denitrifikační proces by měl být co nejméně ekonomicky, obsluhově i personálně náročný. Těmto požadavkům odpovídá odstraňování dusičnanů prováděné biologickými způsoby. Zadavatelem byl upřednostňován proces s rybníční kulturou, kde se dusičnany využijí při tvorbě biomasy s nižší spotřebou dávkování dalších živin a organického uhlíku, než při klasické denitrifikaci. Separovaný dusík se tak zachytí v biomase fytoplanktonu, jehož odstranění je možno řešit řízeným rozvojem zooplanktonu a následně pak ryb.

Do té doby byly odpadní vody z neutralizační stanice s nevyhovující koncentrací dusičnanů čerpány do zmiňovaných lagun, kde byly před vypuštěním do vodoteče podle potřeby ředěny nebo chemicky upravovány. Jakékoli chemické čištění je však finančně náročnější než řešení

pomocí přírodních procesů. V případě funkčnosti navrženého denitrifikačního stupně by mohly být betonové laguny přebudovány na přírodní rybník, který by mohl být celospolečensky prospěšný.

Na základě těchto nároků byla předkládaná dizertační práce realizována ve dvou dílčích krocích. Zahrnovala práci v laboratoři, kde byly experimentálně ověřovány vytipované vhodné denitrifikační postupy s rybničním sedimentem, biologickým filtrem, sírovým denitrifikátorem a aktivovanými kaly. Laboratorní výsledky byly posléze ověřovány poloprovozními testy s reálnou průmyslovou odpadní vodou v průtočném systému tří lagun v areálu s. p. Diamo Stráž p. R.

1 LITERÁRNÍ REŠERŠE

1.1 Výskyt a vlastnosti sloučenin dusíku ve vodách

Dusičnany (NO_3^-) jsou formou dusíku, kterou můžeme nalézt jak v suchozemských, tak vodních ekosystémech. Jsou to soli s různými vlastnostmi v závislosti na specifických sloučeninách. Mezi další časté formy dusíku vázaného ve sloučeninách patří např. amoniak (NH_3) a dusitany (NO_2^-). Dusičnany jsou esenciální (základní) rostlinné živiny, nicméně nadměrné množství může způsobit značné problémy s kvalitou vody. Dusík a fosfor jsou hlavní příčinou eutrofizace (tj. obohacování živinami v důsledku lidské činnosti) v povrchových vodách. Nejvíce znatelné projevy jsou ve formě vodního květu (řas a sinic), který se vyskytuje v létě. Chronické symptomy nadměrného obohacování živinami jsou nízká koncentrace rozpuštěného kyslíku, úhyn ryb, kalná voda a vyčerpání potřebné flóry a fauny. Nadbytek NO_3^- může způsobit hypoxii (nízká hladina rozpuštěného kyslíku) a za určitých podmínek se může stát toxický pro teplokrevné živočichy (při vyšších koncentracích nad 10 mg.l^{-1}). Kromě toho zvýšení množství řas a intenzity zákalu zvyšuje potřebu chlorace pitné vody, což vede k vyšší produkci vedlejších produktů desinfekce, u nichž bylo prokázáno zvýšené riziko rakoviny. Nadměrné množství živin může také stimulovat aktivitu mikrobů, které mohou být škodlivé pro lidské zdraví. Přirozené hladiny dusičnanů v povrchových vodách jsou typicky nízké (pod 1 mg.l^{-1}) [3, 4].

Mezi hlavní bodové zdroje vstupu dusíku do vodních těles patří komunální a průmyslové odpadní vody, septiky a chovy hospodářských zvířat. Mezi rozptýlené zdroje dusíku patří hnojiva a živočišné odpady z farem, sanitární skládky, atmosférický spad, oxidy dusíku a dusičnany z automobilových zplodin a jiných spalovacích procesů. Dusičnany ze zdrojů z pevniny se dostávají do potoků a řek rychleji než jiné živiny, jako např. fosfor, protože se ve vodě rozpouští ochotněji než fosfor, který má afinitu k půdním částicím, a v důsledku toho slouží dusičnany jako lepší indikátor zdroje odpadních vod nebo hnojiv za suchého počasí [3, 5].

Podíly jednotlivých zdrojů NO_3^- jsou předmětem značné regionální variace, hlavně ve zdrojích v blízkosti velkých aglomerací může být variabilita zvlášť vysoká.

Atmosférickými zdroji NO_3^- jsou oxidy dusíku, které jsou v ovzduší přítomny z řady vstupů, jak přírodních, tak průmyslových. Pochází ze spalování fosilních paliv (ropa, zemní plyn,

uhlí), výfukových zplodin v městských aglomeracích, v průmyslových aglomeracích ze spalín ze závodů. Dusík může být též oxidován na řadu oxidů během výboje blesků. Tyto oxidy se rozpouští v dešťové vodě a dále se oxidují na kyselinu dusnou a dusičnou. Fotooxidace v intenzivním slunečním světle zvyšuje rychlost konverze oxidů dusíku na kyselinu dusičnou, která je hlavním původcem kyselého deště, který okyseluje půdu, toky, jezera a mění produktivitu lesů [5]. Koncentrace přirozeného pozadí dusičnanového dusíku (N-NO_3) v atmosféře je asi $0,9\text{--}1,0 \text{ mg.l}^{-1}$, ale v mnoha částech světa se hodnoty zvyšují až na $5\text{--}10 \text{ mg.l}^{-1}$ vlivem různých emisních procesů [6].

Hlavním zdrojem znečištění vod ze zemědělství je používání dusíkatých hnojiv a chov zvířat. Tyto zdroje lze velice obtížně kontrolovat kvůli jejich neohraničenému charakteru. I když jsou prováděny kontroly zemědělských zdrojů, doba odezvy v podzemních vodách může být příliš dlouhá na to, aby kontrola byla efektivní [6]. Dusičnany, stejně jako všechny rozpustné ionty, se pohybují s půdní vodou a pod rostlinným porostem jsou vychytávány kořeny v kombinaci s odpařováním (evaporací) vody a teplotním gradientem mezi půdou a vzduchem. To má za následek celkový zvýšený pohyb NO_3^- směrem dolů, tj. do zvodnělé vrstvy. Obecně platí, že jak množství vody odvodňované z vrchní vrstvy půdy (ornice) do hlubších vrstev roste, roste i míra vyluhování NO_3^- z půdy. Vyluhování je závislé na rostlinném porostu (zda je či není přítomen, příp. jakého je typu), dále se uplatňuje efekt dešťů a zavlažování, efekt teploty a typ půdy. Z orných půd uniká třikrát více minerálního dusíku (především ve formě dusičnanů) v porovnání s půdami lučními a lesními a to i přes omezení aplikace průmyslových hnojiv, ke kterému došlo v letech 1991–1993 [7]. .

V zemích, kde většina populace žije v obydlích napojených na veřejnou kanalizaci, je příspěvek odpadních vod na zatížení podzemních vod dusičnany stabilní. V mnoha zemích se ale splaškové vody stejně jako živočišné exkrementy (hnůj) používají na polích. Stejně jako u chlívských hnojiv, poskytují splaškové vody snadno dostupný zdroj dusíku pro půdní organismy, které jej rychle přemění na NO_3^- . Pokud jsou na poli vhodné plodiny, jsou schopny dusičnany z půdy přijmout, ale na podzim hrozí vyluhování NO_3^- do podzemních vod. Během posledních desetiletí se šířením „průmyslového zemědělství“ zvýšil počet zvířat a také množství produkovaného hnoje, což vede k lokalizovaným problémům při jeho likvidaci. V těchto oblastech způsobuje ukládání hnoje zvýšené vyluhování a vstupy dusičnanů (skot vylučuje téměř 80 % dusíku obsaženého v krmivu) [5]. Průměrný přívod živin do půdy v minerálních a statkových hnojivech živočišného původu uvádí např. Hlušek a Richter [8]. Pro oblasti, kde se vyskytují vody znečištěné dusičnany ze zemědělských

zdrojů, platí tzv. nitrátová směrnice. Jedná se o předpis Evropské unie (Směrnice Rady 91/676/EHS) vytvořený pro ochranu vod před znečištěním dusičnany ze zemědělství. Plnění nitrátové směrnice je povinné ve zranitelných oblastech, které jsou vymezeny v hranicích katastrálních území. Směrnice zahrnuje základní omezení pro používání hnojiv, úpravu požadavků na skladování statkových hnojiv, období zákazu používání dusíkatých hnojivých látek na zemědělské půdě, apod. [9].

Obohacení zdrojů podzemní vody o vyšší množství NO_3^- vede k závažnému problému omezení přímého využití pro lidskou spotřebu v různých částech světa, zejména v oblastech (venkovských), kde neexistuje žádný centrální přívod a hlavními zdroji pitné vody jsou tak vlastní studny [10]. Dusičnany obsažené v pitné vodě v koncentraci nižší než 1000 mg.l^{-1} nemusí vzbuzovat obavy z hlediska přímého toxického účinku. Jedná se ale o zdravotní riziko, protože se mohou přeměnit na dusitany, které jsou přímo toxické prostřednictvím reakce s hemoglobinem za vzniku methemoglobinu způsobující methemoglobinémií. Methemoglobin zabraňuje přenosu kyslíku do tkání, v důsledku čehož může následovat anoxie a smrt. Dusitany dále snadno reagují se sekundárními aminy a podobnými dusíkatými sloučeninami za vzniku nitrososloučenin, které jsou účinnými karcinogeny. Epidemiologické důkazy o výskytu methemoglobinémie u dětí vedou k potvrzení hodnoty $10 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ (tzn. 44 mg NO_3^- na litr, hodnota doporučená americkou agenturou pro životní prostředí EPA) jako maximální koncentrace pro vodu bez pozorovaného nepříznivého účinku na zdraví [11]. V České republice platí vyhláška č. 252/2004 Sb., která stanovuje nejvyšší mezní hodnotu pro dusičnany v pitné vodě $50 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$, což je zároveň doporučená limitní hodnota Světové zdravotnické organizace (WHO).

Konvenční metody čištění odpadních vod jako jsou koagulace, filtrace, chlorace, UV a ozonová úprava, nejsou pro odstranění NO_3^- z vody použitelné. Pro odstranění dusičnanů jsou kromě biologického způsobu dále vhodné iontoměniče, membránová separace a elektrodialýza. Iontoměnič představuje relativně jednoduchý a cenově dostupný způsob odstranění NO_3^- ; na ionexu dochází k výměně NO_3^- za Cl^- (Cl-cyklus), který se periodicky regeneruje roztokem NaCl. Hlavní nevýhodou je získání regeneračního roztoku, který po promývání obsahuje vysoké koncentrace dusičnanů, které je nutno likvidovat (obvykle elektrolýzou) (rovn. (1)):



Elektrodialýza a reverzní osmóza jsou účinné systémy pro odstranění dusičnanů z vody, nicméně doprovází je vysoké investiční a provozní náklady [10, 12].

Biologické čištění je jednou z nejpoužívanějších metod jak pro odstranění, tak pro částečnou nebo celkovou stabilizaci biologicky odbouratelných látek v odpadních vodách a odpadech. Většina biologických čisticích procesů využívá bakterie jako primární mikroorganismy, ale i další mikroorganismy (kvasinky, plísně, prvoci, vířníci, červy, larvy hmyzu, atd.) mohou hrát důležitou roli, přičemž nejsou přítomny jako jednotlivci, ale jako společenství organismů ve hmotě. Většina použitých mikroorganismů je extrahována z půdy a vody. Rozklad organické hmoty je způsoben jejím využitím jako potravy pro mikroorganismy a k tvorbě protoplazmy pro nové buňky během procesu růstu. Populační dynamika bakterií v biologickém čištění závisí na faktorech prostředí, jako jsou např. pH, teplota, typ a množství substrátu, akceptory vodíku, přítomnost nutrientů a jejich dostupnost (N, P, S, atd.), nezbytné minerály, osmotický tlak a stupeň míchání. Mezi konvenční metody biologického čištění patří postupy s aktivovaným kalem, biofiltry, aerované laguny a stabilizační rybníky. Biologické systémy jsou nejúčinnější, když pracují v kontinuálním režimu; systémy ve vsádkovém režimu mají nižší účinnost z důvodu kolísavého zatížení [13].

1.2 Denitrifikace

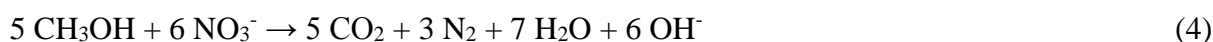
Denitrifikace¹ je proces, při kterém dochází k postupné přeměně dusičnanu (NO_3^-) přes různé meziprodukty až na elementární dusík (N_2). Jednotlivé kroky denitrifikace jsou katalyzovány denitrifikačními enzymy v tělech mikroorganismů. Ačkoli lze denitrifikační potenciál nalézt u bakterií, archeí a některých eukaryot (např. hub), redukce dusičnanů je jak v přírodních, tak umělých ekosystémech prováděna primárně bakteriemi [14, 15]. Denitrifikace je schopno více než 60 druhů bakterií, které jsou převážně heterotrofní, tzn., že vyžadují pro svůj růst specifický zdroj organického substrátu (zdroj uhlíku a energie) [16].

Denitrifikaci lze popsat následující obecnou rovnicí (rovn. (2)) [17]:



¹ Komplexní pojednání o denitrifikaci nabízí publikace [20]. Autoři pohlízejí na problematiku tak, že lidská činnost zvyšuje konverzi N_2 na reaktivní formy dusíku (NO_3^- jako jedna z forem společně s oxidy dusíku, apod.) a ty se v důsledku toho hromadí v prostředí. Nežádoucí účinky reaktivního dusíku pohybujícího se ve vodním i suchozemském prostředí a atmosféře se nezastaví, dokud se reaktivní dusík nakonec nepřeveďe zpět na N_2 a to především prostřednictvím denitrifikace.

Tato reakce probíhá pouze za přítomnosti redukcujících látek, které se současně oxidují (rov. (3)). Příkladem může být oxidace methanolu či glukózy (rovn. (4) a (5)) [18, 19].



Jak je z uvedených rovnic patrné, při denitrifikaci se uvolňují hydroxilové ionty a dochází tedy k alkalizaci prostředí (ionty OH^- reagují především s rozpuštěným CO_2 za vzniku iontů HCO_3^-). Při nízké tlumivé kapacitě vody může dojít k výraznému zvýšení hodnoty pH s následnou možnou inhibicí procesu [18].

Pro úplnost je také potřeba zmínit proces nitrifikace, který denitrifikaci obvykle předchází. Nitrifikace je běžně definovaná jako aerobní biologická oxidace dusíkatých látek na dusičnany pomocí nitrifikačních bakterií. Tyto aerobní procesy mají zásadní význam pro koloběh dusíku v biosféře. Nitrifikační bakterie mohou pomocí molekulového kyslíku oxidovat amonné ionty (NH_4^+) přes ionty dusitanové (NO_2^-) až na dusičnanové (NO_3^-), které se poté účastní samotné denitrifikace. Organismy podílející se na nitrifikačních procesech jsou rodů *Nitrosomonas* a *Nitrobacter*. Jsou považovány za autotrofy, protože získávají energii pro růst a syntézu pomocí oxidace anorganických sloučenin dusíku a uhlíku (CO_2). Organické zatížení může vést až ke snížení poměru množství nitrifikačních bakterií k bakteriím ostatním. Obě tyto skupiny mají poměrně specifické environmentální požadavky, pokud jde o pH, teplotu a rozpuštěný kyslík. Reprodukují se mnohem pomaleji než heterotrofní bakterie [13, 21].

Kombinace řízené nitrifikace a denitrifikace se v technologii vody užívá pro odstraňování dusíku při biologickém čištění odpadních vod. Důležité je správné nastavení oxických a anoxických period v aktivaci [14, 19]. Z mikrobiologického hlediska tak musí být při odstraňování dusíku splněny protichůdné podmínky:

- 1) nízká koncentrace organických látek, dostatek kyslíku, vyšší stáří kalu pro převážně autotrofní nitrifikaci,
- 2) anoxické podmínky bez přítomnosti rozpuštěného kyslíku, s dostatečným zdrojem organického substrátu pro heterotrofní denitrifikaci.

1.2.1 Podmínky denitrifikace

Existují-li pro denitrifikaci vhodné podmínky, může nastat prakticky kdekoli, protože bakterie schopné denitrifikace jsou všudypřítomné a denitrifikace se proto objevuje nejen ve sladkovodních a mořských systémech, ale také v půdě [22]. Vhodné podmínky zahrnují přítomnost početné aktivní populace denitrifikačních bakterií, anoxické prostředí a přítomnost rozpustného, snadno rozložitelného organického substrátu. Mezi další faktory ovlivňující průběh denitrifikace patří koncentrace rozpuštěného kyslíku, pH, teplota a přítomnost živin (nutrietů) [23].

1.2.1.1 Denitrifikační bakterie

Přestože je denitrifikace schopna řada organismů, včetně hub a prvoků (*Loxodes*), nejvíce denitrifikačních organismů řadíme mezi fakultativně anaerobní bakterie, které se mohou množit jak v přítomnosti, tak nepřítomnosti kyslíku za využití různých metabolických způsobů. Fakultativní anaerobní bakterie tvoří přibližně 80 % bakterií, které můžeme nalézt v aktivovaném kalu, přičemž denitrifikační schopnost je široce rozšířena i mezi nepřibuznými druhy. Rody *Alcaligenes*, *Bacillus* a *Pseudomonas* obsahují největší množství denitrifikačních bakterií [21, 24]. Rozmanitost denitrifikačních komunit v jiných prostředích, jako např. v půdě, je běžně vyšší než v čistírenských procesech odpadních vod. Množství dominantních populací v denitrifikačních komunitách se také podstatně liší od jednoho čistírenského zařízení ke druhému v závislosti na vlastnostech přítoku, konfiguraci čištění, provozních podmínkách, apod. [15].

Biochemické způsoby denitrifikace zahrnují postupnou přeměnu dusičnanových iontů až na molekulární dusík. Tato přeměna je založena na redukci dusičnanových iontů na ionty dusitanové, dusitanových iontů na oxid dusnatý (NO), konverze oxidu dusnatého na oxid dusný (N₂O) a konverze oxidu dusného na molekulární dusík (N₂) (rovn. (6)) [25–27].



Během každého kroku je zapotřebí působení určitého enzymu, a to např. nitrát reduktázy (Nar), nitrit reduktázy (Nir), reduktázy oxidu dusnatého (Nor) a reduktázy oxidu dusného (Nos). Některé denitrifikační bakterie uvolňují během denitrifikace všechny tři meziproducty,

zatímco ostatní bakterie mohou uvolňovat pouze jeden, dva či žádný z meziproduktů. Denitrifikace může být považována za komunitní proces, protože řada denitrifikačních organismů neprodukuje celou kompletní sadu enzymů k dokončení reakce a spolupracují tak na dokončení procesu [28].

1.2.1.2 Organický substrát

Spíše než množství dusičnanů (a dusitanů) přítomných v odpadní vodě, je za nejdůležitější faktor určující denitrifikaci považováno množství přítomného organického substrátu, jehož nedostatek může denitrifikaci zabránit. Při optimálních podmínkách se NO_3^- a NO_2^- převedou na N_2 z více než 95 % [30]. Denitrifikační bakterie mohou jako zdroj uhlíku využívat organické sloučeniny běžně se vyskytující v odpadní vodě (tzv. interní zdroj, např. přírodní substráty rostlinného či živočišného původu z průmyslových odpadních vod z potravinářství); při deficitu interních zdrojů organického uhlíku se do vody přidávají ještě externí zdroje² [14]. Denitrifikační bakterie jsou schopny využít širokou škálu rozpustných organických látek. Pro jednotlivé sloučeniny však není účinek stejně efektivní, což naznačují i velké rozdíly v účinnosti denitrifikace a rozdílné kvantitativní požadavky denitrifikačních bakterií na jednotlivé substráty. Jako nejlepší se ukázaly být jednoduché organické sloučeniny (methanol, ethanol, acetát, glukóza, apod.) [16, 21]. Tyto organické látky jsou při denitrifikaci oxidovány na oxid uhličitý a slouží jako donory elektronů v elektronovém transportním řetězci. Čím větší je poptávka po elektronových donorech, tím větší je šance, že dojde k denitrifikaci a to i při aerobních podmínkách.

V současné době je cenově nejdostupnějším substrátem methanol, kterému se dává přednost i pro jeho komplexní oxidaci a produkci menšího množství kalu, který je pak nutno likvidovat.

Rostoucí náklady spojené s nutností dávkovat externí organický substrát daly za vznik denitrifikačním procesům, které se bez něj obejdou, jako např. bioelektrochemický reaktor využívající elektrodu nebo elektricky generovaný vodík jako donor elektronů pro denitrifikaci [13, 32].

Změny ve faktorech ovlivňujících denitrifikaci, (v čele právě s organickým substrátem) mají za následek buněčnou odezvu v podobě změn exprese a aktivity enzymů, což má vliv na průběh denitrifikace a tvorbu meziproduktů. V některých případech se tak může v systému

² Stejný případ i pro fosfor, jehož alespoň stopová koncentrace ($0,5 \text{ mg.l}^{-1}$) je také potřebná k bakteriálnímu růstu a měla by být nastavena, pokud není přítomna v čištěné vodě [31].

nahromadit značné množství dusitanů, které brzdí celý proces denitrifikace, jelikož většina heterotrofních denitrifikačních bakterií je inhibována při koncentraci dusitanů 200 mg.l^{-1} [33]. K hromadění dusitanů dochází zejména v průběhu denitrifikačních procesů, které jsou nedostatečně zásobené organickým substrátem [34]. Byla studována i možná souvislost mezi akumulací dusitanů a použitým zdrojem uhlíku [35]. Z použitých substrátů (acetát, methanol a glukóza) byla právě glukóza vyhodnocena jako zdroj uhlíku, při jehož použití dochází k nejvyšší akumulaci dusitanů. I další studie [36] ukazuje, že glukóza, i přes její široké použití, není vždy nejvhodnějším zdrojem uhlíku pro denitrifikaci. V porovnání s acetátem a citrátem, jež se mohou přímo účastnit metabolického procesu bez nutnosti modifikace, vyžaduje glukóza určitou enzymatickou konverzi před tím, než vstoupí do metabolismu většiny denitrifikačních bakterií. Při použití směsi glukózy a acetátu (50/50) však bylo dosaženo vyšší účinnosti odstranění dusičnanů v porovnání s účinností jednotlivých substrátů [37].

Nízký poměr C : N může mít za následek také akumulaci dalšího možného meziprojektu denitrifikace oxidu dusného (N_2O). Jeho tvorba je ovlivněna retenčním časem, typem použitého substrátu, nízkými hodnotami pH, teplotou (při vyšších teplotách se zvyšují požadavky na vyšší dávky substrátu), přítomností kyslíku apod. Poměr C : N se ale zdá být rozhodujícím parametrem [30, 38, 39]. Tvorba meziprojektů naopak není ovlivněna počáteční koncentrací NO_3^- [36].

1.2.1.3 Anoxické prostředí

Dusičnanový (nebo dusitanový) dusík slouží v tzv. anoxickém prostředí jako konečný akceptor elektronů pocházejících z oxidace organického substrátu [40, 41]. Anoxické prostředí je dáno hodnotami oxidačně redukčního potenciálu (ORP) od -50 do $+50 \text{ mV}$ [14], příp. -100 až $+100 \text{ mV}$ [21]. Jiní autoři [42] spojují s dovršením denitrifikace a nástupem anaerobních podmínek až hodnoty -200 mV . S hodnotami ORP obvykle úzce souvisí koncentrace rozpuštěného kyslíku. Obecně je koncentrace rozpuštěného kyslíku funkcí teploty, tlaku, salinity a biologické aktivity ve vodě (rozpuštěnost kyslíku ve vodě, která je ve styku se vzduchem nasyceným vodní párou při tlaku $101\,325 \text{ Pa}$, je $8,3 \text{ mg.l}^{-1}$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$) [4]. Za anoxických podmínek není ve vodě přítomen žádný rozpuštěný elementární kyslík. Kompletní anoxické podmínky však nejsou bezpodmínečně nutné, denitrifikace se obecně objevuje při koncentracích $\text{O}_2 \leq 0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ (tzv. suboxické prostředí) [22]. Avšak i značná část

aerobních mikroorganismů může využívat pro oxidaci kyslík vázaný v dusitanech a dusičnanech, které redukuje převážně na elementární dusík. Z různých přírodních i umělých ekosystémů byly izolovány aerobní denitrifikační bakterie tolerující koncentrace O_2 vyšší než 5–6 $mg.l^{-1}$ [15]. Tato schopnost tzv. nitrátové (resp. nitritové) respirace je evolučně starší, než využití molekulárního kyslíku. Dnes má velký ekologický význam především v mikroaerobních a anoxických podmínkách (zejména pokud se periodicky střídají s aerobními), což je poměrně běžné ve vodním prostředí. V aerobních podmínkách jsou oba akceptory (kyslík a dusičnan) využívány paralelně, kyslík je však poněkud výhodnější [43].

Denitrifikační bakterie se řadí mezi tzv. fakultativně anaerobní, které jsou schopny využít jak volný molekulární kyslík, tak dusičnany a dusitany při oxidaci organického substrátu, aby tak získaly uhlík a energii pro svůj buněčný růst a aktivitu. V jeden okamžik jsou však schopny využít pouze jednu molekulu z určitého zdroje [21]. Využití volného molekulárního kyslíku je bakteriemi upřednostňováno před využitím dusitanů a dusičnanů, protože využití volného molekulárního kyslíku přináší více buněčné energie. Proto v přítomnosti koncentrace rozpuštěného kyslíku vyšší než 1,0 $mg.l^{-1}$ aktivují denitrifikační bakterie svůj enzymatický aparát pro využití volného molekulárního kyslíku a deaktivují enzymatické mechanismy pro využití dusitanů a dusičnanů [40]. Také platí, že čím je vyšší koncentrace O_2 , tím je vyšší koncentrace meziproductů. V konečném důsledku tak může volný molekulární kyslík denitrifikaci zcela inhibovat [36].

Rozdíl mezi nitrátovou respirací a denitrifikací pomocí „pravých“ denitrifikačních bakterií může být dalším důvodem k hromadění dusitanů během reakce. Ve smíšených bakteriálních kulturách vedle sebe existují bakterie využívající pouze nitrátovou respiraci (akceptorem elektronů jsou dusičnany, konečným produktem dusitany), společně s bakteriemi, které používají jako akceptor elektronů dusitany a konečným produktem je následně plynný N_2 . V prvním případě dosahují buňky až třikrát vyššího energetického výnosu než v případě druhém, což je ve smíšených kulturách zvýhodňuje. Při prováděném experimentu byl ve skutečnosti pouze jeden ze 14 izolátů získaných z denitrifikačních aerobních granulí schopen zcela redukovat dusičnan na plynný N_2 , přičemž všechny byly schopny redukovat dusičnan na dusitan [25]. Navíc ze studií, které se zabývají inhibicí enzymů vlivem kyslíku, je zřejmé, že mezi těmito enzymy je nitrát reduktáza, která redukuje dusičnany na dusitany, na kyslík nejméně citlivá [44].

K zamezení akumulace by měly být použity kontrolní parametry pH a ORP, na jejichž základě by se mělo řídit dávkování substrátu a vůbec celkový proces denitrifikace [35].

1.2.1.4 pH

Pro většinu bakterií leží optimální pH obvykle blízko neutrální hodnoty. Při optimálním pH rostou bakterie nejlépe, stačí však odchylka ± 1 jednotky od optima a u většiny bakterií růst přestává. Hodnota pH má vliv nejen na aktivitu bakterií, ale ovlivňuje i stupeň ionizace substrátu a nutrientů v odpadní vodě a jejich transport do buněk bakterií. Naopak, použitý substrát a konečné produkty bakterií mohou mít vliv na pH, které se v systému ustaví. Problémy spojené s odchýlením od optimálních hodnot pH v zařízeních pro biologické čištění odpadních vod zahrnují pokles enzymové aktivity bakterií, přerušování tvorby vloček kalu, produkci H_2S (při nízkém pH) či naopak tvorbu NH_3 při zvýšeném pH [21].

Denitrifikace může probíhat v poměrně širokém rozmezí hodnot pH, optimum však leží opět mezi hodnotami 7,0–7,5. Denitrifikace je relativně odolná vůči kyselosti, ale může být zpomalena při nízkém pH. Např. rozsah hodnot pH 6,5–8,5 přijatelný pro správnou tvorbu vlastních vloček v procesech s aktivovaným kalem, je pro denitrifikaci též vyhovující [40].

Co se týče vztahu mezi pH a akumulací meziproductů, při hodnotách pH 7,0–9,0 (nezávisle na zdroji uhlíku) nebyla zjištěna přítomnost N_2O . Naopak jeho podstatná akumulace byla pozorována při nižších hodnotách pH 6,0–6,5. Při těchto hodnotách pH byla pozorována i akumulace NO_2^- . Akumulace obou meziproductů je pravděpodobně způsobena konkurencí o elektrony mezi čtyřmi redukčními kroky v průběhu denitrifikace, resp. mezi čtyřmi reduktázami, které tyto kroky katalyzují [39, 45].

1.2.1.5 Teplota

Vzhledem k tomu, že denitrifikace je biologický děj, probíhá s rostoucí teplotou rychleji, a naopak, s klesající teplotou se její rychlost snižuje. Teplota ovlivňuje rychlost difuze substrátu a nutrientů do buněk a ovlivňuje i míru enzymatické aktivity, kdy se s každým dalším navýšením o 10 °C aktivita bakterií téměř zdvojnásobí. Nicméně pokud se překročí optimum pro buněčný růst, enzymy podléhají denaturaci a nejsou dále schopny katalyzovat biochemické reakce. Nejrozšířenější skupinou jsou bakterie, které rostou při teplotách 20–50 °C (tzv. mezofilní bakterie) [21]. Při teplotách pod 5 °C pak dochází k útlumu denitrifikace. Některé zdroje uvádějí útlum již od teploty 8 °C [31]. Teplejší odpadní voda má také nižší afinitu k rozpuštěnému kyslíku, nežli voda chladnější, a proto k denitrifikaci dochází snáze za vyšších teplot, kdy je rozpuštěný kyslík ve vodě rychleji vyčerpán [40].

1.3 Aktivovaný kal

Proces s aktivovaným kalem je velmi účinný a rozšířený způsob čištění odpadních vod po celém světě díky své univerzálnosti a flexibilitě, kdy změnou procesních parametrů dochází k produkci odtokové vody o požadované kvalitě [46, 47]. Aktivační proces, nebo také aktivace, je nejstarší kontinuální kultivace mikroorganismů v nesterilních podmínkách. Aktivovaným kalem byl kal nazván, protože se chová aktivně ve smyslu odstraňování organického znečištění z odpadních vod [19], nebo také proto, že vytváří aktivní hmotu mikroorganismů schopných aerobně stabilizovat odpad [47].

Princip biologického čištění aktivací spočívá ve vytvoření aktivovaného kalu v provzdušňované aktivační nádrži. Aktivovaný kal je shlukem mikroorganismů, většinou bakterií, agregovaných tzv. bioflokulací a obsahující i jiné organismy, jako jsou např. houby, plísně, kvasinky, prvoci aj., ale také z vody adsorbované suspendované a koloidní látky. Tak např. rolí prvoků v aktivovaném kalu je odstranit rozptýlené bakterie a přispět tak k vytvoření čistého odtoku.

Tvorba aktivovaného kalu je závislá na třech krocích: prvním je přenos potravy z odpadní vody do organismu, poté přeměna odpadu do využitelné formy a třetím krokem je flokulace [1]. Pomocí mikrobiální populace lze převést cca 25 % koloidní a rozpuštěné organické hmoty na stabilní konečné produkty a zbylých 75 % na nové buňky, které mohou být odstraněny jako kal. Přítomné organické zatížení je tak začleněno buď jako součást biomasy, nebo je naopak uvolněno ve formě plynných produktů (CO_2 , CH_4 , apod.) [48].

1.3.1 Vlastnosti aktivovaného kalu

Složení a vlastnosti aktivovaných kalů se velmi liší a mohou se časem měnit. Kvalitativní a kvantitativní složení kalu závisí hlavně na složení substrátu, na němž byl daný kal vypěstován a na hodnotách technologických parametrů během kultivace (na době zdržení, zatížení a stáří kalu). Bez ohledu na tyto skutečnosti zůstávají základní komponenty kalů stejné. Hlavní složkou je voda (95–99 %), která je přítomna v různých formách – volná, uvnitř vloček, kapilární voda, která přilne k povrchu jednotlivých částic kalu, a chemicky vázaná voda v částicích [1].

Růst a převaha typů mikroorganismů je dána řadou okolností, včetně druhu odpadu – organické hmoty (substrátu) a rychlosti metabolismu. Převaha určitého mikroorganismu může být indikátorem účinnosti čištění [13]. Navzdory různým provozním podmínkám v čistírnách odpadních vod (a stejně tak rozdílným regionálním a klimatickým podmínkám) se zdají být struktury společenství mikroorganismů dosti podobné ve složení bakteriálních skupin. Možným vysvětlením je, že největší zdroj bakterií pochází z lidského odpadu, který je homogenní ve všech regionech a lokalitách po celém světě. Proto je složení aktivovaného kalu všude podobné [46].

Denitrifikační bakterie se do aktivovaného kalu dostávají z fekálního odpadu, prostřednictvím infiltrace a z přítoku vody, tj. jako půdní a vodní organismy [21]. Pro experimentální ověření zdrojů bakterií byla použita surová a syntetická odpadní voda ve vsádkovém typu operace za přítomnosti filtrovaného a nefiltrovaného vzduchu z venkovního prostředí. Výsledky prokázaly, že surová odpadní voda je hlavním zdrojem bakterií pro společenstva v aktivovaném kalu. Bakterie z atmosférického vzduchu jsou sice schopny vytvářet usaditelné vločky, ale nejsou schopny konkurence jako ty ze surové vody [46].

Na rozdíl od čistých kultur, ve kterých jsou jednotlivé bakterie většinou volně pohyblivé, vyskytují se bakterie v aktivovaném kalu převážně ve formě zoogly (shluk buněk bakterií spojených pomocí hlenovitých látek vyloučených z jejich povrchu). Aktivovaný kal se liší od většiny čistých kultur mikroorganismů také tím, že je schopen se oddělovat od kapalně fáze prostou sedimentací. Dobrá flokulace a sedimentace vloček kalu je jednou z nejcennějších vlastností této přirozené směsné kultury [19].

Denitrifikační bakterie jsou snadno začlenitelné do vloček kalu. Některé denitrifikační bakterie vločky přímo vytváří, většina jich je však do vloček začleněna přes kompatibilní povrchové náboje nebo působením povlaku sekretu prvoků, vířníků, hlístic, apod. Denitrifikační bakterie jsou ve vločkách kalu přítomny v počtu bilión/gram a představují přibližně 80 % všech flokulovaných a dispergovaných bakterií v procesu. Existuje nespočet rodů bakterií obsahujících různé druhy denitrifikačních bakterií (Tab. 1.1) [21].

Tabulka 1.1 Rody bakterií vyskytujících se v aktivovaném kalu, které obsahují druhy denitrifikačních bakterií

<i>Achromobacter</i>	<i>Enterobacter</i>	<i>Moraxella</i>
<i>Acinetobacter</i>	<i>Escherichia</i>	<i>Neisseria</i>
<i>Agrobacterium</i>	<i>Flavobacterium</i>	<i>Paracoccus</i>
<i>Alcaligenes</i>	<i>Gluconobacter</i>	<i>Pseudomonas</i>
<i>Bacillus</i>	<i>Holobacterium</i>	<i>Rhizobium</i>
<i>Chromobacterium</i>	<i>Hypnomicrobium</i>	<i>Spirillum</i>
<i>Corynebacterium</i>	<i>Kingella</i>	<i>Thiobacillus</i>
<i>Denitrobacillus</i>	<i>Methanonas</i>	<i>Xanthomonas</i>

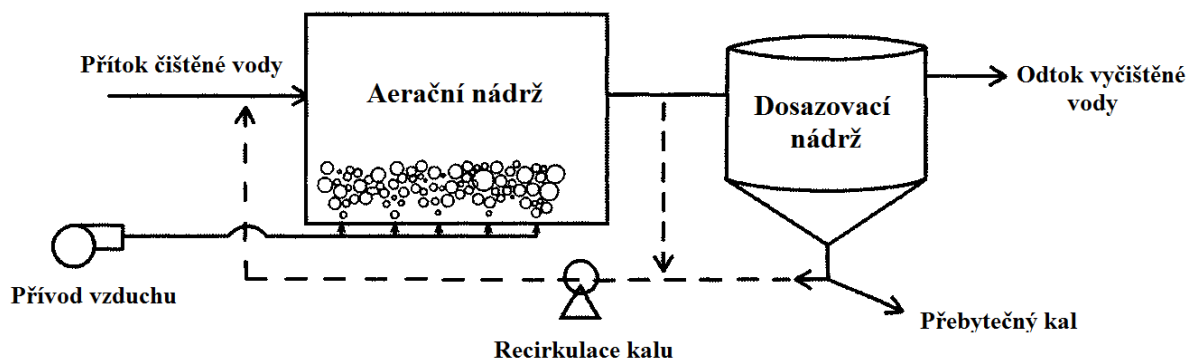
Tvorba vloček není bezpodmínečně nutná pro účinné odstranění rozpuštěných organických látek z odpadní vody. Je však nutná pro získání čirého odtoku vyčištěné odpadní vody a dostatečně zahuštěného recirkulovaného aktivovaného kalu [19]. Nicméně velikost vloček aktivovaného kalu hraje v procesu čištění významnou roli. Výsledky [49] ukázaly, že koncentrace rozpuštěného kyslíku ve středu vločky byla nižší než na jejím povrchu a koncentrace se též lišily u vloček různých velikostí. V reálných čistírnách odpadních vod má většina vloček průměrnou velikost v rozmezí 68 až 183 μm . U vloček s velikostí 100–250 μm klesla koncentrace rozpuštěného kyslíku v jádru vloček o 10–55 %, zatímco u vloček s velikostí menší než 100 μm byly koncentrace relativně rovnoměrné. Podobný jev nastal i při distribuci NH_4^+ a NO_3^- . U vloček s velikostí menší než 61 μm pak pronikl rozpuštěný kyslík, NH_4^+ a NO_3^- téměř celou částicí. Lze tedy usuzovat, že vlastnosti mikroprostředí uvnitř vloček souvisí s jejich velikostí, která má vliv na bakteriální složení a distribuci funkční mikroflóry.

V posledním desetiletí vzbudilo velký výzkumný zájem také použití aerobního granulovaného kalu (aerobní mikrobiální granule), který lze též použít ke kompletnímu procesu nitrifikace/denitrifikace se současným odstraněním fosforečnanů [50].

1.3.2 Uspořádání aktivačního procesu

V základním uspořádání (Obr. 1.2) sestává aktivace z aerované aktivační nádrže, v níž dochází k procesu čištění odpadní vody za současné produkce aktivovaného kalu. Z areační nádrže odtéká směs odpadní vody a aktivovaného kalu do dosazovací nádrže, v níž se obě tyto složky oddělí sedimentací. Vyčištěná odpadní voda odtéká z biologické čistírny, kdežto

sedimentací zahuštěný kal je z části vracen do aerované aktivační nádrže, přebytečný kal je odváděn [51]. Recirkulace biomasy umožňuje mikroorganismům, aby se přizpůsobily změnám ve složení odpadní vody v poměrně krátké době, a také umožňuje lepší stupeň kontroly nad aklimatizovanou bakteriální populací [47].



Obr. 1.1 Schéma základního uspořádání aktivačního procesu

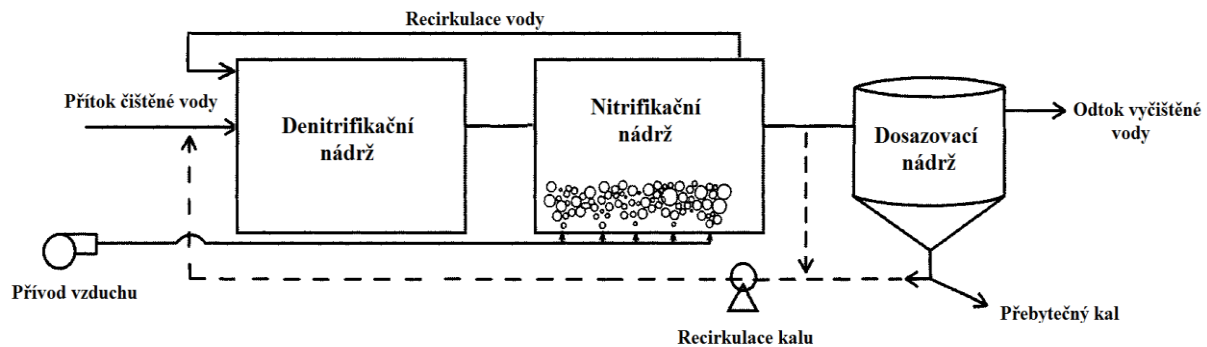
Aktivační a v návaznosti na ni dosazovací nádrž jsou provozovány převážně jako kontinuálně protékané jednotky, při čemž aktivační nádrž je soustavně aerována. Aeraci se zároveň udržuje aktivační směs ve vznosu. Při požadované denitrifikaci dusičnanů mechanicky předčištěná voda postupuje do aktivační nádrže, která v tomto případě není aerována. Míchání se provádí povrchovými a ponornými míchadly. Anoxické zóny mohou být též začleněny rovnou do konstrukce aeračních nádrží [47]. Při záměru zvýšit odstranění fosforečnanů biologickým způsobem se do průtočného profilu odpadní vody zařazuje anaerobní nádrž či zóna [51].

Existuje celá řada modifikací aktivačního procesu [41, 52–54]. Nejběžnějším typem procesu je zcela míchaný systém, kde přívod vody je zaveden do několika míst pro usnadnění homogenizace obsahu [48].

U některých typů aktivace se dosahuje vytvoření anoxických podmínek v časové následnosti s podmínkami oxickými (aerobními) v jednom prostoru střídáním časových úseků s aerací a s pouhým mechanickým promícháváním nádrže [51]. Aktivační systémy s tzv. predenitrifikací, kdy anoxická zóna je předřazena oxické, jsou nejjednodušší a nejrozšířenější modifikací aktivačního procesu pro biologické odstranění dusíku.

Dnes je nejrozšířenější tzv. jednokalový systém (Obr. 1.3), kdy jedna směšná kultura zajišťuje odstranění organických látek a současně nitrifikaci a denitrifikaci. Aerační nádrž zajišťuje

nitrifikaci amoniakálního dusíku na dusičnanový a vzniklé dusičnany jsou převáděny recyklem do denitrifikační nádrže, která je první nádrží v lince, kam je též recyklován aktivovaný kal oddělený z vody v dosazovací (poslední) nádrži.



Obr. 1.2 Schéma jednokalového systému

Při vhodné intenzitě aerace může docházet k odstraňování dusíku i v jednostupňové aktivaci, když na povrchu vloček dochází k nitrifikaci, zatímco uvnitř vloček jsou vhodné podmínky pro denitrifikační bakterie. Probíhá tak simultánní nitrifikace a denitrifikace (SND). V technologické praxi je uspořádání SND představováno oběhovou (karuselovou) aktivací. Nitrifikační a denitrifikační prostory nejsou fyzicky odděleny; k aktivaci dochází za plynulého přísunu kalu a odvodu vyčištěné vody a denitrifikace probíhá v těch místech nádrže, kde ve vodě není rozpuštěn kyslík (byl spotřebován činností mikroorganismů) [14, 55, 56]. Diskontinuální uspořádání SND je představováno technologií SBR (Sequencing Batch Reactor). Sekvenční vsádkový/fázový reaktor je navíc schopen odstranit dusík společně s fosforem během střídajících se aerobních, anoxických a anaerobních fází [37]. Průběh nitrifikace a denitrifikace ve společném prostředí je výhodný, protože snížené pH způsobené nitrifikačními bakteriemi je částečně neutralizováno zvýšením alkality v důsledku denitrifikace. Mezi nejdůležitější faktory, které ovlivňují SND, patří přítomnost organického uhlíku, koncentrace rozpuštěného kyslíku a velikost vloček. Optimální koncentrace rozpuštěného kyslíku pro SND se udává $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ [27, 57].

Pro dosažení vize současné nitrifikace a denitrifikace v jednom reaktoru jsou stále častěji izolovány kmeny bakterií schopné nejen aerobní denitrifikace, ale také heterotrofní nitrifikace [58, 59]. Nově překlasifikované transformační cykly dusíku zahrnující i aerobní denitrifikaci či denitrifikaci pomocí nitrifikačních bakterií názorně popisuje ve své práci Ahn [60].

1.4 Biofiltr

Další možností snižování obsahu dusičnanů v odpadních vodách je aplikace biofiltru. Jedná se o válcové nádrže (kolony) s náplní, přes kterou protéká odpadní voda. Na náplni kolony se vytvoří a zachytí slizovitý povlak mikroorganismů, tzv. biofilm, v němž probíhá vlastní čištění. Princip aerobního biologického čištění odpadních vod v biofilmových reaktorech je v podstatě shodný s čištěním pomocí aktivovaného kalu, protože se při něm uplatňují všechny tři základní faktory tohoto procesu, tj. aerobní mikroorganismy (především bakterie), kyslík a organická hmota, která je rozkládána mineralizačními pochody. Rozdíl oproti aktivaci spočívá v tom, že mikroorganismy směsné kultury nejsou ve vločkách vznášejících se v aerované nádrži, ale jsou uloženy na pevném podkladě (nosiči), na němž vytvářejí biologickou vrstvu (biofilm). Vedle mikrobiálního rozkladu organických látek a jiných mikrobiálních dějů (např. nitrifikace) se uplatňují i děje sorpční [17, 61].

Výhodou oproti suspenzním systémům jsou nižší požadavky na prostor při budování nebo rozšiřování technologie. Technologie je též stabilnější, protože biofilm zadržuje mikroorganismy v systému. Nevýhodou je naopak horší využití uhlíku v přitékající odpadní vodě mikroorganismy pro denitrifikaci, což vede ke zvýšení nákladů spojených s přidáním externího zdroje uhlíku. Systém též hůře reaguje na skokové zatížení, protože množství biomasy v biofilmu je pevně dané na základě plochy nosiče [62].

1.4.1 Vlastnosti biofilmu

Biofilm není v celé své vrstvě homogenní, ale je stratifikován. Vrstva, která je ve styku s vodným prostředím je oxická, směrem k nosiči však koncentrace kyslíku klesá a pokud není jeho transport z vodné vrstvy dostatečně rychlý ve srovnání s jeho spotřebou mikrobiálními procesy, vytváří se vrstva anoxická a anaerobní. Denitrifikace tak může probíhat ve vnitřních vrstvách biofilmu i v případě silně oxických poměrů ve vodě (koncentrace O_2 nad 10 mg.l^{-1}). Oxická vrstva biofilmu, zvaná aktivní biofilm, má tloušťku 50 až 150 μm . Celková tloušťka biofilmu, která bývá i přes 5 mm, je závislá na způsobu provozu. Koncentrace aktivní biomasy v biofilmu závisí na jeho typu a morfologii. Tak např. nitrifikující biofilm o tloušťce 0,5 mm měl koncentraci biomasy 150 kg.m^{-3} , kdežto denitrifikující biofilm o tloušťce 4 mm jen 80 kg.m^{-3} [17]. Může rovněž nastat případ, kdy vlivem růstu biomasy přestane být některá z vnitřních částí biofilmu zásobena jak kyslíkem, tak nutrienty a oddělí se od podpůrného média. Na tomto místě pak začne růst nová vrstva biofilmu a oddělená biomasa se snadno usadí v sekundární sedimentační nádrži [48].

1.4.2 Tvorba biofilmu

Technika kultivace ve formě biofilmu patří do skupiny kultivací s tzv. imobilizovanými buňkami. Imobilizace buněk může být přirozený proces, stejně tak ale může být vyvolána uměle [61]. Imobilizací jsou označovány techniky používané pro fyzikální nebo chemickou fixaci buněk, organel, enzymů či jiných proteinů na pevný povrch, případně zadržovaných membránou za účelem zvýšení jejich stability a umožnění jejich opakovaného nebo kontinuálního používání. Obecně lze rozlišit imobilizaci, kdy je enzym vázán na povrchu nosiče, a mikroenkapsulaci, kdy je enzym začleněn do prostorové struktury. Ve druhém případě dojde k zachycení enzymu do polymerní struktury, která dovolí substrátu a produktům volně procházet, zatímco enzym zůstává zachycen.

Z tohoto pohledu lze i biofilm, který vznikl na povrchu nosiče samovolně, označit za pasivní imobilizaci buněk, protože mikrobiální buňky zachycené na povrchu nosiče jsou fixovány do matrice polysacharidů, které jsou jejich vlastním produktem. Proces tvorby biofilmu pak probíhá ve třech krocích: zachycení, kolonizace a rozvoj [63]. Tím se biofilm liší od ostatních imobilizovaných kultur, kdy buňky jsou fixovány k povrchu nosiče kovalentními vazbami, chelátovými vazbami, či jinými umělými způsoby [19].

V praxi biologického čištění odpadních vod nachází největší využití imobilizace mikroorganismů adsorpcí díky výhodám, jako jsou nízké náklady a univerzálnost [61].

1.4.3 Nosiče biofilmu

Náplň v biofiltru je nosičem biofilmu a patří jí významná role při vytváření příznivých podmínek pro jeho rozvoj. K zajištění co nejrovnoměrnějšího rozložení tenké vrstvy biomasy se používají materiály s velkým specifickým povrchem [61]. Materiály používané v minulosti, jako šterk, vápenec či struska jsou nyní nahrazeny materiály syntetickými, především z PVC, polyesteru, či polyuretanu [64], na které jsou naočkovány mikroorganismy, např. z aktivovaného kalu. Syntetické materiály mají sice vyšší pořizovací náklady, ale mají větší volný prostor zajišťující dobrou cirkulaci vzduchu (vzduch obvykle cirkuluje přirozeně, nucené větrání se využívá pouze u silně znečištěných odpadních vod) a větší specifický povrch. Jsou také lehčí než ostatní náplňová média [48]. V souvislosti s těmito materiály vždy platilo, že nosič biofilmu je pouze materiálem nesoucím biofilm, který svými vlastnostmi nijak neovlivňuje biochemické procesy probíhající v biofilmu [19]. V současné době však získávají na významu nerozpustné biologicky odbouratelné polymery, které slouží nejen jako nosič biofilmu, ale současně jako zdroj uhlíku. Pevné substráty jsou používány jako

alternativy ke kapalným zdrojům uhlíku, protože jsou přístupné pouze mikroorganismům díky jejich enzymatickému působení a nehrozí tak riziko předávkování systému jako v případě tekutých zdrojů uhlíku. Existují dva druhy pevných uhlíkových zdrojů. V první řadě se jedná o syntetické polymery, zejména termoplasty, které lze snadno zpracovat do požadovaných tvarů a velikostí. Příkladem může být použití biopolymeru polykaprolaktonu (PCL) [65]. Velice slibným je též polymer poly(3-hydroxybutyráteco-3-hydroxyvalerát) (PHBV). Nepřiměřené náklady však brání jeho širšímu uplatnění. Řešením je smísení s jinými vhodnými polymery, např. s polyoctovými kyselinami, což umožňuje dosáhnout rovnováhy mezi náklady a výkonem [66]. Druhým typem pevných uhlíkových zdrojů jsou přírodní materiály zahrnující kůru stromů, pšeničnou slámu, bavlnu, ale též např. starý papír. Tyto materiály však mohou způsobit zvýšené koncentrace rozpuštěného organického uhlíku a amoniaku na výroku; problém bývá i se zabarvením odtékající vyčištěné vody. Proto je vhodné vyvíjet nové typy substrátů kombinací levného organického materiálu s biologicky rozložitelnými plasty a snížit tak cenu nákladů bez zhoršení kvality vyčištěné odpadní vody. Možné kombinace jsou např. mezi alifatickými polyestery (jako PCL nebo PHBV) a škrobem [67].

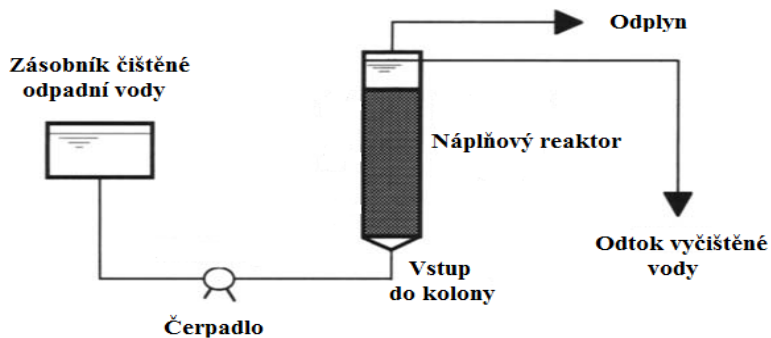
Další možností jsou tzv. gelové nosiče (kuličky), které v sobě obsahují zachycené (imobilizované) bakterie, např. z aktivovaného kalu. Použitými materiály mohou být polyethylenglykol, polyvinylalkohol či jiné mikroporézní materiály. Výhodou gelových nosičů je jejich snadná oddělitelnost od odpadní vody a navíc díky imobilizaci nedochází k vymývání bakterií z reaktoru. Ve srovnání s konvenčním aktivovaným kalem mají gelové kuličky větší odolnost vůči přenosu kyslíku, protože rozpuštěný kyslík do kuliček proniká obtížněji [68, 69]. Obdobou těchto nosičů je biotechnologie Lentikats, která se liší použitým materiálem nosiče. Částice Lentikats je možné si představit jako čočku, v které jsou uzavřeny (imobilizovány) enzymy nebo mikroorganismy. Povrch matrice (čočky) je tvořen z polyvinylalkoholu, což je hydrogel s vynikajícími fyzikálně-mechanickými vlastnostmi, který dále poskytuje i dlouhodobou mechanickou stabilitu. Polyvinylalkohol je navíc biologicky obtížně odbouratelný a netoxický. Do systému není nutné přidávat organický substrát na produkci nové biomasy, což představuje o 10 % nižší spotřeba organického substrátu oproti technologiím, které využívají volnou biomasu. Tato biotechnologie je řazena jako nitrifikace a denitrifikace v kontinuálním uspořádání a produkuje zanedbatelné množství kalu, tj. nemá tedy klasické kalové hospodářství a eliminuje potřebu rozměrných dosazovacích nádrží [70].

1.4.4 Biofilmové reaktory

Z hlediska uspořádání lze biofilmové reaktory dělit na reaktory s pevnou náplní, rotační biofilmové reaktory a reaktory s náplní ve vznosu.

1.4.4.1 Reaktory s pevnou náplní

Tento typ náplňového reaktoru s průtokem zdola nahoru patří mezi nejstarší typy. Reaktorem je svislá kolona vyplněná vhodnou náplní (kameny, plasty, keramická náplň, apod.) (Obr. 1.5). Odpadní voda je přiváděna do spodní části reaktoru a postupuje náplní nahoru, kde se odvádí vyčištěná voda. Reaktory mají hydraulický režim postupného toku. Vstupní část reaktoru bývají více zatíženy, což vytváří podmínky pro zonaci ve složení mikroflóry v jeho průtočném profilu [17].



Obr. 1.3 Schéma náplňového reaktoru

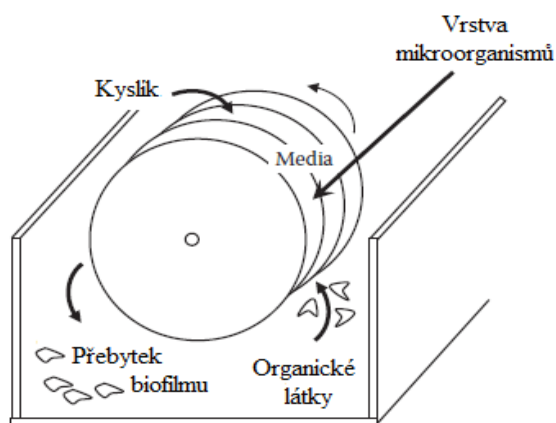
Charakteristickým rysem je, že většina biomasy se nachází ve formě suspenze ve spodní části reaktoru v prostorách mezi náplní; pouze menší část biomasy (asi 25 až 50 %) roste na povrchu náplně ve formě biofilmu. Při konstrukčním řešení s opačným směrem proudění odpadní vody se biomasa naopak nachází z větší části ve formě biofilmu a z menší části v suspenzi v prostorách náplně. Přebytek biomasy a látek v suspenzi je v případě průtoku shora dolů vyplavován z reaktoru [53].

Obdobou reaktoru s pevnou náplní jsou tzv. denitrifikační lože. Jedná se o velké kontejnery naplněné vedlejšími produkty z výroby dřeva, jako jsou štěpky nebo piliny, které působí jako zdroj uhlíku pro denitrifikační bakterie. Tyto materiály jsou používány kvůli jejich vysokému poměru C:N, komerční dostupnosti, nízkým nákladům, vysoké propustnosti a dlouhé persistenci. Na Novém Zélandu byla provedena studie [71] s denitrifikačním ložem

o rozměrech 176 m × 5 m × 1,5 m. Lože bylo naplněno směsí pilin a štěpky borovicového dřeva a čistilo odpadní vody z hydroponického skleníku. Odtoková voda ze skleníku byla čerpána do jednoho konce denitrifikačního lože pod povrch štěpky s průměrným průtokem $145 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1} \pm 9 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, přičemž odstranění dusičnanů dosahovalo hodnot $4,6\text{--}11,2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Z povrchové emise CO_2 a uvolněných rozpuštěných uhlíkatých látek byla vypočtena životnost lože, resp. zdroje uhlíku pro podporu denitrifikace, na dobu až 39 let.

1.4.4.2 Rotační biofilmové reaktory

Rotační diskové reaktory (nebo též rotační biologické kontakty) kombinují výhody fixovaného biofilmu s krátkým hydraulickým retenčním časem, vysokou koncentrací biomasy, nízkými energetickými náklady a jednoduchým ovládním [48]. Jednotka se skládá z disků s přichyceným biofilmem umístěných blízko sebe na společné vodorovné hřídeli, částečně ponořených do čištěné odpadní vody (Obr. 1.6). Rotační pohyb disků způsobuje, že biofilm je střídavě ve styku s odpadní vodou a vzduchem. Tím je zajištěn stálý přísun substrátu a kyslíku ke směsné kultuře mikroorganismů v biofilmu. Mikroorganismy vytváří 1–4 mm silnou vrstvu, přebytek je odtržen střihovými silami a oddělen od kapaliny v sekundární usazovací nádrži [47, 48]. Kromě odstraňování organického znečištění se tyto reaktory používají pro čištění s nitrifikací, pro nitrifikaci samotnou jako terciální čištění, pro denitrifikaci, ale i pro čištění průmyslových odpadních vod obecně [17, 19].

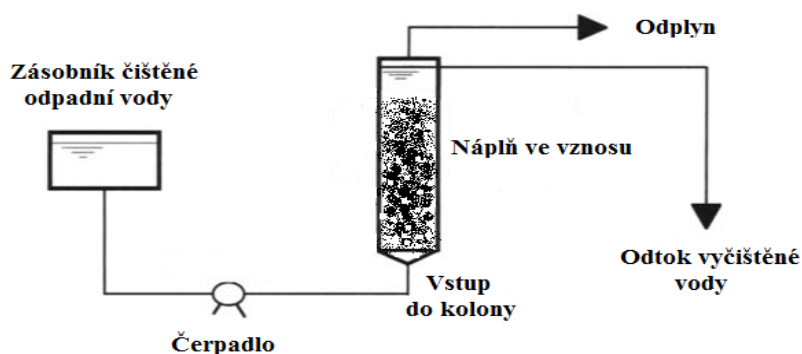


Obr. 1.4 Rotační biofilmový reaktor

1.4.4.3 Reaktory s náplní ve vznosu

Biomasa roste na povrchu inertního nosiče, kterým bývá zrnitý materiál o průměru zrna do cca 2 mm. Nosič se vyznačuje velkým specifickým povrchem, což má příznivý vliv na akumulaci biomasy a na rychlost procesu. Rychlost průtoku kapaliny reaktorem musí být taková, aby se nosič udržel ve vznosu (reaktor s fluidním ložem) nebo v expandované vrstvě (Obr. 1.7). Hlavní rozdíl mezi fluidním a expandovaným ložem je velikost expanze lože. U reaktorů s expandovaným ložem se pohybuje v rozmezí 10–25 %. Při této expanzi nedochází k promíchávání částic nosiče v reaktoru a částice zůstávají prakticky na stejném místě, kdežto u reaktorů s fluidním ložem se expanze vrstvy pohybuje nad 100 %.

Technika expandovaného (a zvláště fluidního) lože umožňuje několikanásobně zvětšit specifický povrch nosiče biofilmu ve srovnání s kolonami s pevným ložem či diskovými reaktory a je ideální pro anoxické procesy, neboť je zaručeno prostředí bez kyslíku a jsou eliminovány problémy, např. s odvodem vznikajících plynů (N_2), pozorované u ponořených kolon s pevným ložem [19].



Obr. 1.5 Reaktor s náplní ve vznosu

1.4.5 Sírový denitrifikátor

Sírový filtr nebo též sírový denitrifikátor je opět zařízení kolonového typu biofilmového reaktoru. Je mu věnována samostatná kapitola kvůli odlišnému principu denitrifikace, než který byl zmiňován v textu doposud. V tomto případě je denitrifikace založena na oxidaci síry a jedná se tedy o autotrofní denitrifikaci. Obvykle je realizována v reaktorech s fluidním ložem nebo v průtočných reaktorech s fixním ložem naplněných granulemi síry, na kterých jsou naneseny sírné bakterie, přes něž prochází odpadní voda [31]. Jiným možným uspořádáním je také sekvenční reaktor SBR [72], nicméně dle autorů Tang et al. [73] aplikace

biofilmů významně zlepšuje odstranění dusičnanů a sulfidů v porovnání s buňkami v suspenzi. Na druhou stranu se lze u náplňových reaktorů setkat s hromaděním biomasy a možným výskytem H₂S v případě, že odpadní voda obsahuje organické znečištění (vyjádřeno nejčastěji hodnotou CHSK), což může vést k růstu mikrobů a následně k vytvoření anaerobního prostředí v důsledku rozkladu organických látek [42].

1.4.5.1 Autotrofní denitrifikace

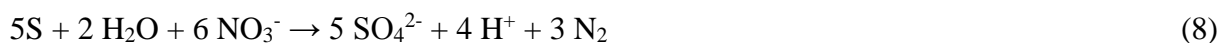
Autotrofní denitrifikace probíhající v sírovém denitrifikátoru je alternativní metodou ke konvenční heterotrofní denitrifikaci. Jak již bylo řečeno, hlavními výhodami heterotrofní denitrifikace jsou vysoká rychlost a kapacita zpracování. Nicméně při nedostatečném zásobení systému organickým substrátem může v jejím průběhu docházet k produkci dusitanů, nebo naopak může být systém organickým substrátem předávkován, což se pak projeví zvýšenou hodnotou CHSK na výtoku [74]. Při autotrofní denitrifikaci však není třeba externí zdroj organického uhlíku, protože autotrofní mikroorganismy vyžadují jako zdroj uhlíku oxid uhličitý, čímž se snižují náklady a riziko sekundární kontaminace organickým substrátem. Navíc růst buněk autotrofních bakterií je menší než u heterotrofních a produkují tak méně kalu. Proto je tento typ denitrifikace zajímavou alternativou především pro odpadní vody s nízkým organickým zatížením [75]. Kromě toho, že některé odpadní vody např. z ropného, zbrojařského či farmaceutického průmyslu, obsahující dusičnany, mohou také navíc obsahovat i sloučeniny síry, takže ani není zapotřebí externí zdroj síry [76].

Dosavadní výzkumy ukazují, že autotrofní denitrifikace postupuje, stejně jako heterotrofní, enzymaticky zprostředkovanými kroky uvedenými v rovnici (7):



Bylo zjištěno, že prakticky všechno N-NO₃ je kompletně převedeno na plynný N₂ bez detekovaných meziproductů. Nicméně pokud je reaktor přetížen, na výtoku se rychle objeví N-NO₂, zatímco N₂O je detekován v odplyně [42].

Autotrofní denitrifikace je dosaženo tím, že denitrifikační bakterie využívají jako donory elektronů anorganické látky, jako je vodík nebo různé sloučeniny síry (H₂S, S, S₂O₃, FeS₂) [77], při současné redukci dusičnanů na elementární plynný dusík. Příklad oxidace elementární síry s využitím autotrofních mikroorganismů uvádí následující rovnice (8).



Z rovnice jasně vyplývá, že během tohoto procesu vznikají H^+ ionty, které okyselují celý systém. Proto je vhodné do systému zařadit alkalický prvek, nejběžnější bývá vápenec. Souhrnnou rovnici pak lze vyjádřit ve tvaru (viz rovn. (9)):



Ačkoli se zdá být použití vápence hospodárným a efektivním způsobem kompenzace snížení alkality v procesu, má tu nevýhodu, že zvyšuje tvrdost vody a celkový obsah rozpuštěných pevných látek. Pokud odpadní voda obsahuje vysoké koncentrace dusičnanů, je obtížné zajistit alkalitu pomocí vápence vzhledem k jeho omezené rychlosti rozpouštění a je také obtížné snížit vysoké koncentrace vznikajícího síranu [78]. Vysoké koncentrace síranů však nepředstavují problém v pobřežních oblastech, kde mohou být vyčištěné odpadní vody vypouštěny přímo do moře, které má přirozenou koncentraci $2,7 \text{ mg.l}^{-1}$ síranů [42]. Zhang [79] stanovil se svými spolupracovníky optimální poměr síry a vápence na 3:1. Nižší poměr má za následek snížení aktivního povrchu síry, která je hlavním nosičem pro růst biofilmu a naopak poměr vyšší než 3:1 snižuje pH v systému (z důvodu pomalého rozpouštění $CaCO_3$), které nakonec může denitrifikaci zcela inhibovat. Alternativou k vápenci může být přídavek hydrogenuhličitanu sodného. Podle studie [80] se jedná nejen o účinné pufrovací činidlo, ale slouží i jako zdroj uhlíku v případě simultánní autotrofní a heterotrofní denitrifikace. Pufrovací kapacita, kterou disponuje hydrogenuhličitan sodný, eliminuje potřebu přidání vápence a zajišťuje tak větší objem v bioreaktoru pro denitrifikaci. Kromě toho, s hydrogenuhličitanem sodným odpadá dodatečný krok pro nakládání se sekundárním pevným odpadem, který je produkován po aplikaci vápence.

1.4.5.2 Autotrofní denitrifikační bakterie

Nejběžnější bakteriální druhy schopné autotrofní denitrifikace jsou *Thiobacillus denitrificans* a *Thiomicrospira denitrificans*. Tyto obligátní chemolitoautotrofní aerobní bakterie jsou v podstatě omezeny na autotrofní způsob růstu, protože nemohou získat energii z oxidace organických sloučenin a jsou schopny využít organické sloučeniny pouze v omezené míře. *Thiobacillus denitrificans* je velmi citlivý na teplotu, optimum je pro něj $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a nejvyšší míra autotrofní denitrifikace byla pozorována v rozmezí hodnot pH 7–8. Pro růst čisté kultury za použití thiosíranu byly nalezeny srovnatelné hodnoty pro optimální teploty $25\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$

a optimální pH 6–8 [42]. Naproti tomu fakultativní chemolitotrofní bakterie, jako *Thiobacillus versutus*, *Thiobacillus thiasiris*, *Thiosphaera pantotropha* a *Paracoccus denitrificans*, jsou schopny růst nejen autotrofně pomocí redukovaných sloučenin síry jako zdroje energie, ale jsou také schopny heterotrofního růstu. Proto se mohou tyto bakterie přizpůsobit různým prostředím (tj. autotrofním, heterotrofním, nebo mixotrofním podmínkám) [78]. Tyto bakterie se běžně vyskytují v přírodních sedimentech nebo půdách, proto může proces autotrofní denitrifikace nahradit heterotrofní denitrifikaci, např. ve stabilizačních nádržích či kořenových čistírnách [79].

1.4.5.3 Využití sírového denitrifikátoru

Použitelnost autotrofní denitrifikace založené na oxidaci síry je zvláště vhodná také pro následnou úpravu odpadních vod z anaerobních procesů, protože tento typ čištění není schopen dokonalého odstranění živin a obvykle produkuje sulfidy, které mohou být použity jako donory elektronů pro autotrofní denitrifikaci [81].

Aby bylo možné kromě dusičnanů z odpadní vody odstranit i případné organické látky, lze oba dva typy biologické denitrifikace kombinovat. Testy pro zjištění vlivu organických látek na denitrifikaci s použitím síry ukázaly, že v mixotrofních podmínkách (kombinace heterotrofních a autotrofních) bylo odstranění dusičnanů vyšší než v podmínkách čistě autotrofních. Bylo také zjištěno, že v mixotrofních podmínkách byla určitá část dusičnanů odstraněna heterotrofně a zbytek byl denitrifikován s využitím síry pomocí autotrofních bakterií (bez inhibice organickými látkami). Kromě toho byla v mixotrofních podmínkách snížena produkce síranů a nedošlo k výraznému poklesu pH. Tyto výsledky naznačují, že mixotrofní podmínky, které umožňují simultánní reakci autotrofní a heterotrofní denitrifikace, poskytují významné výhody nad obligátně autotrofní nebo heterotrofní denitrifikací [78]. Na základě těchto zjištění byla navržena kombinovaná dvoustupňová technologie, která dosahuje vysokých účinností odstranění dusičnanů bez zbytkových koncentrací organického substrátu a bez akumulace dusitanů [74]. Pro provedení autotrofní a heterotrofní denitrifikace v jednom stupni byl izolován nový kmen *Pseudomonas* sp. C27, který je schopen růst na heterotrofním a mixotrofním médiu. Vyvážený růst autotrofních a současně heterotrofních bakterií v jednom reaktoru totiž není snadný vzhledem k odlišnému tempu růstu jednotlivých bakteriálních skupin [82].

Výsledky studie [80] však uvádí, že pokud byly současně dodány zdroje elektronů v podobě acetátu a elementární síry, byl acetát jediným donorem elektronů, zatímco elementární síra nebyla spotřebována. Naopak výsledky uváděné v další studii [76] prokazují současnou spotřebu acetátu, redukci dusičnanů a oxidaci síry. Další zjištění ze studie [80] ukazují, že pořadí preferencí různých donorů elektronů je následující: sulfid > acetát a biologicky produkovaná síra > elementární síra. To znamená, že metabolická aktivita bakterií je rozdílná v přítomnosti biologicky produkované síry a nebiologické síry. Důvodem může být rozdíl v molekulární struktuře těchto dvou typů síry. Dosud nebyl stanoven přesný důvod, proč je míra denitrifikace při použití elementární síry nízká, ale je známo, že energetický výnos při autotrofní denitrifikaci za použití elementární síry nebo thiosíranu je téměř stejný (91,15 a 92,97 KJ.e⁻¹). Pro heterotrofní denitrifikaci za použití methanolu je energetický výtěžek jen o málo vyšší (109,18 KJ.e⁻¹). Jako limitujícím faktorem se tedy v případě elementární síry zdá být její pomalé rozpouštění a transport k biofilmu [42].

1.5 Přírodní způsoby čištění odpadních vod

Přírodní způsoby čištění odpadních vod využívají v přírodě se vyskytující samočisticí procesy, které probíhají v půdním, vodním a mokřadním prostředí [83, 84]. Jejich napodobením a zintenzivněním je biologické čištění odpadních vod. Z obecného hlediska jde při procesu samočištění vody o kombinaci anaerobních a aerobních biologických procesů. K přírodnímu biologickému čištění odpadních vod jsou využívány rybníky/laguny/nádrže (dále jen nádrže) a kořenové čistírny³ [84]. Ačkoli nádrže vyžadují větší prostor (rozlohu) než mechanické systémy čištění odpadních vod, jejich náklady jsou nízké díky přírodnímu charakteru vstupní energie a nevyžadují obsluhu po celou dobu provozu. Existuje široké množství klasifikace nádrží podle jejich parametrů, umístění v systému čištění a podle biologických procesů, které v nich probíhají [86].

Nejrozšířenějším typem jsou stabilizační nádrže, které se vyznačují určitou rovnováhou mezi aerobními a anaerobními pochody. Tento typ nádrží je pro úpravu odpadních vod používán již celou řadu let. Například v USA byla první výstavba zaznamenána v roce 1901 v Texasu

³ Od té doby, co byly mokřady uznány jako „hot spoty“ denitrifikace, jsou budovány kořenové čistírny a široce používány pro zlepšení kvality vody napodobením přirozených mokřadních systémů. Denitrifikační potenciál stoupá se stabilizací kořenových čistíren, ale skutečná míra denitrifikace závisí hlavně opět na podmínkách prostředí jako je teplota, pH a dostupnost uhlíku. V dalším textu již bude věnována pozornost pouze biologickým nádržím. Rozsáhle je otázka umělých mokřadů zpracována např. v literatuře [85, 88].

a dnes existuje cca 8000 nádrží představujících více než 50 % zařízení na čištění odpadních vod v USA. Biologické nádrže jsou schopny čištění řady druhů odpadních vod od domovních až po komplexní průmyslové odpadní vody; osvědčily se i pro čištění průsakových vod ze skládek odpadu [86]. V USA (stejně jako v České republice) je tendence používat nádrže pro menší obce, v jiných částech světa včetně Austrálie, Nového Zélandu, Mexika a Latinské Ameriky, Asie a Afriky slouží tyto nádrže i pro velká města [1, 89].

Stabilizační nádrže tvoří většinou malé nádrže rybníčního typu upravené k dočištění mechanicko-biologicky čištěných odpadních vod, které bývají uspořádány v kaskádách a v posledních z nich je možno chovat ryby. Odpadní vody jsou přiváděny průběžně a v takovém množství, aby neohrozily vsádku ryb. Stabilizační nádrže lze též propojit s chovnými rybníky a recirkulace mezi nimi zajišťuje čištění vody zatížené intenzivním chovem [90, 91].

Čištění v neprovzdušňovaných stabilizačních nádržích je závislé na plošném, popř. objemovém, zatížení organickými látkami a je srovnatelné se samočisticími pochody v povrchových vodách. V neprovzdušňovaných nádržích probíhají čisticí procesy obdobně jako ve stojatých nebo velmi pomalu tekoucích vodách. Přínos kyslíku a promíchávání závisí především na klimatických a meteorologických podmínkách. V mělkých nádržích umožňuje jejich velký povrch vzhledem k jejich malé hloubce silný vliv klimatických poměrů na vodní masu. Účinek změn teploty a větru, vyvolávajícího vlnění, je zde intenzivní a může sahát hluboko pod hladinu [92]. Kyslík dodávaný povrchovou aerací představuje jen nepatrnou část vzhledem ke kyslíku vznikajícímu činností řas, kterou rozsáhle popsal Amengual-Morro et al. [93]. Pro vyloučení možnosti zkratu a umožnění sedimentace mrtvých řas a bakteriálních buněk se nádrže obvykle skládají z více jednotek provozovaných v sériích [48].

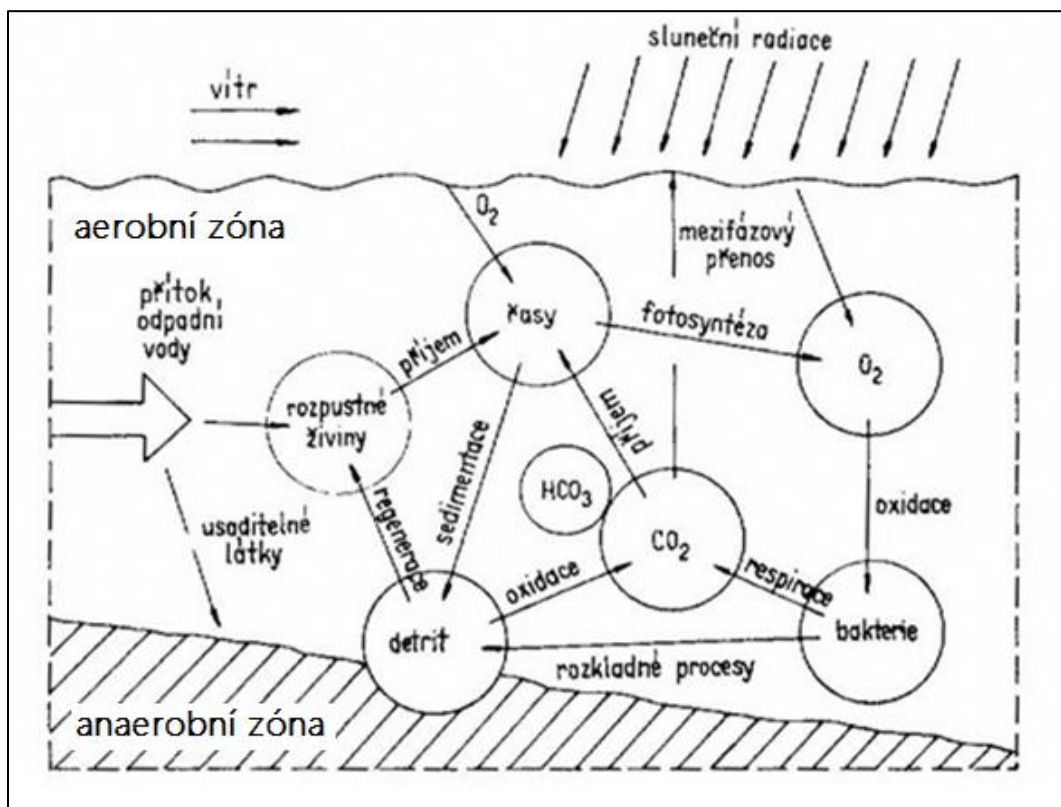
1.5.1 Princip přírodního čištění

Samočisticí schopnost vody je především závislá na stupni oživení vody bakteriemi, sinicemi, řasami, vodními rostlinami a živočichy (na druhovém složení a jejich počtu), přísunu kyslíku, teplotě vody, jejím pohybu a dalších faktorech. Biocenóza, která je základem samočisticího procesu, se liší v různých typech nádrží v závislosti na zatížení a dalších technologických parametrech [94, 95]. Rychlost samočisticího procesu závisí mimo jiné též na délce kontaktu rozkládaných látek s organismy (nebo jejich exkrekty), napomáhajícími samočištění. Nejintenzivněji probíhá tento proces na povrchu těles ponořených do vody, tj. na povrchu kamenů, stébel a listů vodních rostlin, na chomáčcích vláknitých řas. Na ponořených

předmětech a rostlinách vznikne brzy tenká slizovitá vrstvička, tvořená jemnou organickou hmotou, v níž žijí bakterie, řasy a drobní živočichové. Tato vrstvička působí obdobně jako aktivovaný kal v biologických čistírnách odpadních vod. Má velkou absorpční schopnost a zadržuje koloidně rozpuštěné a jemně dispergované organické látky. Činností bakterií, sinic a řas ve vrstvičce jsou tyto organické látky rychle mineralizovány [96].

Svou úlohu mají však i makroorganismy, jako např. koryši, červi, larvy insektů (převážně bentické organismy žijící v povrchové vrstvě dna) a makrofyta (vyšší rostliny). Výsledky prací Výzkumného ústavu vodohospodářského ale prokázaly, že ve většině stabilizačních nádrží mají v procesu čištění primární úlohu bakterie, kdežto činnost fytoplanktonu a zooplanktonu má úlohu sekundární, i když také důležitou [92, 97].

U běžných nádrží rybničního typu (viz Obr. 1.8) vysoce převažují aerobní pochody, které lze charakterizovat jako proces bakteriální oxidace a fotosyntetické redukce, probíhající ve vodním prostředí. Anaerobní zóna, ve které se uplatňují pouze bakterie, je hlavním činitelem čištění odpadních vod ve stabilizačních nádržích. Anaerobní procesy se obvykle projevují zápachem, který může nepříznivě působit na okolí. Úkolem aerobní zóny je především dočišťování spojené s potlačením zápachu, tedy stabilizace.



Obr. 1.6 Schéma čištění odpadní vody v ekosystému biologické nádrže [98]

Vlastní mechanismus čištění objasňuje Effenberger [92]. Suspendované usaditelné látky z odpadní vody spolu s odumřelými řasami, bakteriemi a ostatními organismy sedimentují na dno nádrže, kde podléhají anaerobnímu rozkladu, jehož produkty jsou hlavně oxid uhličitý, metan, dusík a sulfan. Tyto plyny následně stoupají směrem k hladině, kde se hodnota pH pohybuje v alkalické oblasti. V průběhu slunečného dne, kdy je fotosyntéza velmi rychlá, může pH dosáhnout hodnoty až 11. V horní vrstvě vody s rozpuštěným kyslíkem vznikají z oxidu uhličitého uhličitany, sulfan se mění na sulfidy. V průběhu noci, kdy hodnota pH je těsně nad neutrální oblastí, se tvoří hydrogenuhličitany a disulfidy. Metan a plynný dusík odchází do atmosféry.

1.5.2 Denitrifikace v rybničním prostředí

Ačkoli je denitrifikace anoxický proces a nemůže tedy převládat u aerobních nádrží, významné denní rozdíly v množství rozpuštěného kyslíku (v souvislosti s množstvím fytoplanktonu) způsobují, že pokles kyslíku na velmi nízké hodnoty v průběhu noci umožňuje, aby denitrifikace přeci jen probíhala. Takovéto střídání aerobních a anaerobních podmínek během dne a noci se blíží řízeným podmínkám v systémech s aktivovaným kalem. Nicméně pokles dusitanů a dusičnanů může být způsoben i v důsledku přímého jímání planktonem, jestliže planktonem jinak preferovaný amoniakální dusík klesne na nízkou koncentraci [99, 100].

Interakce mezi sedimentem a vodou jsou důležitými regulátory v biochemii dusíku [101]. Rybniční dno se skládá ze dvou vrstev: z vrstvy původní půdy, zpravidla světlejší barvy, na které byl rybník založen, a slabší vrstvy, humusem tmavěji zbarveného bahna, vzniklého delším zatopením (náplavy, hnojením, rozkladem rostlinných a živočišných látek). Je sídlem původních živočišných organismů (bentosu), který je důležitou složkou přirozené rybí potravy a stanovištěm měkké a tvrdé flóry (příkladem měkké flóry jsou ponořené nebo vzplývavé rostliny, jako je vodní mor kanadský a leknín, příkladem tvrdé flóry je např. rákos) [96].

Rybniční dno můžeme dále rozdělit na velmi tenkou oxickou vrstvu, která leží na mnohem silnější vrstvě anoxické. Proto je potenciál pro denitrifikaci v rybnících velmi vysoký. I když je denitrifikace anoxický proces, je do značné míry závislá na koncentraci kyslíku, který je nutný pro nitrifikaci, která je v sedimentech s denitrifikací úzce spojena. Záleží pak především na hloubce, kterou musí kyslík k sedimentu proniknout [101]. Koncepčně je tak denitrifikace často rozdělena na denitrifikaci poháněnou NO_3^- transportovaným do sedimentu z vodního

sloupce nebo NO_3^- produkovaným uvnitř sedimentu nitrifikací. Je-li koncentrace NO_3^- ve vodním sloupci nízká, bude denitrifikace řízena hlavně nitrifikací v sedimentu. V tomto směru ovlivňují koloběh dusíku všudypřítomné bentické mikrořasy. Jejich aktivita ovlivňuje nitrifikaci a denitrifikaci prostřednictvím změny ORP a přímou asimilací anorganického dusíku. Mikrořasy produkují během fotosyntézy kyslík, který zvyšuje tloušťku oxické zóny v sedimentu, což může zlepšit nitrifikaci a tím i spojení nitrifikace – denitrifikace. Denitrifikace poháněná dusičnanem dodávaným z vodního sloupce bude snížena tím, jak se zvýší vzdálenost, kterou musí NO_3^- překonat přes oxickou vrstvu sedimentu do denitrifikační zóny. Bentické mikrořasy rovněž ovlivňují nitrifikaci a denitrifikaci přímou konkurencí s odpovídajícími bakteriemi a jsou schopny asimilovat nutrienty ve tmě po dlouhou dobu, proto je větší množství NO_3^- asimilováno než denitrifikováno [102].

S pokusem vytvořit a simulovat dynamický racionální model pro predikci transformace a odstranění dusíku v primárních fakultativních nádržích přišli výzkumníci z Tanzanie [103]. Hlavní transformační cesta dusíku byla přes mineralizaci (19,2 %), dále byl významný příjem amoniaku mikroorganismy (17,4 %) a nitrifikace (2,4 %). Denitrifikace byla další možnou cestou pro odstranění dusíku (4,1 %), těkání (amoniaku) hrálo zcela zanedbatelnou roli (0,1 %). Přibližně 38,8 % dusíku obsaženého v odpadní vodě neprošlo žádnou transformací. Dále bylo zjištěno, že 8,3 % z přitékajícího dusíku bylo ztraceno v důsledku průsaků. Dusík obsažený v mikroorganismech tvořil 50 % celkového dusíku v konečném produktu. Pro samotné dusičnany platí však za hlavní procesy jejich odstranění denitrifikace a jímání planktonem [4].

Zachycení a poutání dusíku ve stabilizační nádrži závisí na druhu a rozsahu znečištění, klimatických podmínkách (teplotě vody, sluneční radiaci), poměru C : N : P, který by měl být v optimálním případě 40 : 10 : 1, době zdržení vody v nádrži (14–35 dnů), tvaru, uspořádání, hloubce nádrže, biologickém oživení, apod. Doba zdržení vody v nádrži je důležitá zvláště pro poutání dusíkatých látek fytoplanktonem. Při nedostatku fosforu nedochází k dostatečnému rozvoji fytoplanktonu a dusík je poután pouze částečně [104].

Biologické odstraňování dusíku ve stabilizačních nádržích je pouze částečné a průběh procesu závisí na složitých podmínkách, podléhá silné sezónní dynamice a je obtížně říditelný. Hlavní nevýhodou je nestabilní čištění vyplývající z nepředvídatelných výkyvů biomasy fytoplanktonu [90]. Údaje týkající se schopnosti rybníčních nádrží odstraňovat dusíkaté

znečištění jsou velmi různorodé, pohybují se od 0 po cca 60 %, střed 20–25 %. Roční variabilita je velmi výrazná zejména v případě amonných iontů, a proto bývají problémy s odstraňováním dusíku v zimních měsících. Mikrobiální procesy, které ovlivňují eliminaci dusíku (zejména nitrifikace), jsou známy svou citlivostí k teplotě. V průběhu letního období byla účinnost odstraňování dusíku u vybraných nádrží během 12letého sledování pozoruhodně stabilní, a to cca 70 % [105]. Naopak studie prováděná v Austrálii [99] přinesla poznatek, že v tamních podmínkách bylo odstraňování dusíku účinnější během podzimu a začátkem zimy (průměrné teploty v lednu mezi 14–26 °C) ve srovnání s letním obdobím (průměrné teploty přes 35 °C), během něhož bylo odstranění dusíku méně účinné. Zásahu na tom má delší doba zdržení v nádrži, což umožnilo významný nárůst fytoplanktonu. Nárůst biomasy fytoplanktonu sice vede ke zlepšení kvality vody, nicméně se současně zvyšuje obsah nerozpuštěných látek na výtoku. I když tato forma nerozpuštěných látek neobsahuje stejné složky jako přitékající voda, přispívá k zákalu a musí být před vypuštěním odstraněna. Tento fakt je v tamních podmínkách vyřešen jednoduše tím, že stabilizační nádrže jsou umístěny v blízkosti přímořského přístavu a vyčištěné odpadní vody jsou vypouštěny přímo do moře, kde je nepravděpodobné, že by sladkovodní fytoplankton přežil. Jedinou nevýhodou je, že mrtvé buňky řas mohou v zátocě v blízkosti výpusti zvýšit biologickou spotřebu kyslíku. Další možností je zakoncentrování nerozpuštěných látek a jejich použití jako nutrientů nebo doplňků stravy v zemědělství [1].

2 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Pro předkládanou disertační práci „Denitrifikace průmyslových odpadních vod“ byly vytyčeny tyto cíle:

- 1) Vytipování vhodných metod denitrifikace pro průmyslové odpadní vody s nízkým obsahem organických látek s požadavkem, aby byl denitrifikační proces co nejméně ekonomicky, obslužně i personálně náročný.
- 2) Vybrané denitrifikační metody laboratorně otestovat a na základě výsledků zvolit metody pro poloprovozní zkoušky.
- 3) Poloprovozně otestovat vybrané denitrifikační metody na reálných průmyslových odpadních vodách. Vybraný denitrifikační proces by měl splňovat požadavky zadavatele, které obnášely schopnost snížení vstupní koncentrace $79 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ na výstupní koncentraci $22 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ a $20 \text{ mg.l}^{-1} \text{ CHSK}_{\text{Cr}}$.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály a přístroje

V tabulkách 3.1 a 3.2 jsou uvedeny seznamy chemikálií a přístrojů použitých během laboratorních experimentů. V Tabulce 3.3 je pak uveden původ použitých rybníčních sedimentů a aktivovaných kalů.

Tabulka 3.1 Použité chemikálie

Název	Vzorec	Výrobce	Čistota
4-aminobenzen-sulfonamid	$C_6H_8N_2O_2S$	Lach-Ner, s.r.o.	98 %
BrenntaPlus VP1*		Brenntag CR	tech.
Demineralizovaná voda	H_2O	UPa	
Dihydrogenfosforečnan draselný	KH_2PO_4	Lach-Ner, s.r.o.	p.a.
Dusičnan draselný	KNO_3	Penta s.r.o.	p.a.
Dusičnan sodný	$NaNO_3$	Lach-Ner, s.r.o.	99 %
Dusičnan sodný	$NaNO_3$	Penta s.r.o.	tech.
Dusitan draselný	KNO_2	Lach-Ner, s.r.o.	99 %
Ethylalkohol (96%)	C_2H_5OH	Lach-Ner, s.r.o.	p. a.
Hydrogenfosforečnan sodný dihydrát	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	Lach-Ner, s.r.o.	99 %
Hydrogenftalát draselný	$C_8H_5KO_4$	Lach-Ner, s.r.o.	p. a.
Hydroxid sodný	$NaOH$	Penta s.r.o.	p. a.
Fosforečnan sodný dodekahydrát	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	Lach-Ner, s.r.o.	p. a.
Glukóza bezvodá	$C_6H_{12}O_6$	Mikrochem s.r.o.	p. a.
Kyselina askorbová	$C_6H_8O_6$	Lach-Ner, s.r.o.	p. a.
Kyselina fosforečná (85%)	H_3PO_4	Lach-Ner, s.r.o.	p. a.
Kyselina sírová (96%)	H_2SO_4	Lach-Ner, s.r.o.	p. a.
Methanol	CH_3OH	Lach-Ner, s.r.o.	p. a.
Molybdenan amonný tetrahydrát	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	Lach-Ner, s.r.o.	p. a.
N-(1-naftyl)-1,2-diaminoethan dihydrochloridu	$C_{10}H_7NHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$	Lach-Ner, s.r.o.	p. a.
Salicylan sodný	HOC_6H_4COONa	Penta s.r.o.	p. a.
Síra	S	Synthesia a.s.	

* BrenntaPlus VP1– směs alkoholů, cukrů a proteinů používaná jako zdroj uhlíku ke zvýšení aktivity mikroorganismů v odpadních vodách

Tabulka 3.2 Použité přístroje

Přístroj	Rozsah měření	Typ
Analytické váhy	0,1 mg – 220 g	KERN ABJ 220-4NM
Elektroforetický analyzátor		EA 102, VILLA Labeco
FIA compact		MLE GmbH Dresden
Horkovzdušná sušárna	0–220 °C	Memmert UM 400
Multimetr přenosný s ORP/Redox sondou MTC 101103	± 1200 mV	HACH LANGE HQ30d
Multimetr přenosný s pH sondou PHC 101-01	pH 2,0–14,0	HACH LANGE HQ30d
Přenosný měřič rozpuštěného kyslíku	0,0–45,0 mg/l	HANNA HI 9146
Spektrofotometr	340–990 nm	HACH LANGE DR2800
Spektrofotometr UV-VIS	190–1100 nm	HACH LANGE DR 6000
Technické váhy	0,01–200 g	KERN 440-33N
Termostat	37–165 °C	HACH LANGE LT 200
Odstředivka	0–6000 ot/min	CENTRIFUGE MPW-56

Tabulka 3.3 Původ rybníčních sedimentů a aktivovaných kalů

Druh	Původ
Rybníční sediment	Labský Náhon, Hradec Králové
Rybníční sediment	Pohránovský rybník, Pardubice-Doubravice
Aktivovaný kal 1	Denitrifikační jednotka SBU Nitrocelulóza, Synthesia, Pardubice
Aktivovaný kal 2	BČOV s. p. Diamo, Stráž pod Ralskem
Aktivovaný kal 3	ČOV Hradec Králové, Vodovody a kanalizace Hradec Králové, a. s.

3.2 Metodika analytických stanovení

U stanovení jednotlivých parametrů denitrifikace je uvedeno vždy několik metod. Je to dáno tím, že byly zpočátku hledány nejvhodnější postupy, které by nebyly finančně ani časově náročné a poskytovaly reprodukovatelné výsledky. U stanovení dusičnanů bylo porovnáváno pět metod stanovení, u ostatních parametrů denitrifikace se jednalo především o nahrazení kyvetových testů, které jsou většinou méně pracné a rychlé, nicméně finančně náročné, klasickými analytickými postupy stanovení.

3.2.1 Stanovení dusičnanů

Pro stanovení dusičnanů byly použity metody: průtoková injekční analýza (FIA), kapilární izotachoforéza, komerční kyvetové testy, stanovení v UV oblasti spektra a spektrometrická metoda s kyselinou sulfosalicylovou. Stanovení dusičnanů v laboratoři atomové spektrometrie ÚEnviChI na přístroji FIA Compact (MLE) se pro naše experimenty v důsledku technických problémů se stanovením neukázalo jako vhodné. Další testovaná metoda, kapilární izotachoforéza, se také neukázala jako vhodná, jelikož při experimentech se sírovým denitrifikátorem docházelo ke zkreslování výsledků překryvem píků na záznamu vlivem přítomnosti další látky. Jednalo se o sírany, které byly následnou zkouškou prokázány, a proto bylo od stanovení touto metodou upuštěno. Kyvetové testy sloužily pouze k jednorázovým orientačním stanovením vzhledem k jejich finanční náročnosti. Jako spolehlivá a přesná se osvědčila pro většinu modelových vod (a část vod reálných) spektrofotometrická metoda v UV oblasti spektra. Musel však být splněn požadavek na malou kontaminaci vzorku organickými látkami, které pozitivně ovlivňují výsledky stanovení. Pro všechna stanovení dusičnanů byla použita metoda s kyselinou sulfosalicylovou, která je sice časově i pracovně náročnější, ale jedná se o normovanou metodu s nejspolehlivějšími výsledky pro všechny testované druhy vod.

3.2.1.1 Stanovení dusičnanů v UV oblasti spektra

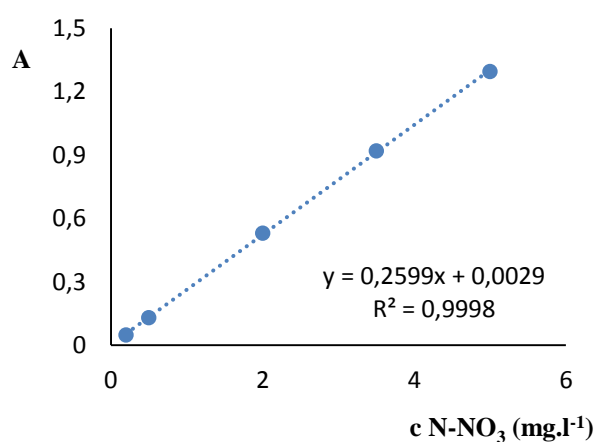
Jedná se o metodu pro rychlé a snadné stanovení obsahu dusičnanů (ale současně i dusitanů). Stanovení je založeno na přímém měření absorbance dusičnanů v UV oblasti spektra při vlnové délce 220 nm. Při této vlnové délce ale vykazují absorbanci i rozpuštěné organické látky eventuálně ve vzorku přítomné. Tyto látky tak způsobují pozitivní chybu stanovení, proto je metoda vhodná v první řadě pro pitné a přírodní vody obsahující nízké koncentrace organických látek. Pozitivní chybu stanovení způsobenou rozpuštěnými organickými látkami

lze kompenzovat odečtením absorbance při vlnové délce 275 nm, kde absorbanci vykazují již jen samotné organické látky.

Na UV-VIS spektrofotometru HACH LANGE DR 6000 byla zvolena funkce pro měření při více vlnových délkách a navolena vlnová délka 220 a 275 nm. Vzorky byly měřeny v křemenných kyvetách o optické dráze 10 mm proti destilované vodě. Metodu stanovení bylo možno použít, pokud korekční hodnota absorbance při 275 nm byla menší než 10 % hodnoty absorbance vzorku odečtené při vlnové délce 220 nm. Výsledky byly vyhodnocovány na základě kalibrační řady (Tabulka 3.4, Obr. 3.1) připravené ze standardního roztoku dusičnanu draselného (KNO₃).

Tabulka 3.4 Kalibrační řada pro stanovení dusičnanů v UV oblasti spektra

Pipetovaný objem standardního roztoku c = 100 mg.l ⁻¹ N-NO ₃ (ml)	Koncentrace N-NO ₃ ve 100 ml vzorku (mg.l ⁻¹)	Absorbance (λ = 220 nm)
0,2	0,2	0,049
0,5	0,5	0,132
2,0	2,0	0,531
3,5	3,5	0,919
5,0	5,0	1,295



Obr. 3.1 Kalibrační graf závislosti absorbance na koncentraci N-NO₃ pro stanovení v UV oblasti spektra

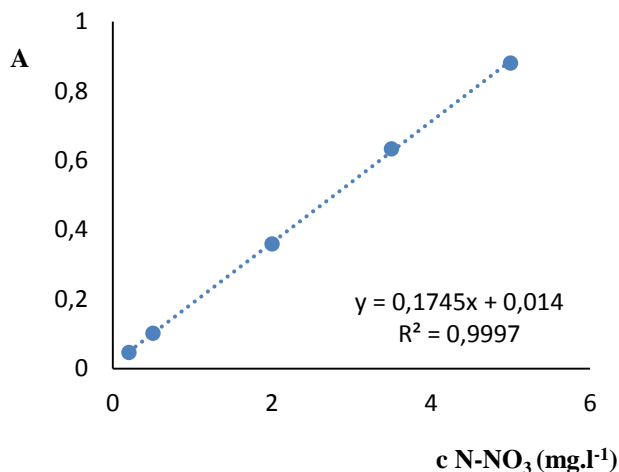
3.2.1.2 Spektrometrická metoda s kyselinou sulfosalicylovou

Byl použit postup dle Horákové [106], který vychází z ČSN ISO 7890-3 „Jakost vod – Stanovení dusičnanů – Spektrometrická metoda s kyselinou sulfosalicylovou“. Podstatou metody je spektrometrické stanovení žlutých nitroderivátů, které vzniknou reakcí kyseliny sulfosalicylové (v prostředí salicylanu sodného a kyseliny sírové) s dusičnany a následnou alkalizací.

Vzorek vody o objemu 10 ml s obsahem do $25 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$ ($5,65 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3^-$) byl odpipetován do odpařovací misky a k němu přidáno 0,2 ml 30% roztoku NaOH a 1 ml 1% roztoku salicylanu sodného. Směs byla opatrně promíchána a umístěna na vodní lázeň, kde byla odpařena do sucha. Poté byla miska z vodní lázně sejmuta a ponechala se vychladnout na laboratorní teplotu. K ochlazenému odparu byl přidán 1 ml konc. H_2SO_4 tak, aby celý odparek byl kyselinou ovlhčen. Kyselina se nechala působit asi 10 minut a poté bylo do misky přidáno 20 ml destilované vody a 7 ml 30% roztoku NaOH. Obsah misky byl pomalým krouživým pohybem promíchán a převeden se do odměrné baňky o objemu 50 ml. Poté, co baňka zchladla na laboratorní teplotu, se obsah doplnil destilovanou vodou po rysku. Obsah baňky byl promíchán a následně měřena absorbance při vlnové délce 415 nm. K měření byly použity kyvety optické dráhy 10 mm. Výsledky byly vyhodnoceny na základě kalibrační řady (Tabulka 3.5, Obr. 3.2) připravené ze standardního roztoku dusičnanu draselného (KNO_3).

Tabulka 3.5 Kalibrační řada pro stanovení dusičnanů metodou s kyselinou sulfosalicylovou

Pipetovaný objem standardního roztoku $c = 100 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ (ml)	Koncentrace N-NO_3 v 10 ml vzorku (mg.l^{-1})	Absorbance ($\lambda = 415 \text{ nm}$)
0,02	0,2	0,047
0,05	0,5	0,102
0,2	2,0	0,360
0,35	3,5	0,634
0,5	5,0	0,881



Obr. 3.2 Kalibrační graf závislosti absorbance na koncentraci N-NO₃ metodou s kyselinou sulfosalicylovou

3.2.2 Stanovení dusitanů

3.2.2.1 Kyvetové testy HACH LANGE

Ke stanovení byl použit kyvetový test firmy HACH LANGE s označením LCK 341 s rozsahem 0,015–0,6 mg.l⁻¹ N-NO₂⁻. Metoda odpovídá ČSN EN 26777 „Jakost vod – Stanovení dusitanů – Molekulární absorpční spektrofotometrická metoda“. Principem testu je reakce dusitanů s primárními aromatickými aminy v kyselém prostředí za vzniku diazoniových solí. Tyto se vážou s látkami obsahujícími amino skupinu anebo hydroxylovou skupinu za vzniku intenzivně zbarvených azobarviv.

Do kyvety bylo odpipetováno předepsané množství vzorku vody, našrouboval se zpět uzávěr obsahující pevné reagentie a s kyvetou bylo silně zatřesen, aby se lyofilizovaný obsah úplně rozpustil. Po 10ti minutách stání byla kyveta vyhodnocena v předem nakalibrovaném fotometru HACH LANGE LT 200.

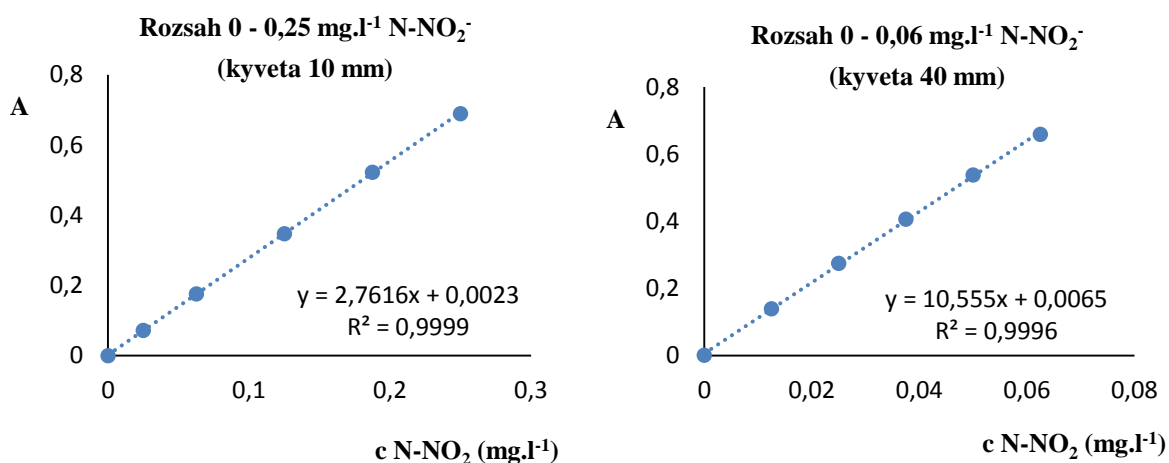
3.2.2.2 Molekulární absorpční spektrofotometrická metoda

Bylo postupováno dle normy ČSN EN 26777 „Jakost vod – Stanovení dusitanů – Molekulární absorpční spektrofotometrická metoda“. Podstatou je stejně jako u kyvetového testu reakce dusitanů v přítomnosti kyseliny fosforečné (pH = 1,9) s 4-aminobenzen-sulfonamidem za vzniku diazoniové soli. Tato sůl tvoří s dihydrochloridem N-(1-naftyl)-1,2-diaminoethanu (přidávaného spolu s 4-aminobenzensulfonamidem) růžové zbarvení. Absorbance zbarvení se měří při 540 nm.

Zvolený objem vzorku byl odpipetován do 50 ml odměrné baňky. Maximální objem vzorku 40 ml byl dostatečný k stanovení koncentrací dusitanů do 0,25 mg.l⁻¹ N-NO₂⁻; bylo-li třeba stanovit vyšší koncentrace dusitanů, bylo možné odebírat i menší objemy, které se ředily do požadovaných 40 ml destilovanou vodou. Pipetou byl přidán 1 ml vybarvovacího činidla (roztok kyseliny fosforečné, 4-aminobenzen-sulfonamidu a dihydrochloridu N-(1-naftyl)-1,2-diaminoethanu). Roztok byl promíchán, doplněn po rysku destilovanou vodou (roztok se zbarvil do červena) a ponechán stát alespoň 20 minut. Poté byl vyhodnocen spektrofotometricky. Dle koncentrace dusitanů (odhad podle zbarvení roztoku) byly použity kyvety optické dráhy 10 nebo 40 mm. Výsledky byly vyhodnoceny na základě kalibrační řady (Tabulka 3.6, Obr. 3.3) připravené ze standardního roztoku dusitanu sodného (KNO₂).

Tabulka 3.6 Kalibrační řada pro stanovení dusitanů

Standardní roztok c = 1 mg.l⁻¹ N-NO₂ (ml)	Koncentrace N-NO₂ ve 40 ml vzorku (mg.l⁻¹)	Optická dráha kyvety (mm)	Absorbance (λ = 541 nm) 10 mm	Absorbance (λ = 541 nm) 40 mm
0	0	10 a 40	0	0,001
0,5	0,0125	40	-	0,139
1	0,025	10 a 40	0,072	0,275
1,5	0,0375	40	-	0,406
2	0,05	40	-	0,538
2,5	0,0625	10 a 40	0,176	0,659
5	0,125	10	0,348	-
7,5	0,1875	10	0,523	-
10	0,25	10	0,690	-



Obr. 3.3 Kalibrační grafy závislosti absorbance na koncentraci N-NO₂

3.2.3 Stanovení CHSK

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK_{Cr}) vyjadřuje hmotnostní koncentraci kyslíku, která je ekvivalentní množství dichromanu spotřebovaného rozpuštěnými a nerozpuštěnými látkami ve vzorku vody za podmínek specifikovaných v technické normě. Pro naše měření byly použity dva druhy komerčních zkumavkových testů, které odpovídají ČSN ISO 15705 „Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK_{Cr}) – Metoda ve zkumavkách“. Komerční zkumavkové testy se nejčastěji dodávají pro nízké rozsahy CHSK (obvykle do 50 nebo 150 mg.l⁻¹) a pro vysoké rozsahy (obvykle do 1000 nebo 1500 mg.l⁻¹). Soupravy pro nízké rozsahy sledují úbytek absorbance Cr⁶⁺ při 440 ± 20 nm, zatímco soupravy pro vysoké rozsahy sledují přírůstek absorbance Cr³⁺ při 600 ± 20 nm. U nízkých rozsahů se musí brát v úvahu, že čím je hodnota CHSK vyšší, tím je zbývající koncentrace dichromanu nižší. Proto měření prováděné proti slepému stanovení poskytuje negativní hodnoty absorbance. Norma však doporučuje provádět všechna měření proti čisté vodě. Absorbance se měří přímo ve zkumavce, která je současně kyvetou, a přepočítá se na hodnoty CHSK.

3.2.3.1 Kyvetové testy HACH LANGE

Kyvetové testy firmy HACH LANGE s označením LCI 400 (rozsah 0–1000 mg.l⁻¹ O₂) a LCK 514 (rozsah 100–2000 mg.l⁻¹ O₂) vycházejí ze stejného principu jako standardní metoda (titrace nespotebovaného Cr₂O₇²⁻ při oxidaci organických látek odměrným roztokem síranu diamonno-železnatého na indikátor feroin), rozdílem je množství vzorku, reagentů a způsob vyhodnocení (fotometrická metoda vs. titrace). Oxidovatelné látky reagují s roztokem

kyseliny sírové a dichromanu draselného za přítomnosti síranu stříbrného jakožto katalyzátoru. Síranem rtuťnatým jsou maskovány chloridy, jejichž oxidace by vedla k pozitivní chybě.

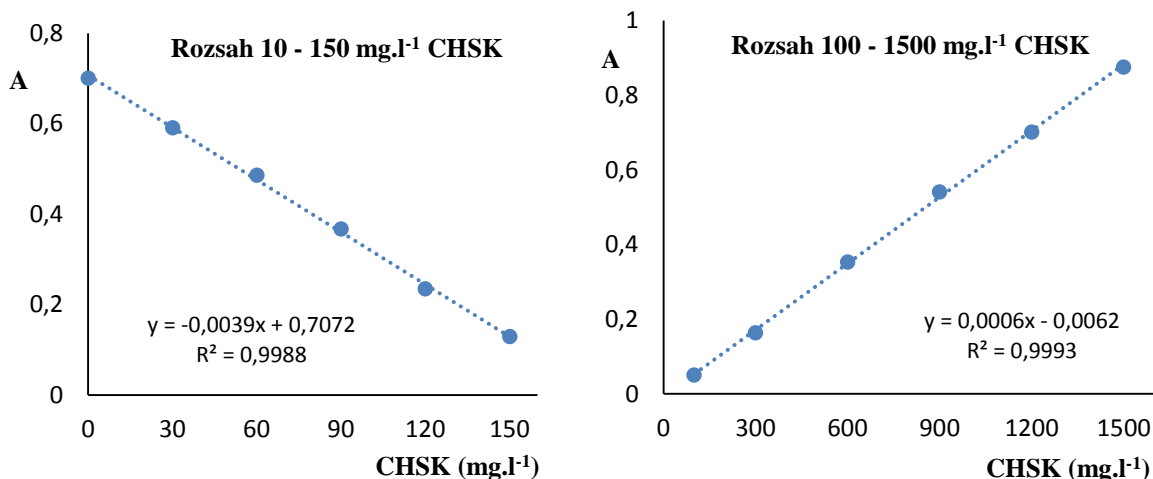
Měřicí kyveta již obsahovala všechny potřebné chemikálie v přesně odměřeném množství, stačilo pouze přidat definované množství homogenizovaného vzorku vody. Uzavřená kyveta byla poté zahřívána dvě hodiny při 148 °C v termostatu. Kyveta se po vyjmutí z termostatu a vychladnutí na laboratorní teplotu vyhodnotila na základě intenzity zeleného zbarvení způsobeného ionty Cr^{3+} pomocí předem nakalibrovaného fotometru HACH LANGE s integrovanou čtečkou čárového kódu.

3.2.3.2 Kyvetové testy Spectroquant® (Merck)

Jedná se o další komerční zkumavkovou soupravu pro stanovení CHSK_{Cr} s tím rozdílem, že roztoky činidel nejsou v kyvetách předem připraveny, ale je nutno je před stanovením do kyvet napipetovat společně se vzorkem vody (proto nejsou tak finančně nákladné jako předchozí testy). Kyveta byla opět následně zahřívána po dobu dvou hodin v termostatu při 148 °C a po vychladnutí bylo provedeno měření pomocí fotometru. Aby bylo možné stanovit hodnoty CHSK z naměřených hodnot absorbance, bylo třeba předem proměřit kalibrační řadu (Tabulka 3.7) připravenou ze standardu hydrogenftalátu draselného ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) a sestrojít pro každý rozsah měření (a příslušnou vlnovou délku) kalibrační přímku (Obr. 3.4).

Tabulka 3.7 Kalibrační řady pro stanovení CHSK (Merck)

Rozsah měření			
10–150 mg.l^{-1} CHSK		100–1500 mg.l^{-1} CHSK	
Koncentrace CHSK (mg.l^{-1})	Absorbance ($\lambda = 445 \text{ nm}$)	Koncentrace CHSK (mg.l^{-1})	Absorbance ($\lambda = 605 \text{ nm}$)
0	0,701	100	0,051
30	0,591	300	0,164
60	0,486	600	0,354
90	0,367	900	0,541
120	0,235	1200	0,702
150	0,129	1500	0,876



Obr. 3.4 Kalibrační grafy závislosti absorpance na koncentraci CHSK

3.2.4 Stanovení fosforu

3.2.4.1 Stanovení metodou ICP-OES

Jako srovnávací metoda pro stanovení obsahu fosforu byla použita optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Tato stanovení byla provedena v laboratoři atomové spektrometrie ÚEnvChI servisní formou. Při tomto stanovení je aerosol vzorku proudem argonu přiveden do argonového plazmatu, kde dojde vlivem vysoké teploty k excitaci a ionizaci prvků. Při jejich přechodu do stavů s nižší energií dochází k vyzáření charakteristických kvant záření o určité vlnové délce. Měřením intenzity záření na vhodné linii daného prvku se stanoví koncentrace tohoto prvku ve vzorku metodou kalibrační křivky.

3.2.4.2 Kyvetové testy HACH LANGE

K stanovení byly použity kyvetové testy HACH LANGE LCK 349 s rozsahem 0,05–1,50 mg.l⁻¹ P_{celk} a LCK 348 s rozsahem 0,5–5,0 mg.l⁻¹ P_{celk}. Metoda odpovídá ČSN EN ISO 6878 „Jakost vod – Stanovení fosforu – Spektrometrická metoda s molybdenem amonným“. Princip je založen na reakci fosfátových iontů s molybdátem a ionty antimonylu v kyselém prostředí za vzniku antimonylfosfomolybdátového komplexu, který je zredukován kyselinou askorbovou na fosfomolybdénovou modř.

Dle návodu bylo do kyvety nadávkováno příslušné množství vzorku vody a po promíchání s pevnými reagensy umístěnými ve víčku kyvety byla kyveta umístěna do termostatu vyhřátého na 100 °C na dobu 60 minut. Po vychladnutí bylo do kyvety napipetováno reakční činidlo a po výměně víček obsahujících další reagensie v pevném stavu a uplynutí předepsané

reakční doby byla kyveta umístěna do předem nakalibrovaného fotometru HACH LANGE s integrovanou čtečkou čárového kódu. Fotometr automaticky identifikoval kyvetový test, načel příslušnou kalibraci a vzorek vyhodnotil.

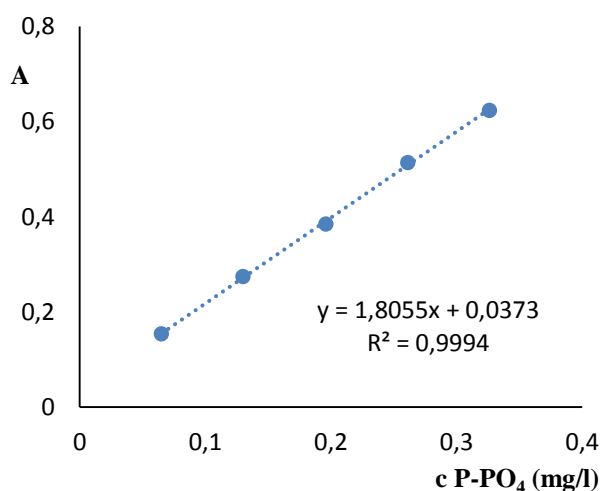
3.2.4.3 Spektrofotometrické stanovení rozpuštěných orthofosforečnanů

Byl použit postup dle Horákové [106], který vychází v současné době z již zrušené normy ČSN 83 0520-10 „Stanovení rozpuštěných anorganických orthofosforečnanů“. Výhodou tohoto postupu je praktičnost provedení, kdy se všechny chemikálie přidávají v jednom směsném činidle (směs roztoků kyseliny sírové, molybdenanu amonného, vinanu antimonyl draselného a kyseliny askorbové). Principem je stejně jako u kyvetových testů spektrofotometrické stanovení vzniklé molybdenové modři po redukcí antimonylfosfomolybdatového komplexu vzniklého reakcí fosfátových iontů s molybdatem a ionty antimonylu v kyselém prostředí.

Do 100ml Erlenmeyerovy baňky bylo odpipetováno 50 ml vzorku s obsahem PO_4^{3-} max. 0,05 mg (tj. 1 mg.l^{-1} ve vzorku). Bylo přidáno 5 ml směsného činidla a obsah baňky byl promíchán. Činidlo bylo připravováno pouze v potřebném množství těsně před použitím a jeho stálost byla asi 4 hodiny. Absorbance byla měřena při vlnové délce 690 nm v kyvetě o optické dráze 40 mm (nebo 50 mm) přesně za 15 minut po přidání činidla. Výsledky byly vyhodnocovány na základě kalibrační řady (Tabulka 3.8) připravené ze standardu dihydrogenfosforečnanu draselného (KH_2PO_4). Do grafu (Obr. 3.5) byly vynášeny absorbance proti hmotnostní koncentraci PO_4^{3-} , případně byly přepočtem hmotnostních koncentrací PO_4^{3-} na P- PO_4 získána závislost hmotnostní koncentrace P- PO_4 na absorbanci (přepočítávací faktor $31/95 = 0,326$).

Tabulka 3.8 Kalibrační řada pro stanovení fosforu

Pipetovaný objem standardního roztoku $c = 500 \text{ mg.l}^{-1} \text{ PO}_4^{3-}$ (ml)	Koncentrace P-PO ₄ v 50 ml vzorku (mg.l ⁻¹)	Absorbance ($\lambda = 690 \text{ nm}$)
0,02	0,065	0,154
0,04	0,130	0,275
0,06	0,196	0,385
0,08	0,261	0,514
0,1	0,326	0,624



Obr. 3.5 Kalibrační graf závislosti absorbance na koncentraci P-PO₄

3.3 Metodika laboratorních experimentů

Na základě spolupráce se státním podnikem Diamo Stráž pod Ralskem byly nejprve v naší laboratoři prováděny experimenty zaměřené na odstraňování dusičnanů z modelových odpadních vod s použitím rybničního sedimentu. Byl zjišťován vliv množství sedimentu, obsahu organického substrátu a fosforu, vliv teploty, přístupu vzduchu a světla na průběh denitrifikace. Současně byly testovány i další možnosti denitrifikace v podobě biofiltru a sírového denitrifikátoru. Pro porovnání byly provedeny i experimenty s aktivovaným kalem, jakožto osvědčeným prostředkem v čištění odpadních vod. Experimenty byly realizovány jak v diskontinuálním, tak kontinuálním provedení, tzn. vsádkově především v lahvích a v průtočném režimu v kolonách či nádržkách. Na základě výsledků laboratorních experimentů byly provedeny i poloprovozní zkoušky ve s. p. Diamo.

3.3.1 Experimenty s rybničním sedimentem

3.3.1.1 Experimenty v lahvích

3.3.1.1.1 Experimenty RS1.1–RS1.12: počáteční testování rybničního sedimentu

První vsádkové experimenty s rybniční kulturou byly realizovány v devíti polyethylenových lahvích o objemu 250 ml, které byly naplněny roztokem NaNO_3 o koncentraci $79,1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ ($350 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$)⁴. Jedna takto připravená lahev byla ponechána pro slepé stanovení a ověření, zda roztok dusičnanu nemůže podléhat samovolné denitrifikaci (lahev RS1.1). Do lahví RS1.3–RS1.5 byl navážen rybniční sediment odebraný z Labského náhonu v Hradci Králové. Do lahví bylo navažováno vždy 5 nebo 10 g sedimentu se zjištěným obsahem sušiny 51,81 %. Do lahví RS1.6–RS1.8 byl k naváženému rybničnímu sedimentu a roztoku dusičnanu navíc nadávkován fosfor ve formě $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a glukóza jako zdroj uhlíku tak, aby poměr CHSK : N : P byl 80 : 7 : 1 (tento poměr nutrientů byl převzat z literatury [107]). Lahev RS1.9 obsahovala stejný poměr nutrientů, avšak bez přídavku rybničního sedimentu. Pro ověření, zda původní rybniční sediment již neobsahuje dusičnany, které by se během experimentů mohly vyluhovat do roztoku a ovlivnit tak výsledky měření, byla připravena lahev RS1.2 s navázkou 5 g bahna a 250 ml destilované vody. Všechny lahve byly ponechány při laboratorní teplotě (19–23 °C) bez přístupu vzduchu (zavíčkované). Po proběhnutí experimentu (15 dní) byly připraveny nové lahve se stejným složením vsádky a pokus byl zopakován, avšak za podmínek s přístupem vzduchu. Následně byl pokus s přístupem vzduchu zopakován, avšak za chladu a temna (lahve byly umístěny do chladničky s teplotou 5–9 °C). Další tři experimenty s označením RS1.10–RS1.12 byly realizovány tak, že do jedné lahve byl k předloženému dusičnanu a naváženému sedimentu přidán pouze fosfor ve formě $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (dodržen poměr N : P = 7 : 1), do další lahve pouze glukóza v poměru CHSK : N = 80 : 7 a do třetí lahve byl přidán jak fosfor, tak zdroj uhlíku ve formě komerčního substrátu Brenntaplus VP1, (dále jen Brennta, jedná se o směs alkoholů, cukrů a proteinů – výrobce Brenntag CR) o stejných poměrech. Složení všech experimentálních vsádek v lahvích je pro přehlednost uvedeno v Tabulce 3.9.

Stanovení dusičnanů bylo provedeno vždy 8. a 15. den metodou s kyselinou sulfosalicylovou; metoda v UV oblasti spektra byla využívána pro rychlá orientační stanovení.

⁴ Zpočátku byla koncentrace vyjadřována jako koncentrace dusičnanu NO_3^- , proto jsou výchozí koncentrace v modelových odpadních vodách u jednotlivých experimentů udávány většinou v celých číslech. Pro praktičnost se však přešlo na vyjadřování koncentrace v podobě dusičnanového dusíku N- NO_3 , která je rozšířenější. Pro úplnost jsou uváděna obě vyjádření.

Tabulka 3.9 Popis vsádek v experimentálních lahvích RS1.1–RS1.12 s rybničním sedimentem

Lahev	Předloženo	Přídavek fosforu	Přídavek org. substrátu	Podmínky přístupu vzduchu*
RS1.1	NO ₃ ⁻			+ / -
RS1.2	Destil. H ₂ O + 5g sedim.			+ / - / chlad
RS1.3	NO ₃ ⁻ + 5 g sedimentu			+ / - / chlad
RS1.4	NO ₃ ⁻ + 5 g sedimentu			+ / -
RS1.5	NO ₃ ⁻ + 10 g sedimentu			+ / - / chlad
RS1.6	NO ₃ ⁻ + 5 g sedimentu	+ P	+ glukóza	+ / - / chlad
RS1.7	NO ₃ ⁻ + 5 g sedimentu	+ P	+ glukóza	+ / -
RS1.8	NO ₃ ⁻ + 10 g sedimentu	+ P	+ glukóza	+ / -
RS1.9	NO ₃ ⁻	+ P	+ glukóza	+ / -
RS1.10	NO ₃ ⁻ + 5 g sedimentu	+ P		chlad
RS1.11	NO ₃ ⁻ + 5 g sedimentu		+ glukóza	chlad
RS1.12	NO ₃ ⁻ + 5 g sedimentu	+ P	+ Brennta	chlad

* pozn.: + experiment s přístupem vzduchu, - bez přístupu vzduchu, +/- experiment s přístupem vzduchu, poté zopakován s nepřístupem vzduchu, *chlad* s přístupem vzduchu v chladu a temnu

3.3.1.1.2 Experimenty RS2.1–RS2.15: testování organických substrátů a množství sedimentu

V dalších experimentech s rybničním sedimentem v lahvích bylo na předchozí výsledky navázáno, tj. opět byl použit sediment z Labského náhonu v Hradci Králové. Do devíti dvoulitrových skleněných lahví (RS2.1–RS2.9) bylo navažováno 40, 80 a 120 g sedimentu o zjištěném obsahu sušiny 48,54 % (hmotnost sedimentu v sušině tedy 20, 40 a 60 g). Lahve byly následně doplněny dvěma litry roztoku dusičnanu sodného o koncentraci 45,2 mg.l⁻¹ N-NO₃ (200 mg.l⁻¹ NO₃⁻). Do lahví byly dávkovány tři druhy organických substrátů (ethanol, Brennta a glukóza) společně s fosforem ve formě roztoku Na₃PO₄.12 H₂O vždy v poměru CHSK : N : P = 40 : 10 : 1 (poměr nutrientů dle [104]). Lahve byly ponechány s přístupem vzduchu při laboratorní teplotě (20–25 °C) (Obr. 3.6).



Obr. 3.6 Experimenty RS2.1–RS2.9 s rybníčním sedimentem v lahvích

Dále bylo stejným způsobem připraveno dalších šest lahví RS2.10–RS2.15 (vždy dvě lahve od každého substrátu) s tím rozdílem, že navážka sedimentu byla vždy 40 g v sušině. Polovina lahví byla umístěna do chladničky (5–9 °C), druhá polovina lahví byla ponechána při laboratorní teplotě, ale s nepřístupem světla. Složení všech vsádek v experimentálních lahvích je pro přehlednost uvedeno v Tabulce 3.10.

Pro stanovení N-NO₃ byla použita metoda s kyselinou sulfosalicylovou, metoda v UV oblasti spektra byla využívána pro rychlá orientační stanovení. Pro stanovení fosforu byly použity kyvetové testy HACH LANGE. Kyvetové testy HACH LANGE byly použity i pro stanovení CHSK. Pro měření rozpuštěného kyslíku byl použit oximetr Hanna HI 9146 s příslušenstvím, pro měření ORP a pH bylo použito přenosné měřidlo HACH LANGE řady HQ 30d se sondami Intellical – ORP/redox sonda MTC 101103 a pH sonda PHC 101-03. Po provedení analýz byla dle potřeby doplněna koncentrace dusičnanu na výchozí hodnotu, stejně tak byla doplněna koncentrace organických substrátů a fosforečnanu, aby byly zachovány poměry nutrientů.

Tabulka 3.10 Popis vsádek v experimentálních lahvích RS2.1–RS2.15 s rybníčním sedimentem

Lahev	Organický substrát	Množství sedimentu (g v sušině)	Podmínky
RS2.1	ethanol	20	lab. teplota
RS2.2	ethanol	40	lab. teplota
RS2.3	ethanol	60	lab. teplota
RS2.4	Brennta	20	lab. teplota
RS2.5	Brennta	40	lab. teplota
RS2.6	Brennta	60	lab. teplota
RS2.7	glukóza	20	lab. teplota
RS2.8	glukóza	40	lab. teplota
RS2.9	glukóza	60	lab. teplota
RS2.10	ethanol	40	lab. teplota + tma
RS2.11	Brennta	40	lab. teplota + tma
RS2.12	glukóza	40	lab. teplota + tma
RS2.13	ethanol	40	chlad + tma
RS2.14	Brennta	40	chlad + tma
RS2.15	glukóza	40	chlad + tma

3.3.1.1.3 Experimenty RS3.1–RS3.12: testování organických substrátů za různých experimentálních podmínek

Následně byly experimenty zopakovány s jednotnou navázkou 250 g sedimentu o zjištěné hmotnosti sušiny 19,7 % (tzn. cca 50 g sušiny) a dvěma druhy organického substrátu – ethanolu a Brennty. Do dvanácti skleněných lahví (RS3.1–RS3.12) byly předloženy dva litry roztoku dusičnanu sodného o koncentraci 80 mg.l⁻¹ N-NO₃ (354 mg.l⁻¹ NO₃⁻) a přidáván fosfor ve formě roztoku Na₃PO₄.12 H₂O v poměrech CHSK : N : P = 40 : 10 : 1 a 80 : 10 : 1. Lahve byly ponechány buď při laboratorní teplotě (18–23 °C) s přístupem nebo bez přístupu světla, či umístěny do chladu (4–8 °C). Složení všech vsádek v experimentálních lahvích je pro přehlednost uvedeno v Tabulce 3.11.

Tabulka 3.11 Popis vsádek v experimentálních lahvích RS3.1–RS3.12 s rybníčním sedimentem

Lahev	Poměr CHSK : N : P	Organický substrát	Podmínky
RS3.1	40 : 10 : 1	Brennta	lab. teplota
RS3.2	40 : 10 : 1	ethanol	lab. teplota
RS3.3	80 : 10 : 1	Brennta	lab. teplota
RS3.4	80 : 10 : 1	ethanol	lab. teplota
RS3.5	40 : 10 : 1	Brennta	lab. teplota + tma
RS3.6	40 : 10 : 1	ethanol	lab. teplota + tma
RS3.7	80 : 10 : 1	Brennta	lab. teplota + tma
RS3.8	80 : 10 : 1	ethanol	lab. teplota + tma
RS3.9	40 : 10 : 1	Brennta	chlاد + tma
RS3.10	40 : 10 : 1	ethanol	chlاد + tma
RS3.11	80 : 10 : 1	Brennta	chlاد + tma
RS3.12	80 : 10 : 1	ethanol	chlاد + tma

3.3.1.1.4 Experimenty RS4.1–RS4.8: testování různých počátečních koncentrací NO_3^-

Poslední z těchto sérií experimentů byly zaměřeny na rozdílné počáteční koncentrace dusičnanu. Do osmi skleněných lahví (RS4.1–RS4.8) bylo navažováno 250 g rybníčního sedimentu s obsahem sušiny 18,8 % (tzn. cca 50 g sušiny). Lahve byly doplněny dvěma litry roztoku dusičnanu o koncentracích 80, 160, 240 a 320 mg.l^{-1} N- NO_3^- (tj. 354, 708, 1062 a 1416 mg.l^{-1} NO_3^-) při zachování poměru CHSK : N = 4 : 1. Koncentrace fosforu byla ponechána u všech variant na hodnotě 0,3 mg.l^{-1} P. Fosfor byl dávkován ve formě roztoku $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, organický substrát buď v podobě ethanolu nebo Brennty. Všechny lahve byly ponechány při laboratorní teplotě (18–23 °C). Složení všech vsádek v experimentálních lahvích je pro přehlednost uvedeno v Tabulce 3.12.

Tabulka 3.12 Popis vsádek v experimentálních lahvích RS4.1–RS4.8 s rybničním sedimentem

Lahev	Počáteční konc. N-NO ₃ (mg.l ⁻¹)	Organický substrát
RS4.1	80	Brennta
RS4.2	80	ethanol
RS4.3	160	Brennta
RS4.4	160	ethanol
RS4.5	240	Brennta
RS4.6	240	ethanol
RS4.7	320	Brennta
RS4.8	320	ethanol

3.3.1.2 Experimenty v nádržkách

Přechod z laboratorního testování v lahvích k reálnějším podmínkám byl realizován systémem tří průtočných plastových nádržek, každá o objemu 65 l (Obr. 3.7). Do nádržek bylo napuštěno po cca 60 litrech destilované vody, do zásobníku na modelovou odpadní vodu cca 30 l destilované vody. Ve všech nádobách byl rozpuštěn technický NaNO₃, výchozí koncentrace N-NO₃ v celém systému byla 72 mg.l⁻¹ (318,7 mg.l⁻¹ NO₃⁻). Následně byl do nádržek navážen rybniční sediment z Pohránovského rybníka (odpouštěn z důvodu výlovu) v Pardubicích-Doubřavicích. Do každé z nádržek bylo naváženo cca 7 kg sedimentu se zjištěným obsahem sušiny 51,8 %. Oběhovým čerpadlem byl v celém systému udržován průtok 1–3 l.h⁻¹, přičemž výstup z poslední nádržky byl vyveden zpět do zásobníku. Nádržky byly pravidelně vzorkovány na nátoku a výtoku cca 3 cm pod hladinou, zásobník byl vzorkován jak u hladiny, tak zcela u dna. Pro měření rozpuštěného kyslíku byl použit oximetr Hanna HI 9146 s příslušenstvím, pro měření ORP a pH bylo použito přenosné měřidlo HACH LANGE řady HQ 30d se sondami Intellical – ORP/redox sonda MTC 101103 a pH sonda PHC 101-03. U odebraných vzorků byl stanovován N-NO₃ metodou s kyselinou sulfosalicylovou, metoda v UV oblasti spektra byla využívána pro rychlá orientační stanovení. Do systému nebyly zpočátku přidávány žádné další nutrienty, až 53. den pokusu bylo přidáno 5 g Brennty (na základě poloprovozních testů ve s. p. Diamo z výroční zprávy 2011 [108] poskytuje nejlepší výsledky denitrifikace přidavek 3–5 kg Brennty na 160 m³, pro 210 l tedy

5 g). Až 95. den byl do systému přidán i fosfor o koncentraci $0,5 \text{ mg.l}^{-1} \text{ P}$ a nadbytek Brennty (91 g). Pokus byl ukončen po 148 dnech.



*Obr. 3.7 Průtočný systém nádržek pro kontinuální experiment s rybníční kulturou:
1, 2, 3 – nádržky, 4 – zásobník, 5 – čerpadlo, 6 – výtok ze 2. nádržky, 7 – nátok do
3. nádržky, 8 – výtok ze 3. nádržky zpět do zásobníku*

3.3.2 Experimenty s biofiltrem

3.3.2.1 Experimenty v koloně

V našem případě byly jako náplň biofiltru použity NP-redukční biopelety (výrobce D. van Houten, Groningen, Holandsko). Jedná se o komerční výrobek s původním určením pro akvaristy (Obr. 3.8). Pelety jsou ve formě válečků ze 100% čistého biologicky odbouratelného polymeru (průměr 4 mm, výška 2 mm), na kterých jsou naneseny imobilizované denitrifikační bakterie. Pelety mají úlohu nejen nosiče bakterií, ale slouží i jako zdroj organického substrátu, tj. odpadá tedy nutnost dávkování dalšího externího zdroje uhlíku. Vzhledem k tomu, že jsou pelety bakteriemi postupně spotřebovávány, je třeba je čas od času (interval cca 6–12 měsíců) doplňovat. Pelety umožňují růst bakterií, které následně „konzumují“ dusičnany (v tomto případě i fosfáty) obsažené ve vodě [109].



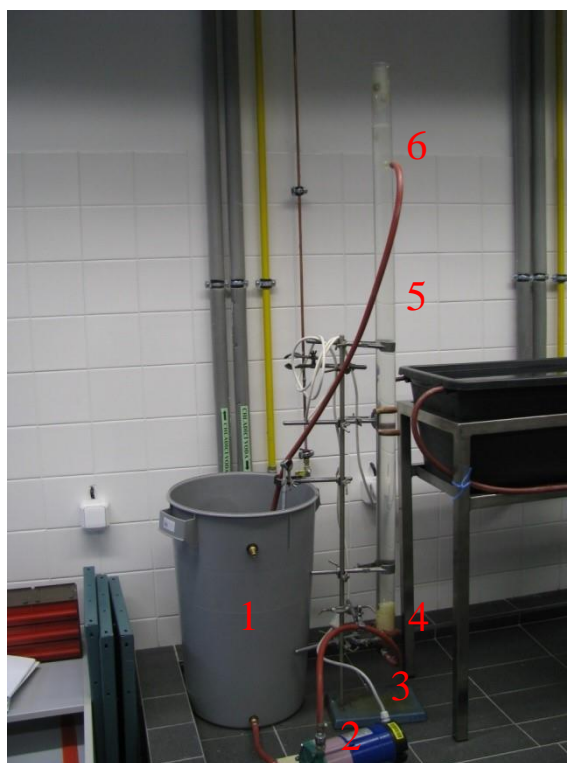
Obr. 3.8 NP-reducing BioPellets (výrobce D. van Houten, Groningen, Holandsko)

Pokusná aparatura (Obr. 3.9) se skládala ze skleněné kolony (trubice) vnitřního průměru 46,5 mm, dole uzavřené teflonovým ventilem. Do kolony vstupovala čištěná voda protiproudě pomocí odstředivého čerpadla z propojeného 50 l plastového zásobníku s modelovou odpadní vodou. Biopelety v koloně vlivem protiproudého zapojení fluidovaly. V koloně byla umístěna přepadová boční trubka propojená hadicí se zásobníkem, která byla chráněna proti náhodnému úniku pelet sílonovým sítkem. Objem modelové vody v trubici byl 2,1 l, objem vody v zásobníku 27,9 l, celkem tedy 30 l v celé aparatuře. Protože se voda v aparatuře umístěné v laboratoři časem při cirkulačním provozu odpařovala, byla periodicky doplňována destilovanou vodou po rysku (dusičnany nejsou těkavé a proto odpařením vody dojde pouze k zahuštění roztoku).

Zásobník na modelovou odpadní vodu obsahoval v první fázi roztok dusičnanu sodného v destilované vodě o koncentraci $11,3 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ ($50 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$). Výrobce doporučené dávkování biopellet je 2,6 kg pelet na 1000 l vody obsahující $50 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$. Do kolony o obsahu 30 l bylo tedy nasypáno 69 g NP-redukčních biopellet (synná hmotnost je 650 g.l^{-1}). Do zásobníku byl též dávkován a na základě analýz pravidelně doplňován fosfor ve formě $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o konc. $0,3 \text{ mg.l}^{-1} \text{ P}$.

V další fázi byla koncentrace modelové odpadní vody zvýšena na $79,1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ ($350 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$) a s touto zásadou byl experiment následně zopakován. Na základě zvýšení koncentrace dusičnanu v čištěné vodě bylo do kolony přisypáno dalších 69 g biopellet (teoretická navážka byla sice 414 g, nicméně takováto masa biopellet by se v našich podmínkách nedostala do vznosu).

Vzorkována byla vždy voda vytékající z kolony; parametry jako koncentrace rozpuštěného kyslíku, ORP a pH byly navíc měřeny i v zásobníku modelové vody.



Obr. 3.9 Aparatura s fluidním biofiltrem: 1 – zásobník modelové vody, 2 – čerpadlo, 3 – přívod modelové vody, 4 – vrstva biopelet ve vznosu, 5 – skleněná kolona, 6 – přepad modelové vody zpět do zásobníku

3.3.2.2 Experimenty v lahvích

Kromě kontinuálních experimentů v koloně byly s biopeletami realizovány i diskontinuální (vsádkové) experimenty v lahvích. Experimenty byly prováděny v sedmi jednolitrových polyethylenových lahvích (B1–B7), do kterých byl předložen roztok dusičnanu o koncentraci $79,1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ ($350 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$) a naváženo 18,20 g biopelet. Do části lahví byl též nadávkován fosfor ve formě $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $0,3 \text{ mg.l}^{-1} \text{ P}$ a na základě analýz pravidelně doplňován. Lahve byly ponechány buď s přístupem vzduchu (bez víčka) či bez přístupu vzduchu (zavíčkované) při laboratorní teplotě ($19\text{--}23 \text{ }^\circ\text{C}$), jedna lahev byla umístěna do chladničky ($5\text{--}8 \text{ }^\circ\text{C}$). Dvě lahve bez přístupu vzduchu byly navíc periodicky protřepávány (popis jednotlivých vsádek v lahvích – viz Tabulka 3.13).

Tabulka 3.13 Popis vsádek v experimentálních lahvích B1–B9 s biopeletami

Lahev	Předloženo	Přídavek fosforu	Přístup vzduchu	Podmínky
B1	NO ₃ ⁻ + biopelety			
B2	NO ₃ ⁻ + biopelety	+ P		
B3	NO ₃ ⁻ + biopelety		+ vzduch	
B4	NO ₃ ⁻ + biopelety	+ P	+ vzduch	
B5	NO ₃ ⁻ + biopelety			+ třepání
B6	NO ₃ ⁻ + biopelety	+ P		+ třepání
B7	NO ₃ ⁻ + biopelety	+ P		+ chlad

3.3.3 Experimenty se sírovým denitrifikátorem

3.3.3.1 Experimenty v koloně

Pokusná aparatura byla sestavena z filtru Sulphur Nitratoreduktor SR 400 (od firmy Aqua Medic, Bissendorf, Německo) (Obr. 3.10). Jedná se o komerční výrobek s původním určením pro akvaristy. Rozměry sírového denitrifikátoru jsou: vnitřní průměr kolony 70 mm, délka lože 230 mm, objem 0,88 l, množství síry v suchém stavu 1050 g (granule síry jsou impregnovány bakteriemi v lyofilizovaném stavu). Na vyplnění prostoru mezi sírovými granulami je zapotřebí 450 ml vody.



Obr. 3.10 Sulphur Nitratoreduktor SR 400 (od firmy Aqua Medic, Bissendorf, Německo)

Do této náplňové kolony vstupuje protiproudně modelová odpadní voda ze zásobníku pomocí čerpadla. Po poměrně krátkém chodu první verze aparatury, která byla koncipována jako průtočná (Obr. 3.11 vlevo), s roztokem dusičnanu sodného o iniciační (adaptační pro bakterie) koncentraci $2,26 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ ($10 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$) se zjistilo, že použité peristaltické čerpadlo není vhodné pro delší chod. Je propojeno poměrně úzkými hadičkami, které se snadno zaplní vzduchem, a čerpadlo tak přestane čerpat. Dalším problémem byla životnost silikonových hadiček, které praskaly a způsobovaly tak vytečení vody z celé aparatury. Po nahrazení čerpadla větším typem stále docházelo k praskání spojovacích hadiček, a proto bylo použito čerpadlo oběhové (WILO Star RS 15/6-3P). Průtočný režim byl přitom nahrazen cirkulací vody z modrého plastového zásobníku modelové odpadní vody o objemu 5 l (Obr. 3.11 vpravo). V tomto zapojení byly prováděny všechny následně popisované experimenty. Použité oběhové čerpadlo je sice konstruováno pro trvalý chod, snížení jeho výkonu však způsobuje ohřev čerpané vody a vede k jejímu ohřívání o cca $8 \text{ }^\circ\text{C}$ proti okolí. Výtlak z čerpadla byl veden do přeřadové nádoby (pro udržení konstantní hladiny a zamezení přísávání vzduchu), z které byl odebírán regulovaný podíl do kolony (zbytek přeřadl zpět do zásobníku). Během pokusů se modelová voda odpařovala a byla periodicky doplňována destilovanou vodou na konstantní hladinu. Se změnou bakteriálního režimu současně docházelo k postupnému usazování hnědého povlaku na loži sírových granul i k hnědému zbarvování stěn v modrém zásobníku a v hadičkách.

Zásobník na modelovou odpadní vodu obsahoval při prvním experimentu roztok dusičnanu sodného v destilované vodě o koncentraci $62,7 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ ($278 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$). Do zásobníku byl rovněž dávkován a na základě analýz pravidelně doplňován fosfor ve formě $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $0,3 \text{ mg.l}^{-1} \text{ P}$. Experiment trval celkem 53 dní, přičemž 43. den bylo do zásobníku vhozeno 11 kusů vápencové drti (velikost cca $15 \times 10 \times 3 \text{ mm}$) o hmotnosti $28,59 \text{ g}$ pro zabránění zvyšování kyselosti systému.

Při druhém experimentu byla koncentrace modelové odpadní vody zvýšena na $80,2 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ ($355 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$) a s touto násadou byl experiment následně zopakován. Před začátkem experimentů bylo z denitrifikátoru odebráno cca 90 g granulované síry (použito pro experimenty v lahvích) a nahrazeno $102,3 \text{ g}$ surové síry o frakci $2,8\text{--}5,0 \text{ mm}$.

Vzorkována byla vždy voda vytékající z kolony; parametry jako koncentrace rozpuštěného kyslíku, ORP a pH byly navíc měřeny i v zásobníku modelové vody.



Obr. 3.11 Zapojení sírového denitrifikátoru (vlevo průtočný režim, vpravo režim cirkulační):
 1 – zásobník modelové vody, 2 – čerpadlo, 3 – kolona naplněna sírou, 4 – přívod modelové vody, 5 – výstup z kolony, 6 – přepadová nádobka (na obrázku vpravo není pouze vidět)

3.3.3.2 Experimenty v lahvích

Kromě kontinuálních experimentů v koloně byly s použitím síry realizovány i diskontinuální (vsádkové) experimenty v lahvích. První experiment (probíhal současně s experimentem v lahvích s biopelletami) byl prováděn ve třech jednolitrových polyethylenových lahvích (S1.1–S1.3), do kterých byl předložen roztok dusičnanu o koncentraci $79,1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ ($350 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$) a navažována síra odebraná z denitrifikátoru o hmotnosti vždy cca 29 g. Všechny lahve byly uzavřeny víčkem, tedy bez přístupu vzduchu. Jedna lahev byla umístěna do chladničky ($5-8 \text{ }^\circ\text{C}$), zbývající dvě byly ponechány při laboratorní teplotě ($19-23 \text{ }^\circ\text{C}$). Do jedné z těchto lahví byl navíc nadávkován fosfor ve formě $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $0,3 \text{ mg.l}^{-1} \text{ P}$ a na základě analýz pravidelně doplňován.

V další fázi bylo připraveno osm jednolitrových polyethylenových lahví (S2.1–S2.8) s koncentrační řadou dusičnanu $2,3-79,1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ (tj. $10-350 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$). Do každé lahve bylo naváženo 30 g surové síry a přidáno 10 ml roztoku ze sírového denitrifikátoru (naočkování bakteriemi).

Dále byly připraveny tři lahve (S3.1–S3.3) za účelem ověření vlivu přídavku organického substrátu na autotrofní denitrifikaci. Lahve obsahovaly 1 l roztoku dusičnanu o koncentraci 22,6 mg.l⁻¹ N-NO₃ (100 mg.l⁻¹ NO₃⁻), 30 g navážené surové síry a přídavek 10 ml roztoku ze sírového denitrifikátoru pro naočkování bakteriemi. Do jedné z lahví byl aplikován přídavek substrátu ve formě Brenty (přídavek 10 kapek odpovídající konc. 493 mg.l⁻¹ CHSK), do druhé byl kromě Brenty nadávkován i fosfor ve formě NaH₂PO₄.2H₂O o konc. 0,3 mg.l⁻¹ P. Do třetí lahve byl aplikován pouze přídavek fosforu (konc. 0,3 mg.l⁻¹ P). Všechny lahve byly uzavřeny víčkem (bez přístupu vzduchu) a ponechány při laboratorní teplotě (19–23 °C). Složení veškerých vsádek v experimentálních lahvích se sírou je pro přehlednost uvedeno v Tabulce 3.14.

Tabulka 3.14 Popis vsádek v experimentálních lahvích se sírou (všechny bez přístupu vzduchu)

Lahev	Konc. N-NO₃ (mg.l⁻¹)	Konc. NO₃⁻ (mg.l⁻¹)	Předloženo	Přídavek fosforu	Podmínky
S1.1	79,1	350	síra z denitrifikátoru		
S1.2	79,1	350	síra z denitrifikátoru	+ P	
S1.3	79,1	350	síra z denitrifikátoru		+ chlad
S2.1	2,3	10	síra + bakterie		
S2.2	11,3	50	síra + bakterie		
S2.3	22,6	100	síra + bakterie		
S2.4	33,9	150	síra + bakterie		
S2.5	45,2	200	síra + bakterie		
S2.6	56,5	250	síra + bakterie		
S2.7	67,8	300	síra + bakterie		
S2.8	79,1	350	síra + bakterie		
S3.1	22,6	100	síra + bakterie		+ organický substrát
S3.2	22,6	100	síra + bakterie	+ P	+ organický substrát
S3.3	22,6	100	síra + bakterie	+ P	

3.3.4 Experimenty s aktivovaným kalem

3.3.4.1 Experimenty v lahvích

První série experimentů byla provedena v osmi jednolitrových polyetylenových lahvích (AK1.1–AK 1.8), do kterých bylo předloženo 900 ml roztoku dusičnanu sodného o koncentraci $22 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ ($97,4 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$). Tato výchozí koncentrace byla v průběhu experimentu, který trval 25 dní, zvýšena na $79 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ ($350 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$). Do lahví byl dále přidán fosfor ve formě roztoku $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ a organický substrát Brennta v poměru $\text{CHSK} : \text{N} : \text{P} = 80 : 7 : 1$. Polovina takto připravených lahví byla naočkována 100 ml zředěného kalu (obsah sušiny $19,5 \text{ g.l}^{-1}$) z denitrifikační jednotky ČOV zaměřené na odstraňování dusičnanů (denitrifikační jednotka SBU Nitrocelulóza Synthesia Pardubice) (dále jen Kal 1), druhá polovina lahví byla naočkována 100 ml zředěného kalu z klasické BČOV Diamo (obsah sušiny $14,3 \text{ g.l}^{-1}$) (dále Kal 2). Dvě lahve od každého kalu byly umístěny do chladničky ($5\text{--}8 \text{ }^\circ\text{C}$), zbývající dvě byly ponechány při laboratorní teplotě ($19\text{--}23 \text{ }^\circ\text{C}$), přičemž vždy jedna z lahví od varianty byla uzavřena víčkem, tedy bez přístupu vzduchu. Přehled jednotlivých vsádek v lahvích – viz Tabulka 3.15.

Tabulka 3.15 Popis vsádek v experimentálních lahvích AK1.1–AK1.8 s aktivovanými kaly

Lahev	Předloženo	Přístup vzduchu	Podmínky
AK1.1	Kal 1		lab. teplota
AK1.2	Kal 1	+ vzduch	lab. teplota
AK1.3	Kal 2		lab. teplota
AK1.4	Kal 2	+ vzduch	lab. teplota
AK1.5	Kal 1		chlad
AK1.6	Kal 1	+ vzduch	chlad
AK1.7	Kal 2		chlad
AK1.8	Kal 2	+ vzduch	chlad

K dalšímu experimentu, který měl za cíl ověřit vliv různých organických substrátů na činnost aktivovaného kalu, byl použit kal, který se postupně vytvořil v koloně našeho experimentálního fluidního biofiltru s biopelletami (viz Kapitola 3.3.2.1) a obsahoval shluky adaptovaných denitrifikačních bakterií (obsah sušiny $0,08 \text{ g.l}^{-1}$). Byly připraveny čtyři

skleněné dvoulitrové lahve (AK2.1–AK2.4), do kterých bylo předloženo 1700 ml roztoku dusičnanu sodného o koncentraci $22,6 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ ($100 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$) a 100 ml kalu. Do každé lahve byl nadávkován jeden z organických substrátů – methanol, ethanol, glukóza nebo Brennta společně s fosforem ve formě $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ v poměru CHSK : N : P = 40 : 10 : 1. Nutrienty byly na základě analýz pravidelně doplňovány. Přehled jednotlivých vsádek v lahvích – viz Tabulka 3.16.

Tabulka 3.16 Popis vsádek v experimentálních lahvích AK2.1–AK2.4 s kalem z biofiltru

Lahev	Předloženo	Organický substrát
AK2.1	Kal Biopel.	methanol
AK2.2	Kal Biopel.	ethanol
AK2.3	Kal Biopel.	glukóza
AK2.4	Kal Biopel.	Brennta

3.3.4.2 Vsádkové experimenty v nádržkách a barelech

První série experimentů byla prováděna po dobu 47 dní ve třech plastových obdélníkových nádržkách o objemu 65 litrů. Nádržky tentokrát nebyly průtočně propojeny, ale sloužily jednotlivě pro vsádkové pokusy ve větším měřítku (Obr. 3.12). Do každé nádržky bylo na počátku předloženo 50 litrů destilované vody s přídatkem NaNO_3 o konc. $79,1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3^-$ ($350 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$). První nádržka byla naočkována 1 litrem zředěného kalu „Kal 1“ (obsah sušiny $19,5 \text{ g.l}^{-1}$). Druhá nádržka byla naočkována 1 litrem zředěného kalu „Kal 2“ (obsah sušiny $14,3 \text{ g.l}^{-1}$) a třetí vanička 1 litrem roztoku z našeho fluidního biofiltru (obsah sušiny $0,08 \text{ g.l}^{-1}$), obsahující adaptované denitrifikační bakterie (dále označeno jako Biopel.). Do nádržek byl přidán fosfor a organický substrát v podobě roztoku $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ a Brennty v poměru CHSK : N : P = 80 : 7 : 1. Nutrienty byly v následujících dnech pokusu pravidelně doplňovány.



Obr. 3.12 Vsádkové experimenty s aktivovanými kaly v nádržkách (nejblíže nádržka s kalem Biopel., uprostřed s kalem z klasické BČOV – Kal 2 a nejvzdálenější s kalem z denitrifikační jednotky ČOV – Kal 1)

Druhá série experimentů byla vedena obdobně, tj. místo nádržek však byly použity 50 litrové plastové barely. Doba trvání experimentů byla 32 dní. Do barelů byla opět předložena modelová odpadní voda o koncentraci $79,1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ ($350 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$), doplněna o nutrienty a příslušné druhy kalů. První barel byl naočkován 1 litrem zředěného kalu z denitrifikační jednotky ČOV zaměřené na odstraňování dusičnanů (Kal 1). Druhý barel byl naočkován 1 litrem zředěného kalu z klasické BČOV (Kal 2) a třetí barel rovněž tímto kalem s tím rozdílem, že tento barel byl opatřen míchadlem se třemi lopatkami (45° šikmé) s rychlostí míchání 52 ot./min (Kal 2 mích.).

Experimenty s nádržkami byly následně zopakovány. Nejprve byla zprovozněna první nádržka s 50 litry destilované vody s obsahem dusičnanu $22 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ ($97,4 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$) a 1 litrem kalu „Kal 1“ s poměrem CHSK : N : P = 80 : 7 : 1. Do nátokové části nádržky bylo umístěno míchadlo s otáčkami 50 rpm , ale hned druhý den bylo zjištěno, že se veškerý kal nachází na pravé straně nádržky kompletně usazen na dně. Míchadlo bylo tedy umístěno více

na střed nádržky, nicméně stálého vznosu kalu nebylo ani tak dosaženo. Po 28 dnech pokusu byly zprovozněny stejným způsobem další dvě nádržky (vyjma osazení míchadly), jedna s přídavkem 1 litru zředěného kalu z klasické BČOV (Kal 2) a druhá s přídavkem 1 litru zředěného kalu z jiné BČOV (ČOV Hradec Králové) s obsahem sušiny $2,8 \text{ g.l}^{-1}$ (Kal 3).

Na vsádkové pokusy navázaly pokusy s kontinuálním chodem systému nádržek. Četné technologické problémy však bránily jakémukoli exaktnímu vyhodnocení těchto experimentů (opakované poruchy čerpadla, ucpávání nátokových hadiček a tím přetečení jednotlivých nádržek – posléze vyřešeno umístěním „norných stěn“ před výtokem z nádržek pro zastavení unášených částic kalu). Několikrát došlo k vytečení zásobního sudu (to vše nejčastěji přes noc) takže systém byl odstaven na mnoho hodin. Ovšem největší problém způsobovalo vzlínání bakterií přívodní hadicí do zásobního sudu s modelovou odpadní vodou. Na stěně sudu se velice rychle vytvořila vrstva biofilmu a mikroorganismy následně kolonizovaly celý objem zásobníku a odbourávání dusičnanu tak probíhalo ve velké míře již zde a docházelo k paradoxním situacím, kdy na výtoku ze systému nádržek byla vyšší koncentrace N-NO_3 (zbytková) než na přítoku.

Při všech experimentech s aktivovanými kaly bylo nutné před stanovením dusičnanů vzorky čištěné vody nejprve zfiltrvat přes stříkačkový filtr Millex o velikosti pórů $0,8 \mu\text{m}$. Později byla k dispozici odstředivka CENTRIFUGE MPW-56.

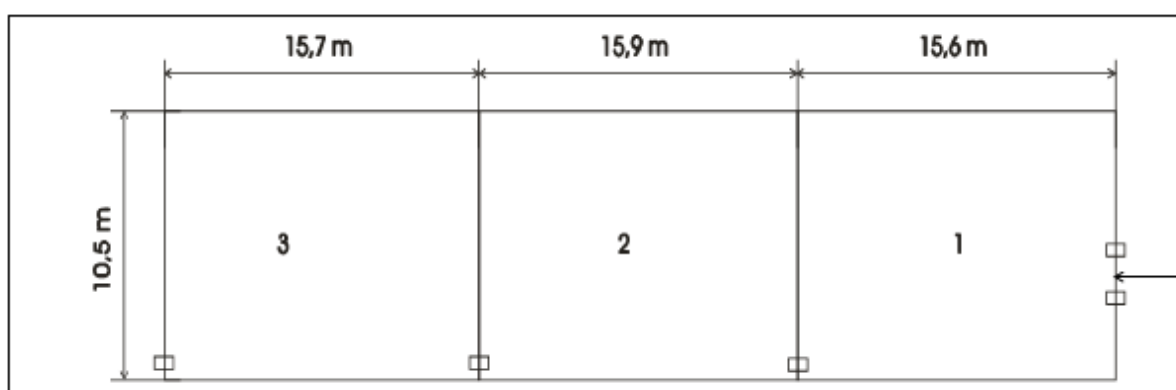
3.4 Metodika poloprovozních testů

3.4.1 Poloprovozní testy s rybničním sedimentem

Pro poloprovozní experimenty bylo využito systému tří propojených betonových nádrží „lagun“ v areálu Pustý s.p. Diámo v lokalitě Hamr na Jezeře (Obr. 3.13). V lagunách, jejichž náčrt je i s rozměry znázorněn na Obr. 3.14, byl k dispozici celkový objem 480 m^3 . Na dně lagun bylo 2–3 cm rybničního sedimentu nadávkovaného v r. 2009. Systém lagun nebyl externě míchán, každá laguna však byla osazena 14–20 kapry, kteří měli k přirozenému promíchávání nádrží přispívat. Reálné provozní čištění odpadní vody z neutralizační jednotky by mělo být následně prováděno v tzv. velkých lagunách (na Obr. 3.13 v dolní části). Jedná se o celobetonové obdélníkové nádrže se zkosenými stěnami o vnitřních rozměrech $20 \times 103 \times 2,5 \text{ m}$ a vnějších rozměrech $29 \times 110 \times 2,5 \text{ m}$ o objemu cca 5883 m^3 . Ve srovnání s poloprovozními lagunami je jejich objem větší cca 36,7 krát a průtočný profil cca 5,5 krát.



Obr. 3.13 Areál Pustý se systémem tří průtočných lagun využitých pro poloprovozní experimenty (1, 2, 3 – laguny, 4 – kruhová nádrž pro přípravu modelové odpadní vody, 5, 6, 7 – velké laguny určeny pro následný reálný provoz)



Obr. 3.14 Návrh průtočných lagun s jejich rozměry

Modelová odpadní voda pro poloprovozní testování byla připravována pracovníky s. p. Diamo v míchané kruhové nádrži (na Obr. 3.13 pod označení č. 4) a samospádem pomocí plastových hadic řízeně vypouštěna do první z propojených betonových lagun. Rychlost nátoku byla cca $0,7-1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ v závislosti na rozdílu hladin v nádrži a laguně. Mezi jednotlivými lagunami byly instalovány přepážky bránící přímému zkratovému proudění. Modelová odpadní voda byla připravována o objemu 160 m^3 roztoku z provozní vody přitékající z podnikové neutralizační jednotky, přičemž zpočátku byla voda z neutralizační jednotky ředěna vodou z řeky Ploučnice. Z účinných složek byl dávkován dusičnan sodný, dále organický substrát Brennta a fosfor ve formě NaH_2PO_4 . Takto bylo

připraveno celkem 17 násad, jejichž složení je uvedeno v Tabulce 3.17. Pro konkrétní násady jsou zde uvedeny i analýzy jednotlivých ukazatelů (CHSK, N-NO₃ a P_{celk.}), které by měly odpovídat dávkovanému množství surovin [108].

Tabulka 3.17 Složení násad pro poloprovozní experimenty s rybníčním sedimentem

Násada	Brennta (l)	CHSK (mg.l ⁻¹)	NaNO ₃ (kg)	N-NO ₃ ⁻ (mg.l ⁻¹)	NaH ₂ PO ₄ (kg)	P _{celk.} (mg.l ⁻¹)
1.1	10	66,0	25	22,9	0,0	0,1
1.2	10	38,9	25	26,7	0,0	0,2
1.3	5	41,0	65	27,0	0,1	0,3
1.4	5	38,7	65	42,2	0,2	0,2
1.5	5	41,4	65	62,6	0,2	0,1
1.6	2	34,0	60	51,3	0,1	0,1
1.7	2	41,0	60	54,5	0,1	0,2
1.8	2	39,0	90	67,7	0,1	0,2
1.9	2	44,1	100	95,3	0,1	0,1
1.10	2	29,0	100	102,0	0,1	0,1
1.11	3	46,2	90	87,1	0,2	0,1
1.12	3	54,0	90	78,9	0,2	0,2
1.13	3	51,9	90	106,8	0,1	0,1
1.14	5	47,9	90	70,3	0,1	0,9
1.15	8	41,0	90	77,7	2,5	0,2
1.16	8	67,1	90	95,8	2,5	3,6
1.17	8	55,0	90	65,6	2,0	2,0

Časově experimenty s jednotlivými násadami trvaly mezi 5 až 14 dny (průměrně 9 dnů). Laguny byly vzorkovány pracovníky s. p. Diamo vždy na přepadu (na výtoku) z každé laguny, přičemž byl stanovován obsah kyslíku, ORP, pH a teplota. U odebraných vzorků byla v podnikové zkušební laboratoři analyzována koncentrace N-NO₃, N-NO₂, N-NH₄, chloridů, síranů, celkového fosforu a CHSK.

Experimenty probíhaly od 20. 5. 2011 do 16. 11. 2011 s následným zahájením zazimovacích prací (systém nebylo možno provozovat v zimním počasí, jelikož by docházelo k zamrznání

modelové odpadní vody v plastových hadicích přivádějících vodu z kruhové mísicí nádrže do lagun).

3.4.2 Poloprovozní testy s aktivovaným kalem

Jelikož z výsledků poloprovozních testů s rybničním sedimentem vyplynulo, že rybniční sediment v těchto podmínkách a uspořádání neskýtá přílišný předpoklad pro intenzifikaci denitrifikačního procesu, bylo rozhodnuto o výměně rybničního sedimentu za aktivovaný kal. Poté, co byl systém lagun vypuštěn (spojeno s výlovem kaprů) a vyčištěn od rybničního sedimentu, byl systém opět naplněn provozní vodou z neutralizační jednotky a do první laguny byl vypuštěn 1 m³ aktivovaného kalu (v laboratorních testech označován jako Kal 1). Tento kal byl před vypuštěním do lagun měsíc kultivován v kontejneru IBC objemu 1 m³, který byl umístěn ve venkovním prostředí v Technologickém pavilonu Univerzity Pardubice v Doubravících. Kontejner byl naplněn studniční vodou a naočkován 50 l kalu předpěstovaného v laboratoři z kalu původem z denitrifikační jednotky ČOV Synthesia, zaměřené na odstraňování dusičnanů. Do kontejneru byl pravidelně dávkován 1 kg technického dusičnanu sodného, 1 l Brennta a 0,1 l roztoku NaH₂PO₄·2 H₂O, což znamená, že přítomné mikroorganismy měly v kontejneru k dispozici živiny v konc. cca 164,7 mg.l⁻¹ N-NO₃, 1000 mg.l⁻¹ CHSK a 0,2 mg.l⁻¹ P.

Po vypuštění kalu do laguny následovala prodleva 38 dní, která byla způsobena výrobní odstávkou neutralizační jednotky a nebyla tak k dispozici voda pro přípravu nových násad. Experimenty byly zahájeny až 19. 10. 2012 a ukončeny dne 19. 11. 2012. Vzhledem k pozdějšímu zahájení testování a nástupu podzimního počasí byly zrealizovány experimenty pouze se třemi násadami, jejichž přesné složení je uvedeno v Tabulce 3.18. Pro konkrétní násady jsou zde uvedeny i analýzy jednotlivých ukazatelů (CHSK, N-NO₃ a P_{celk.}), které by měly odpovídat dávkovanému množství surovin [110].

Tabulka 3.18 Složení násad pro poloprovozní experimenty s aktivovaným kalem

Násada	Brennta (l)	CHSK (mg.l ⁻¹)	NaNO ₃ (kg)	N-NO ₃ ⁻ (mg.l ⁻¹)	NaH ₂ PO ₄ (kg)	P _{celk.} (mg.l ⁻¹)
2.1	1	28,8	12,5	22,2	0,2	<0,05
2.2	1	26,1	25,0	22,9	0,3	0,3
2.3	1	34,1	25,0	29,0	0,5	0,2

Experimenty s násadami probíhaly 11, 9 a 10 dní. Postup přípravy modelové odpadní vody, rychlost nátoky a vzorkování lagun zůstal stejný jako v předchozích experimentech s rybničním sedimentem.

V následujícím roce 2013 byl v systému lagun testován kontinuální provoz čištění odpadních vod. Jako zdroj trvale přitékající odpadní vody byla vytipována odbočka přívodního potrubí z neutralizační jednotky. Z této odbočky byla voda přiváděna samospádem do první laguny pryžovou hadicí opatřenou ručním kohoutem pro možnost nastavení průtoku ($1\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$). Stávající kruhová nádrž pro přípravu modelové odpadní vody byla nahrazena plastovým zásobníkem, který byl umístěn přímo u první laguny (Obr. 3.15). Zásobník byl vysoký 150 cm s průměrem 144,5 cm (objem $2,46\text{ m}^3$) a opatřený míchadlem. Voda potřebná pro rozpuštění dávkovaných surovin v podobě Brennty, NaNO_3 a fosforečnanu byla odebírána do zásobníku odbočkou z přívodní pryžové hadice do první laguny.



Obr. 3.15 Systém tří průtočných lagun s označeným místem odběru odpadní vody z přívodního potrubí z neutralizační jednotky a umístění zásobníku pro dávkování surovin

Na základě výsledků denitrifikace z roku 2012 bylo dále rozhodnuto o potřebě promíchávat obsah první laguny. Laguna byla osazena lopatkovým míchadlem na stojanu s pěti šikmými lopatkami s průměrem 430 mm a otáčkami min. 24 rpm (Obr. 3.16 a 3.17).



Obr. 3.16 Míchadlo umístěné do první laguny (trvalý chod od 26.6.2013)



Obr. 3.17 Pohled na první lagunu osazenou míchadlem a zásobník pro dávkování surovin

Vzhledem k tomu, že společnost Diamo s. p. provozuje ve svém areálu několik podnikových čistíren odpadních vod, bylo této skutečnosti využito a do první laguny byl 27. 5. 2013 navezen aktivovaný kal (4 m³) odebraný v jedné z nich (tomuto kroku předcházely laboratorní experimenty na UPa se vzorky kalů ze tří ČOV Diamo [111]). V laguně byla přítomna voda, která zde stála od skončení testování v roce 2012. Měla vysoké hodnoty pH a CHSK a naopak velmi nízký obsah fosforu. Do laguny bylo nadávkováno 75 kg NaNO₃, 23,5 kg (20 l) Brennty a 4,5 kg (4 l) NaH₂PO₄ s cílem zahájit adaptaci kalu na nové prostředí. Ta probíhala až do 30. 7. 2013. Během tohoto období bylo do první laguny navezeno dalších 20 m³ kalu ve dvou dávkách a přidány tři plné dávky surovin s obsahem nutrientů. Obsah dusičnanů ve vodě byl tedy držen na vyšší hladině, a to až přes 100 mg.l⁻¹ N-NO₃. Vlivem dostatku dusíku a fosforu a nízké koncentraci dovezeného kalu došlo postupně k rozvoji a silnému růstu zelených řas v lagunách, který byl spojen se stagnací obsahu dusičnanů a i s nárůstem CHSK a poklesem fosforu ve vodě.

Poloprovozní testování bylo započato 1. 8. 2013. V zásobníku pro dávkování surovin byl připravován roztok na 7 dní, který se však pro nedostatek regulačního vybavení každý den vypouštěl do první laguny jednorázově. Množství se určovalo podle poklesu hladiny v zásobníku měřicí tyčí. Směs surovin obsahovala 71 kg dusičnanu sodného ke zvýšení koncentrace dusičnanů ve vodě z neutralizační jednotky na 79 mg.l⁻¹ N-NO₃ (přídavek NaNO₃ vychází z průměrné koncentrace N-NO₃⁻ ve vodě z neutralizační jednotky cca 15 mg.l⁻¹ N-NO₃), 60 l Brennty, 6 l dihydrogenfosforečnanu sodného a 2150 l vody. Každý den v týdnu se odpouštělo 275 l tj. 17 cm výšky násady.

Od 28. 8. 2013 bylo na základě dosažených výsledků pozměněno složení dávkovaných surovin. Cílem bylo snížit CHSK a koncentraci fosforu snížením dávky Brennty na polovinu a fosforečnanu na třetinu. Velikost denní dávky 275 l zůstala stejná.

V době od 29. 8. 2013 do 5. 9. 2013 byl z důvodu havárie dopravního čerpadla vody z neutralizační jednotky přerušen nátok čerstvé vody do laguny a zastaveno dávkování surovin. Bohužel to mělo nepříznivý dopad na další průběh denitrifikace spolu s přetrvávajícím obsahem zelených řas v laguně. Aby neodumřely bakterie v laguně z nedostatku výživy, bylo 2. 9. 2013 do laguny se stále zapnutým mícháním nadávkováno cca 5 cm výšky namíchané směsi ze zásobníku. Koncentrace dusičnanů se však významně nesnižovala.

Vyskytl se i problém spočívající v tom, že přepadová hradítka mezi jednotlivými lagunami byla nízká a nezajišťovala faktický přepad mezi nimi, takže ve všech lagunách byla spojitá

hladina. Proto bylo hradítko na odtoku z laguny č. 1 upraveno snížením tak, aby byl přepad z ní zajištěn a přerušila se zpětná cirkulace větrem. Dne 18. 9. 2013 bylo navezeno dalších 12 m³ kalu z ČOV Diamo.

Protože se od přerušení kontinuálního dávkování vody do laguny na konci srpna nedařilo znovu řádně rozjet proces denitrifikace, byl od 1. 10. 2013 snížen nátok vody z neutralizační jednotky do první laguny na polovinu tj. na 0,5 m³.h⁻¹ a současně s tím i snížen nátok surovin ze zásobníku také na polovinu (byla připravována poloviční koncentrace surovin v zásobníku a dávkováno i nadále 17 cm). Současně bylo i mírně sníženo hradítko na výtoku z 3. laguny, aby se oddělila voda mezi 2. a 3. lagunou. Tím byly všechny laguny spádově odděleny.

Dne 8. 11. 2013 byla do laguny č. 1 napuštěna poslední dávka surovin a 9. 11. 2013 byl zastaven i přítok vody z neutralizační jednotky. Tím byl poloprovoz denitrifikace pomocí ČOV kalů v areálu Pustý pro rok 2013 ukončen. Měření fyzikálních vlastností a vzorkování běželo ještě další 2 týdny [112].

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Výsledky laboratorních experimentů

4.1.1 Experimenty s rybničním sedimentem

4.1.1.1 Experimenty v lahvích

4.1.1.1.1 Experimenty RS1.1–RS1.12: počáteční testování rybničního sedimentu

Výsledky prvních vsádkových experimentů denitrifikace pomocí rybničního sedimentu (viz metodika kap. 3.3.1.1.1) jsou shrnuty v Tabulce 4.1. Na základě experimentů ověření stability samotného roztoku dusičnanu (lahvev RS1.1) lze konstatovat, že u něho nedocházelo k významnému samovolnému odbourávání. Naopak koncentrace vzorků ponechaných volně v laboratoři vykazuje spíše rostoucí tendenci, na což ve své práci poukazuje i Musilová [113], přičemž konzervace chladem může stálost dusičnanového roztoku prodloužit. Z testování rybničního bahna na obsah dusičnanů (lahvev RS1.2) je patrné, že nejvyšší koncentrace dusičnanového dusíku byla stanovena u vzorku s volným přístupem vzduchu při laboratorní teplotě. Tato koncentrace se však pohybuje v oblasti chyby stanovení a lze tak konstatovat, že z použitého rybničního bahna se neuvolňují žádné dusičnany, které by mohly ovlivnit průběh dalších experimentů. Dále je možné konstatovat, že u testovacích lahví RS1.3–RS1.5 nebyla prokázána sorpce dusičnanů v rybničním sedimentu. Nízkou sorpční schopnost dusičnanů uvádí i Pitter [14]. Tyto experimenty také potvrdily, že samotný rybniční sediment, resp. bakterie v něm obsažené, nejsou schopny odstraňovat dusičnany bez přítomnosti dalších biogenních prvků, konkrétně organického uhlíku a fosforu, bez ohledu na okolní podmínky (tj. na přístupu vzduchu a teplotě). Proto v dalším kroku experimentu byly již tyto prvky zároveň do reakční směsi přidány. Pro organický uhlík z výsledků jasně vyplývá, že právě jeho přítomnost je klíčová pro denitrifikaci pomocí rybničního sedimentu (lahvev RS1.6–RS1.8 a RS1.11–RS1.12). Komerční substrát Brennta se projevil jako efektivní zdroj externího uhlíku. Přestože pokus s přídavkem Brennty (lahvev RS1.11) probíhal při teplotě 5–9 °C, bylo odstranění dusičnanů srovnatelné s výsledky dosaženými při laboratorní teplotě s přídavkem glukózy. Z výsledků bylo také patrné, že pro dané experimentální podmínky není koncentrace fosforu limitující, nicméně jeho minimální obsah je přesto nezbytný (lahvev RS1.10) [31]. V případě, že do roztoku dusičnanu byly přidány nutrienty, ale žádný rybniční sediment (lahvev RS1.9), nedocházelo k odbourávání dusičnanů; naopak koncentrace N-NO₃ měla v průběhu času opět stoupající tendenci. U lahví s rybničním sedimentem, do kterých byl přidán jak zdroj uhlíku, tak fosforu, byl na konci experimentů pozorován výskyt kolonií

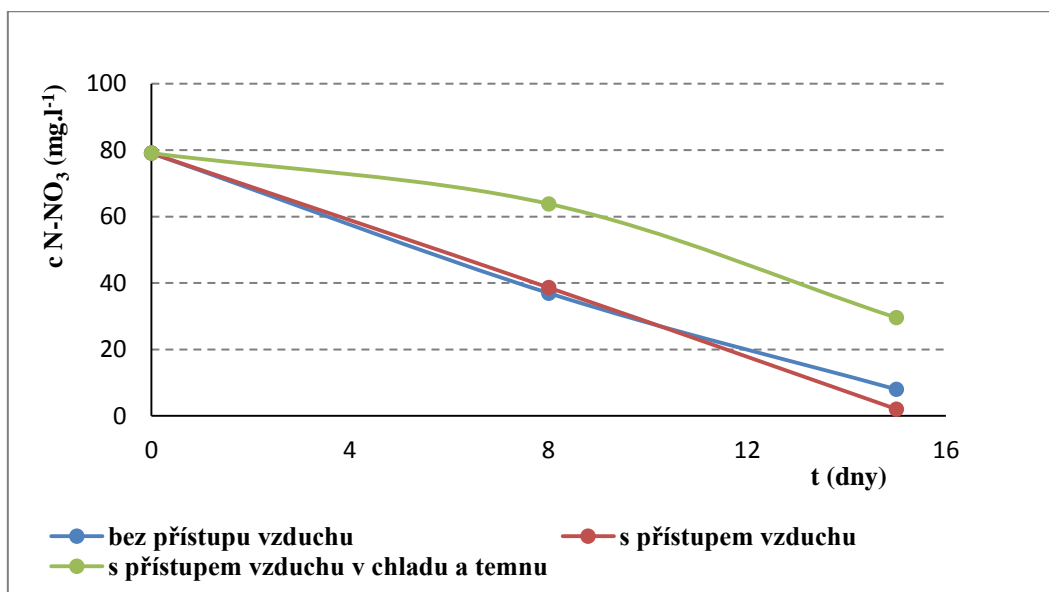
bakterií ve formě bílého povlaku na hladině či mléčného zákalu obsahu lahve, shluky zelených řas a množství bublin (unikající CO₂), doprovázených zápachem. Za daného provedení experimentu nebyl prokázán významný vliv množství (navážky) rybníčního sedimentu na průběh denitrifikace.

Tabulka 4.1 Souhrn výsledků experimentálních lahví RS1.1–RS1.12 s rybníčním sedimentem

Lahev	Koncentrace N-NO ₃ (mg.l ⁻¹)								
	Bez přístupu vzduchu			S přístupem vzduchu			S přístupem vzduchu v chladu a temnu		
	0. den	8. den	15. den	0. den	8. den	15. den	0. den	8. den	15. den
RS1.1	79,1	75,7	87,0	79,1	77,8	81,5			
RS1.2	0,1	0,3	0,6	0,1	1,7	1,6	0,1	0,3	0,3
RS1.3	79,1	76,1	86,0	79,1	77,8	81,2	79,1	76,8	77,9
RS1.4	79,1	77,2	86,2	79,1	78,5	82,5			
RS1.5	79,1	75,4	86,2	79,1	78,4	81,9	79,1	76,8	76,7
RS1.6	79,1	37,0	8,0	79,1	38,6	2,1	79,1	63,9	29,6
RS1.7	79,1	27,2	2,8	79,1	4,3	2,1			
RS1.8	79,1	14,7	2,6	79,1	41,7	3,7			
RS1.9	79,1	80,1	117,0	79,1	76,8	81,1			
RS1.10							79,1	78,9	79,7
RS1.11							79,1	66,3	30,1
RS1.12							79,1	39,1	1,6

Na výsledcích u experimentální lahve RS1.6 obsahující rybníční sediment s přídatkem nutrientů lze graficky znázornit vliv podmínek na odbourávání dusičnanů (Obr. 4.1), za kterých byly experimenty prováděny. Vliv přístupu vzduchu se za těchto experimentálních podmínek ukázal jako nepodstatný. Za 15 dní došlo k odstranění dusičnanů s účinností 97,3 %, resp. 89,9 % v případě bez přístupu vzduchu. Vliv teploty se dle předpokladu ukázal naopak jako významný, což koresponduje s údaji v literatuře [21, 31, 40]. K odstranění dusičnanů při teplotě 8–9 °C došlo z 62,6 %, ačkoli např. Ambus [114] uvádí, že denitrifikace

pokračuje i při teplotách blízkých 0 °C alespoň z 80 %. Nicméně lahev R1.12 tuto teorii naopak potvrdila, když v ní byl N-NO₃ odstraněn s 98 % účinností.

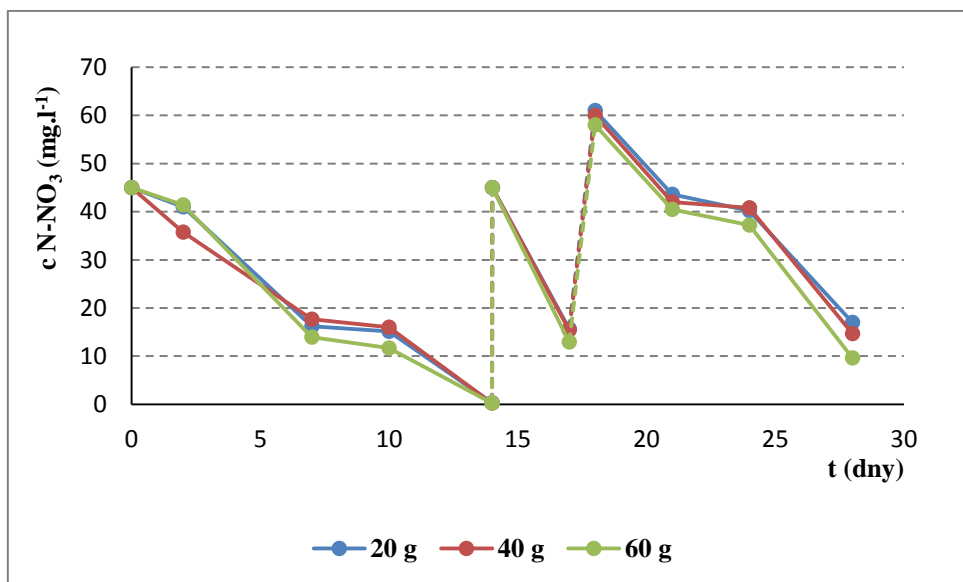


Obr. 4.1 Průběh odstranění dusičnanů v závislosti na podmínkách experimentu

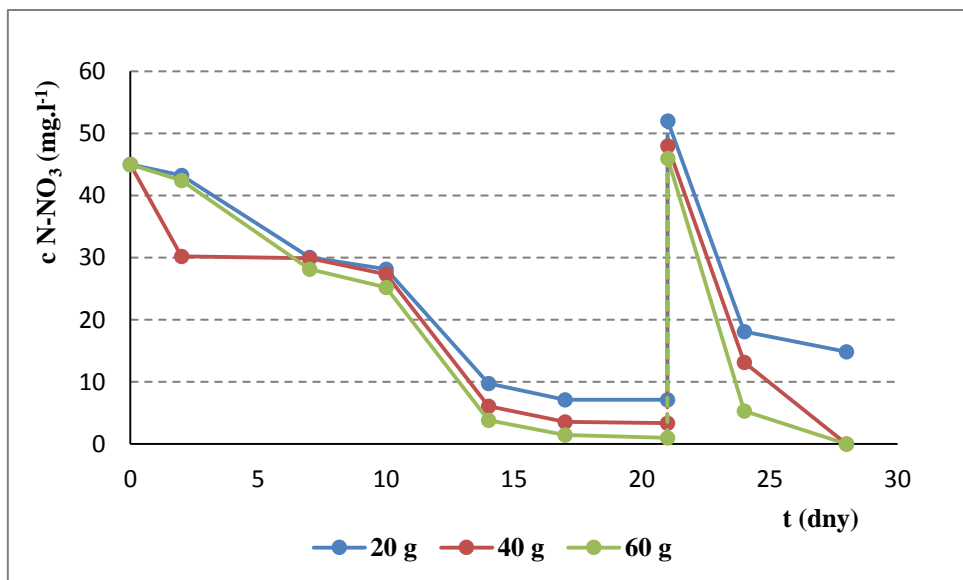
4.1.1.1.2 Experimenty RS2.1–RS2.15: testování organických substrátů a množství sedimentu

Ve druhém experimentu (viz metodika kap. 3.3.1.1.2) byl ověřován vliv navážky rybnického sedimentu na průběh denitrifikace za použití třech druhů organických substrátů a při třech různých experimentálních podmínkách. Na Obr. 4.2–4.4 jsou uvedeny závislosti náležející experimentálním lahvím RS2.1–RS2.9 umístěných při laboratorní teplotě. Grafy jsou rozděleny podle jednotlivých přidávaných substrátů (ethanolu, Brennty a glukózy), přičemž modrá křivka vždy odpovídá nejnižší navážce rybnického sedimentu v sušině 20 g, červená křivka 40 g a zelená křivka 60 g. Přerušovaná čára značí doplnění koncentrace N-NO₃. Tento experiment opět prokázal minimální vliv navážky rybnického sedimentu na odstraňování dusičnanů. U lahví s přidavkem ethanolu (Obr. 4.2) mělo odstraňování N-NO₃ vyrovnaný a velice podobný průběh pro všechny navážky rybnického sedimentu. Po 14 dnech bylo zaznamenáno prakticky 100% odstranění N-NO₃. Po opakovaném doplnění a navýšení počáteční koncentrace N-NO₃ na 60 mg.l⁻¹ N-NO₃ (265,6 mg.l⁻¹ NO₃⁻) byly po 10 dnech zaznamenány účinnosti 71,7–83,8 %. U lahví s přidavkem Brennty (Obr. 4.3) byl počáteční průběh denitrifikace o něco pomalejší. U lahve s 20 g sedimentu (RS.4) poklesla koncentrace za 17 dní na 7,2 mg.l⁻¹ N-NO₃ (účinnost 84 %), nicméně za další 4 dny nedošlo k žádné další koncentrační změně a obsah dusičnanů byl poté doplněn na výchozích 45,2 mg.l⁻¹ N-NO₃.

Podobný průběh byl zaznamenán i u dalších dvou navážek. Konečná koncentrace po 21 dnech v lahvi se 40 g sedimentu (RS2.5) činila $3,6 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ a v lahvi s 60 g sedimentu (RS2.6) $1,0 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$. Po doplnění koncentrace (mírné navýšení na cca $50 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$, tj. $221,3 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$) 21. den experimentu klesla koncentrace za 7 dní u lahví RS2.5 a RS2.6 na nulu, v lahvi RS2.4 zůstala zbytková koncentrace $14,9 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$.

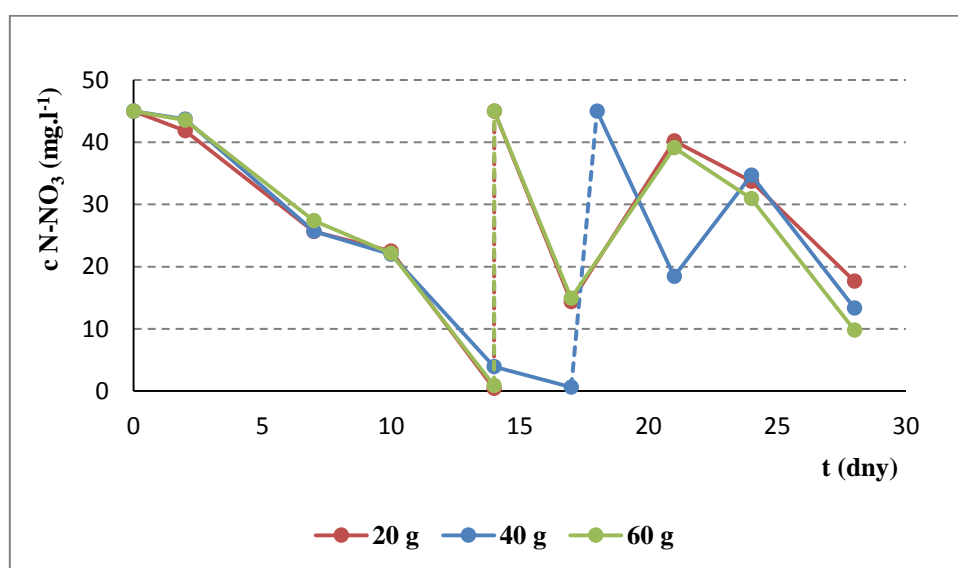


Obr. 4.2 Průběh denitrifikace s různými navážkami sedimentu s přidavkem ethanolu (lahve RS2.1–RS2.3)



Obr. 4.3 Průběh denitrifikace s různými navážkami sedimentu s přidavkem Brennty (lahve RS2.4–RS2.6)

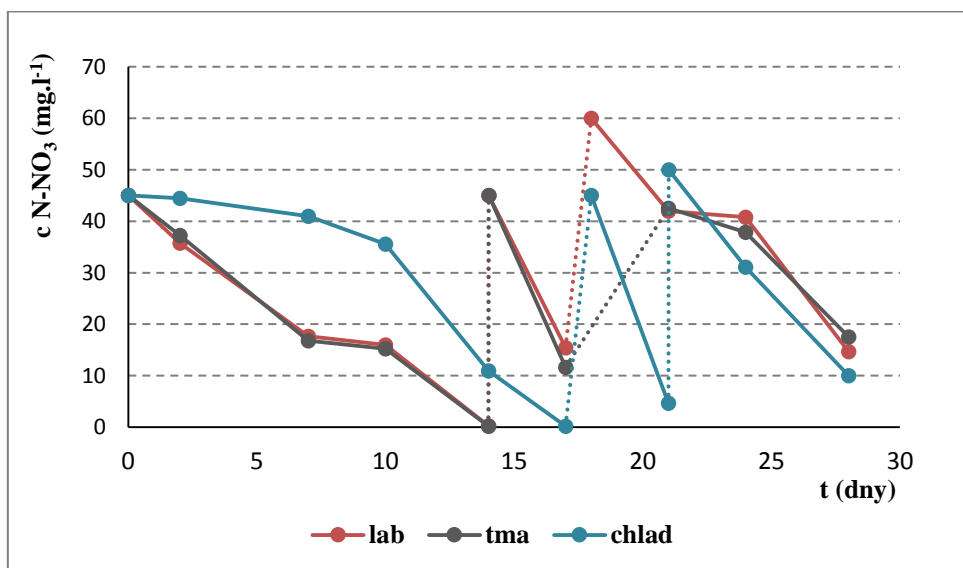
Lahve s přidavkem glukózy (Obr. 4.4) dokázaly zpočátku odbourat přítomný dusičnan se stejnou rychlostí a účinností jako lahve s přidavkem ethanolu, vyjma lahve se 40 g sedimentu (RS2.8), kde po 14 dnech byla naměřena koncentrace 3,93 mg.l⁻¹ N-NO₃ a s doplněním koncentrace se vyčkalo až do 17. dne, kdy zbytková koncentrace klesla na 0,7 mg.l⁻¹ N-NO₃. Po doplnění výchozí koncentrace N-NO₃ nastal očekávaný pokles, nicméně následně byl naměřen u všech tří lahví s tímto substrátem opětovný vzestup obsahu dusičnanů způsobený pravděpodobně experimentální chybou. Poté koncentrace N-NO₃ znovu klesala na konečných 17,7 mg.l⁻¹ v lahvi RS.7 (20 g sedimentu), 13,4 mg.l⁻¹ v lahvi RS2.8 a 9,8 mg.l⁻¹ N-NO₃ v lahvi se 60 g sedimentu (RS2.9).



Obr. 4.4 Průběh denitrifikace s různými navážkami sedimentu s přidavkem glukózy (lahve RS2.7–RS2.9)

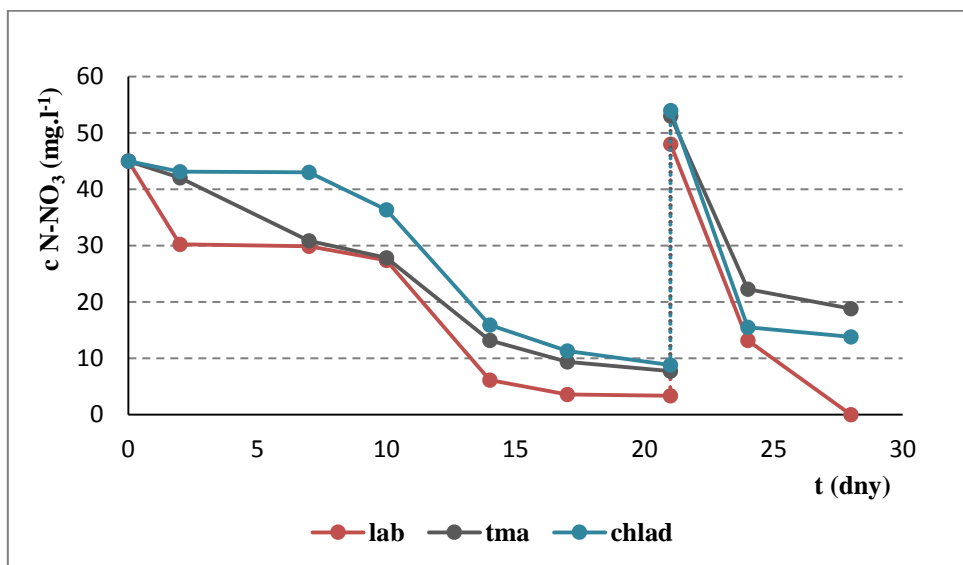
Pro porovnávání vlivu experimentálních podmínek na průběh odstraňování dusičnanů byly připraveny lahve RS2.10–RS2.15 s jednotnou navážkou rybníčního sedimentu 40 g v sušině. Na Obr. 4.5–4.7 jsou uvedeny závislosti rozdělené podle jednotlivých přidávaných substrátů (ethanolu, Brennty a glukózy) s průběhem denitrifikace za laboratorních podmínek, za nepřístupu světla a v chladu. Lahve za laboratorních podmínek jsou totožné s lahvemi RS2.2, RS2.5 a RS2.8. V uvedených podmínkách se projevil jen minimální vliv nepřístupu světla. U lahve s přidavkem ethanolu umístěné v chladu (RS2.13) bylo dosaženo 100% účinnosti odstranění N-NO₃ o tři dny později než u lahví za laboratorní teploty (jak s přístupem, tak nepřístupem světla). Lahev v chladu byla po doplnění koncentrace schopna

dosáhnout 90% účinnosti odstranění N-NO₃ již za 3 dny, po opětovném doplnění se však již proces zpomalil a za 6 dní byla zaznamenána účinnost 80 %.



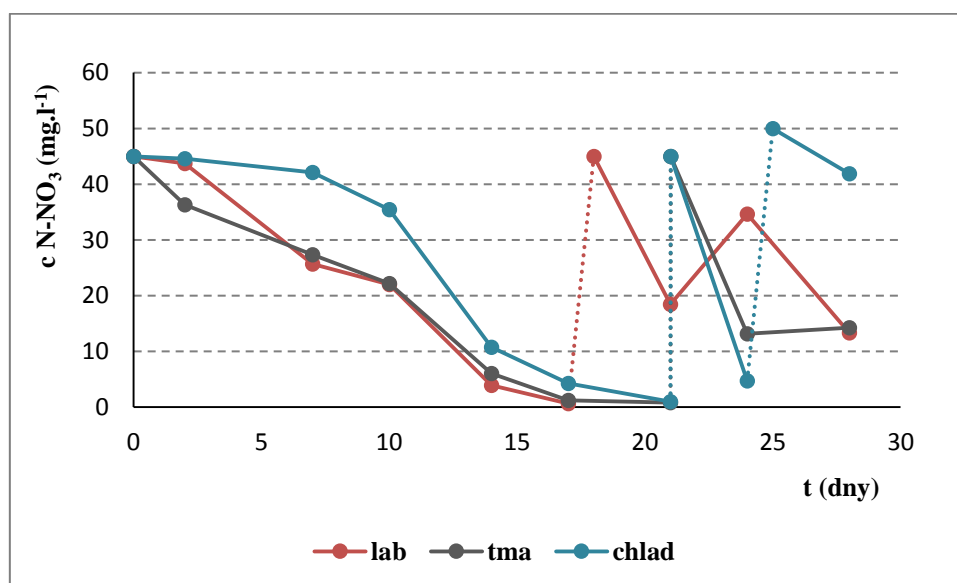
Obr. 4.5 Průběh denitrifikace s přidavkem ethanolu za různých experimentálních podmínek (lahve RS2.2, RS2.10 a RS2.13)

U lahví s Brenntou bylo dosaženo za 21 dní 93% účinnosti u lahve při laboratorní teplotě a 80% účinnosti u lahve v chladu. Po třech dnech od navýšení koncentrace byla účinnost lahve v chladu téměř srovnatelná s lahví při laboratorní teplotě (cca 71 %). Poté však došlo u lahve v chladu ke stagnaci, kdežto lahev v laboratoři byla schopna dosáhnout 100% účinnosti.



Obr. 4.6 Průběh denitrifikace s přidavkem Brennty za různých experimentálních podmínek (lahve RS2.5, RS2.11 a RS2.14)

Stejně tak u glukózy byla prodloužena doba potřebná k dosažení kompletního odbourání N-NO₃ u lahve v chladu oproti lahvi při laboratorní teplotě. Po doplnění na výchozí koncentraci byla však lahev v chladu (RS2.15) schopna odstranit N-NO₃ za tři dny s 90% účinností. Po opětovném doplnění se proces opět zpomalil a za tři dny bylo dosaženo pouze 16% účinnosti.



Obr. 4.7 Průběh denitrifikace s přidavkem glukózy za různých experimentálních podmínek (lahve RS2.8, RS2.12 a RS2.15)

Lze konstatovat, že výsledky denitrifikace jsou pro všechny tři použité substráty srovnatelné. Komerční Brennta se vyrovná (s ohledem na delší dobu rozběhu procesu) čistým chemikáliím v podobě ethanolu a glukózy. Tento fakt však může být vykompenzován ekonomickou stránkou v podobě nižších provozních nákladů⁵.

Pro úplnost jsou v Příloze 1 (Tabulky P1.1–P1.3) uvedeny hodnoty parametrů vztahujících se k denitrifikaci. Hodnoty všech parametrů byly značně variabilní. ORP se střídavě dostávalo z aerobní oblasti do anoxické, rovněž u pH nelze vypořádat vyloženě přímý trend vzrůstajících hodnot. Stejně tak koncentrace rozpuštěného kyslíku byla ve všech experimentálních lahvích bez ohledu na podmínky značně proměnlivá.

⁵ 11,90 Kč/kg BrenntaPlus VP1v množství 1200 kg (Brenntag CR s.r.o.) x 28 Kč/l ethylalkohol obecně denaturovaný v množství 200 l (Mach Chemikálie s.r.o.) x glukóza-D monohydrát p.a. 104 Kč/kg (Mach Chemikálie s.r.o.)

4.1.1.1.3 Experimenty RS3.1–RS3.12: testování organických substrátů za různých experimentálních podmínek

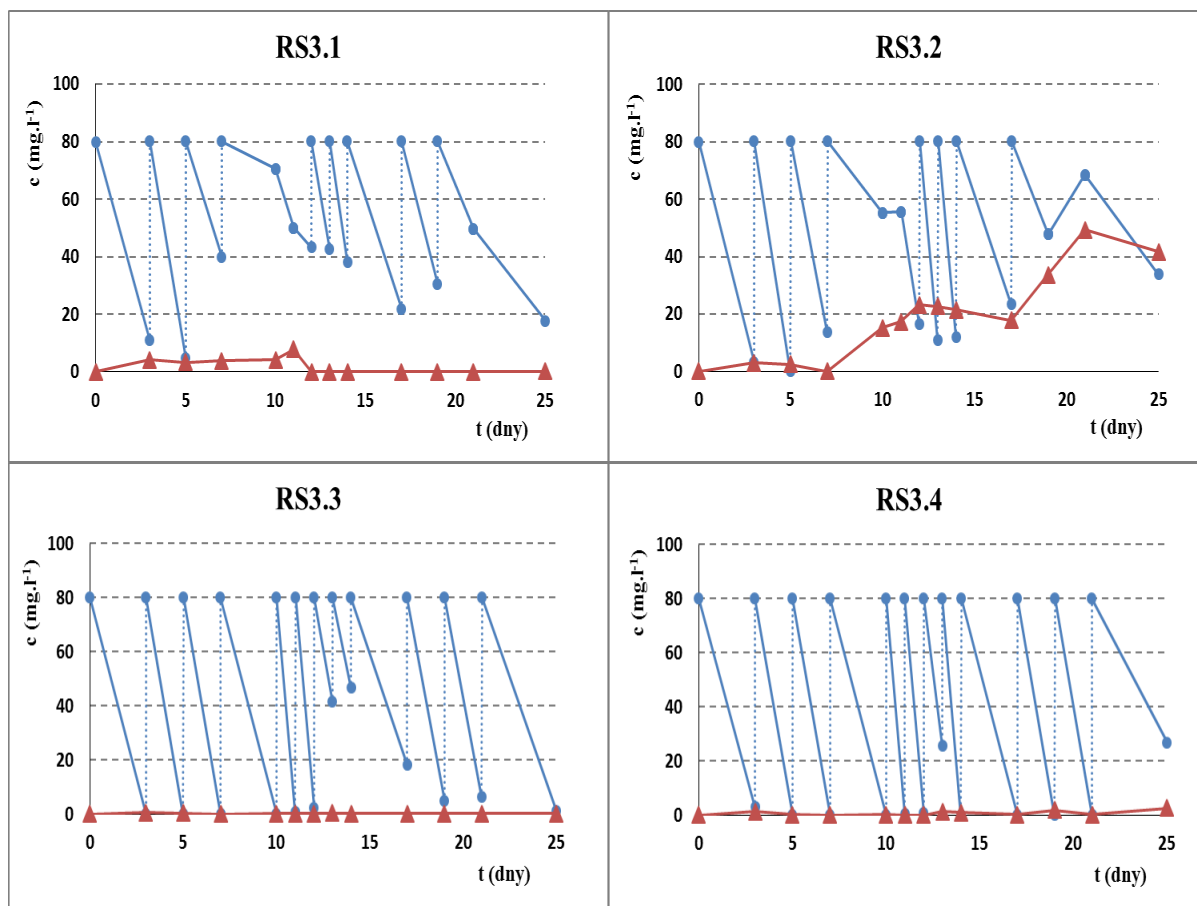
V Tabulce 4.2 je uvedeno celkové množství spotřebovaného, resp. odstraněného dusičnanového dusíku za 25 dní v jednotlivých lahvích RS3.1–RS3.12 za zvolených experimentálních podmínek (viz metodika kap. 3.3.1.1.3). V tabulce jsou rovněž pro větší přehlednost uvedeny hodnoty účinnosti odstranění N-NO₃ vztahující se k teoretickému celkovému množství N-NO₃, které by bylo v ideálním případě (100% odstranění) nadávkováno do každé lahve za dobu trvání experimentu. Toto teoretické množství činilo 960 mg.l⁻¹ N-NO₃ (12 doplnění na původní koncentraci 80 mg.l⁻¹ N-NO₃). Ve skutečnosti se dávkování N-NO₃ u jednotlivých lahví řídilo na základě aktuálních naměřených koncentrací N-NO₃, takže celkové množství nadávkovaného N-NO₃ bylo oproti teoretické hodnotě nižší.

Tabulka 4.2 Množství odstraněného N-NO₃ a spotřeba substrátu v lahvích RS3.1–RS3.12

Lahev	Poměr CHSK : N : P	Organický substrát	Odstraněno N-NO ₃ (mg.l ⁻¹)	Účinnost (%)	Spotřeba substrátu (%)
RS3.1	40 : 10 : 1	Brennta	470,0	49,0	52,6
RS3.2	40 : 10 : 1	ethanol	525,6	54,7	58,6
RS3.3	80 : 10 : 1	Brennta	836,9	87,2	50,9
RS3.4	80 : 10 : 1	ethanol	903,1	94,1	42,6
RS3.5	40 : 10 : 1	Brennta	507,0	52,8	55,4
RS3.6	40 : 10 : 1	ethanol	493,4	51,4	48,9
RS3.7	80 : 10 : 1	Brennta	735,5	76,6	44,8
RS3.8	80 : 10 : 1	ethanol	857,6	89,3	47,0
RS3.9	40 : 10 : 1	Brennta	261,5	27,2	34,2
RS3.10	40 : 10 : 1	ethanol	174,5	18,2	23,5
RS3.11	80 : 10 : 1	Brennta	601,1	62,6	39,6
RS3.12	80 : 10 : 1	ethanol	307,7	32,1	20,1

Nejúčinněji byly dusičnany odstraňovány v lahvi RS3.4 s organickým substrátem ethanolem s poměrem CHSK : N : P = 80 : 10 : 1 při laboratorní teplotě. Za 25 dní byl tento systém schopen odstranit celkem 903,1 mg.l⁻¹ N-NO₃. Následovala lahev RS3.8 se stejnými parametry, ale umístěná v temnu, kde spotřeba činila 857,6 mg.l⁻¹ N-NO₃. V lahvi RS3.3 obsahující organický substrát Brennta ve vyšším poměru bylo za laboratorní teploty

odstraněno 836,9 mg.l⁻¹ N-NO₃, resp. 735,5 mg.l⁻¹ N-NO₃ za nepřístupu světla (lahve RS3.7). U zbylých lahví (RS3.1, RS3.2, RS3.5 a RS3.6) s nižšími poměry substrátů dosahovalo odstranění dusičnanů v průběhu trvání experimentu 470,0–525,6 mg.l⁻¹ N-NO₃. Nejnižšího odstranění dusičnanů bylo dosaženo v lahvi RS3.10 umístěné v chladu, kde za 25 dní bylo odstraněno celkem 174,5 mg.l⁻¹ N-NO₃. Překvapením byla naopak lahev RS3.11, u které i v chladu bylo za stejnou dobu odstraněno 601,1 mg.l⁻¹ N-NO₃.

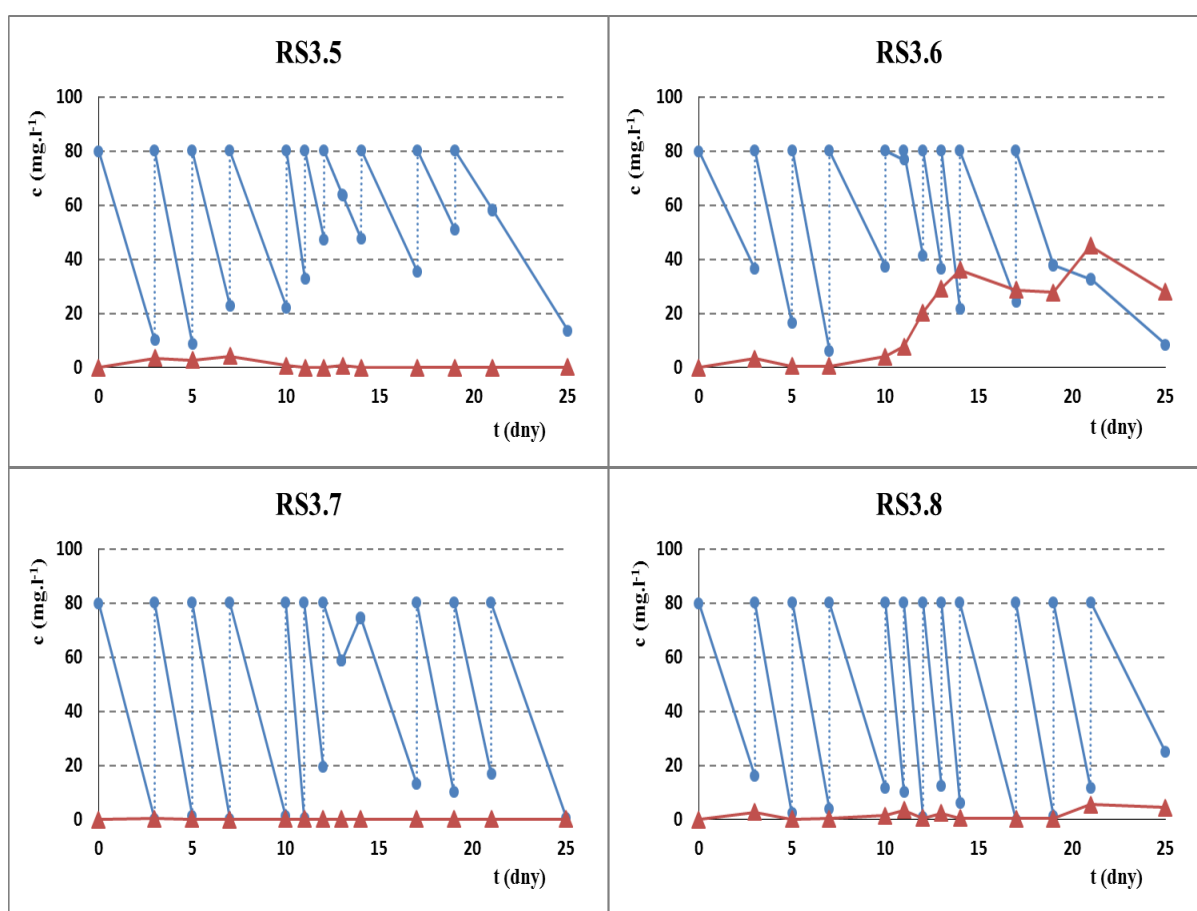


Obr. 4.8 Průběh denitrifikace za laboratorních podmínek (přístup světla, teplota 19–23 °C) v lahvích RS3.1–RS3.4 (● N-NO₃, ▲ N-NO₂)

Výsledky prokázaly, že doporučený poměr nutrientů je schopen účinně odstranit dusičnany, nicméně za použití vyššího poměru je denitrifikace účinnější a rychlejší. Na druhou stranu se toto váže s vyšším dávkováním substrátu a tudíž i s vyššími náklady. V posledním sloupci Tabulky 4.2 jsou uvedeny průměrné hodnoty spotřeby organických substrátů v jednotlivých lahvích v průběhu celého experimentu. Organický substrát byl doplňován na výchozí koncentraci CHSK 320 a 640 mg.l⁻¹ vždy při doplňování koncentrace N-NO₃. Hodnoty spotřeby jsou pro oba použité substráty podobné bez ohledu na výchozí koncentraci

CHSK. Při laboratorní teplotě (ať již s přístupem či bez přístupu světla) se průměrné odstranění CHSK pohybovalo na 50,9 % pro Brenntu a 49,3 % pro ethanol. Nižší spotřeba byla naměřena u lahví umístěných v chladu.

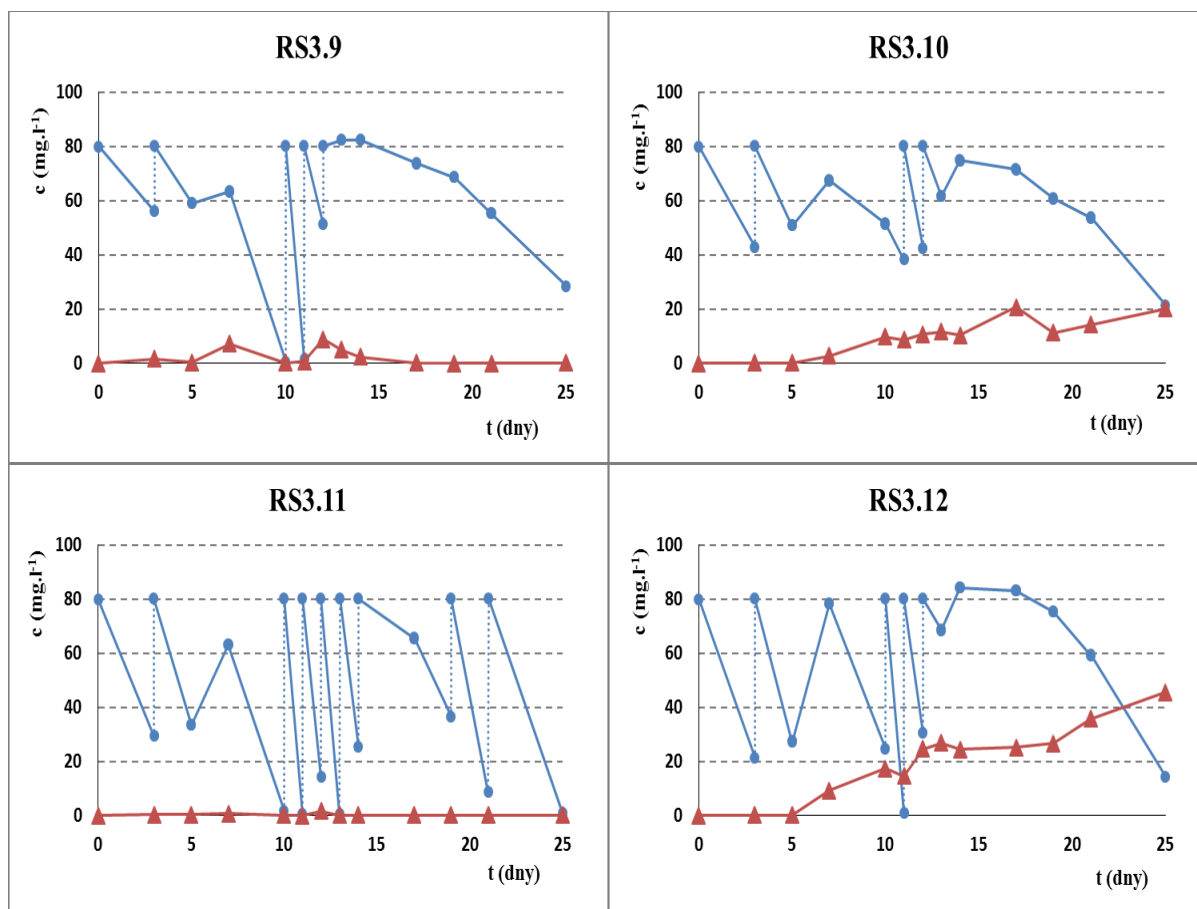
Podrobný průběh odstraňování dusičnanů v jednotlivých lahvích za ověřovaných experimentálních podmínek je uveden na Obr. 4.8–4.10 společně s případným výskytem dusitanů. Přerušované čáry v grafech symbolizují doplnění dusičnanů na výchozí koncentraci. K hromadění dusitanů v průběhu denitrifikace může docházet v důsledku několika faktorů, především na základě množství a druhu organického substrátu [25, 30, 34, 35].



Obr. 4.9 Průběh denitrifikace za nepřístupu světla (teplota 19–23 °C) v lahvích RS3.5–RS3.8 (● $N-NO_3$, ▲ $N-NO_2$)

V průběhu experimentů při použití ethanolu jako organického substrátu v poměru CHSK : N : P = 40 : 10 : 1 za laboratorních podmínek a v temnu, koncentrace $N-NO_2$ postupně rostla a dosahovala až 49 mg.l⁻¹ (lahve RS3.2 a RS3.6). V chladu koncentrace $N-NO_2$ dosahovala max. 20 mg.l⁻¹ (RS3.10). Při poměru CHSK : N : P = 80 : 10 : 1 byla

situace zcela opačná. Za chladu dosahovala koncentrace $N-NO_2$ až 45 mg.l^{-1} (RS3.12), zatímco za normální teploty za přístupu světla či v temnu dosahovaly hodnoty $N-NO_2$ nejvýše 5 mg.l^{-1} (RS3.4 a RS3.8). V případě Brennty při vyšším poměru CHSK : N : P dosahovaly hodnoty $N-NO_2$ za všech podmínek max. $0,4 \text{ mg.l}^{-1}$ (RS3.3, RS3.7 a RS3.11). Při nižším poměru CHSK : N : P dosahovala koncentrace $N-NO_2$ za laboratorních podmínek a za nepřístupu světla $3,4\text{--}7,9 \text{ mg.l}^{-1}$, po té až do konce experimentu klesly hodnoty pod $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ (RS3.1 a RS3.5). Za chladu byl trend obdobný (RS3.11).



Obr. 4.10 Průběh denitrifikace v chladu (teplota $5\text{--}8 \text{ }^\circ\text{C}$) v lahvích RS3.9–RS3.12 (● $N-NO_3$, ▲ $N-NO_2$)

Již třetí den experimentu při manipulaci s lahvemi unikalo ze sedimentu velké množství bublin, u lahví umístěných v laboratoři byl sediment značně „načechraný“, u lahví umístěných ve tmě k tomuto jevu nedocházelo, ale stejně jako u lahví v laboratoři vynesly unikající plyny k hladině část sedimentu. U lahví umístěných v chladu unikalo zprvu jen minimální množství

bulin a hladina byla čistá; až sedmý den experimentu se plyn začal taktéž uvolňovat ve větším množství.

Nejúčinněji tedy probíhala denitrifikace za laboratorní teploty s přístupem světla s použitím organického substrátu ethanolu v poměru CHSK : N : P = 80 : 10 : 1. Výsledky opět potvrdily vliv teploty, resp. fakt, že při nižších teplotách lze dosahovat vysoké účinnosti denitrifikace, ale nelze očekávat vyrovnaný a spolehlivý průběh v odstraňování N-NO₃, jako za teplot vyšších. Výskyt dusitanů v průběhu denitrifikace byl pozorován při použití organického substrátu ethanolu a to především při nižším poměru CHSK : N : P. V případě použití organického substrátu Brennta nedocházelo k významnému hromadění dusitanů za žádných podmínek, vyjma lahve RS3.3 umístěné v laboratoři s vyšším poměrem CHSK : N : P. Chen [115] se svými kolegy stanovili při experimentech s rybničním sedimentem za laboratorní teploty jako optimální poměr C : N hodnotu 8 (použitý substrát acetát sodný). Při poměru C : N větším než 8 nevznikají v systému žádné dusitany. Při změnách poměru C : N dochází ke změnám ve složení populace přítomných bakterií. Autoři [115] uvádí, že v rybničním sedimentu dominují při odstraňování dusičnanů s poměrem C : N vyšším než 5,3 bakterie rodu *Dechloromonas* kmene *Proteobacteria*.

Podrobněji byly sledovány i další parametry denitrifikace. ORP na počátku experimentů dosahoval u všech lahví 200 mV vlivem prokysličením během přípravy modelové odpadní vody. V případě lahví umístěných v laboratoři ORP následně strmě klesl až na -300 mV, příp. -400 mV, kromě lahve RS3.1, kde hodnota dosáhla pouze -150 mV. Po 10. dni experimentu se projevilo množství použitého substrátu nezávisle na jeho druhu, kdy se ORP v lahvích s nižším poměrem CHSK : N : P pohyboval v rozmezí -100 až -150 mV, kdežto v lahvích s vyšším poměrem v rozmezí -200 až -300 mV. U lahví umístěných v temnu byl trend obdobný. U lahví umístěných v chladu se naopak projevily vliv druhu substrátu nezávisle na jeho množství. ORP u lahví obsahujících organický substrát ethanol postupně klesl z počátečních hodnot na -100 mV (10. den) a po té opět začal stoupat do kladných hodnot, přičemž na konci experimentu dosahoval hodnot 82 mV, resp. 79 mV. V lahvích obsahujících Brenntu klesla hodnota z počátečních 200 mV na -100 mV. V případě nižšího poměru substrátu (lahve RS3.9) se tato hodnota udržela až do konce experimentu, u vyššího poměru CHSK : N : P (lahve RS3.11) klesl sice ORP 10. den experimentu až k -500 mV, nicméně 13. den již taktéž dosahoval -100 mV. Podle Pungrasmi a kol. [116] hodnoty ORP nižší než -400 mV indikují redukci sulfátů a mělo by se vyčkat s dávkováním (doplňováním)

organického substrátu, dokud ORP nedosáhne alespoň -200 mV. Hodnoty ORP pro jednotlivé lahve v průběhu 25 dní trvání experimentu jsou uvedeny v Příloze 2 (Tabulka P2.1).

Na průběh hodnot pH během denitrifikace měl vliv i použitý druh substrátu a jeho množství. V lahvích s přídavkem ethanolu umístěných v laboratoři a temnu rostlo pH postupně z neutrální do alkalické oblasti, přičemž 5. den experimentu dosáhlo hodnoty 8,7 v případě poměru CHSK : N : P = 40 : 10 : 1; v případě vyššího poměru dosahovalo pH 9,2. Kolem těchto hodnot se pak pH pohybovalo až do konce experimentu. U lahví umístěných v chladu rostlo pH o poznání pomaleji, do alkalické oblasti se dostalo až 10. den experimentu, přičemž se při poměru CHSK : N : P = 40 : 10 : 1 pohybovalo v průměru kolem hodnot 8,3 a 8,6 v případě poměru vyššího. Při použití Brennty u lahví umístěných v laboratoři a temnu rostlo pH velmi pozvolna, dosažená maxima se pohybovala v hodnotách 8,4 v případě poměru CHSK : N : P = 40 : 10 : 1 a v případě vyššího poměru dosahovalo pH 8. Těchto hodnot však bylo dosaženo až ke konci experimentu. U lahví umístěných v chladu rostlo pH v porovnání s ostatními podmínkami opět o poznání pomaleji a dosahovalo konečného maxima 7,7 v obou případech použitých poměrů CHSK : N : P. Dle Si et al. [117] pH ovlivňuje aktivitu a stabilitu enzymů bakterií, resp. ovlivňuje konkurenci enzymů ohledně elektronů. Hodnota pH tak může mít vliv i na oxidaci organického substrátu. Jako příklad ovlivnění pH Si et al. [117] uvádí aktivitu nitrit reduktázy, která má v biochemické dráze denitrifikace na starosti konverzi dusitanových iontů na oxid dusnatý. Aktivita nitrit reduktázy může s rostoucím pH klesat a v systému se tak začnou hromadit dusitanové ionty.

Konkrétní hodnoty pH pro jednotlivé lahve v průběhu 25 dní trvání experimentu jsou uvedeny v Příloze 2 (Tabulka P2.2).

Koncentrace rozpuštěného kyslíku se na počátku experimentu pohybovaly vlivem přípravy modelové odpadní vody v jednotkách mg.l^{-1} (až 6 mg.l^{-1}). Třetí den však již klesly na nulové hodnoty, vyjma lahví umístěných v chladu, kde byl pokles k nulovým hodnotám zaznamenán až 5. den experimentu v případě použitého substrátu Brennty a 7. den v případě substrátu ethanolu. Následně se až do konce experimentu pohybovaly koncentrace rozpuštěného kyslíku v hodnotách max. $0,4 \text{ mg.l}^{-1}$. Hodnoty koncentrace rozpuštěného kyslíku pro jednotlivé lahve v průběhu 25 dní trvání experimentu jsou uvedeny v Příloze 2 (Tabulka P2.3).

4.1.1.1.4 Experimenty RS4.1–RS4.8: testování různých počátečních koncentrací NO_3^-

Poslední experiment s rybničním sedimentem v lahvích byl zaměřen na rozdílné počáteční koncentrace dusičnanu (viz metodika kap. 3.3.1.1.4). V Tabulce 4.3 je uvedeno celkové množství spotřebovaného, resp. odstraněného, dusičnanového dusíku za 24 dní v jednotlivých lahvích RS4.1–RS3.8. V Tabulce 4.3 je rovněž pro přehled uvedeno jak skutečné množství dusičnanu, které bylo do jednotlivých lahví nadávkováno, tak množství teoretické, které by bylo nadávkováno v případě 100 % odstranění po každém doplnění. V případě lahví RS4.3–RS4.7 byly hodnoty skutečného i teoretického nadávkovaného množství dusičnanu totožné. Kromě účinnosti odstranění N-NO_3 vztahující se ke skutečnému i teoretickému celkovému množství N-NO_3 , je zde uvedena i průměrná účinnost od 6. dne experimentu. Jedná se o účinnost odstranění dusičnanů, které bylo dosahováno v jednotlivých lahvích po ustálení systému, resp. po předpokládané době adaptace bakterií.

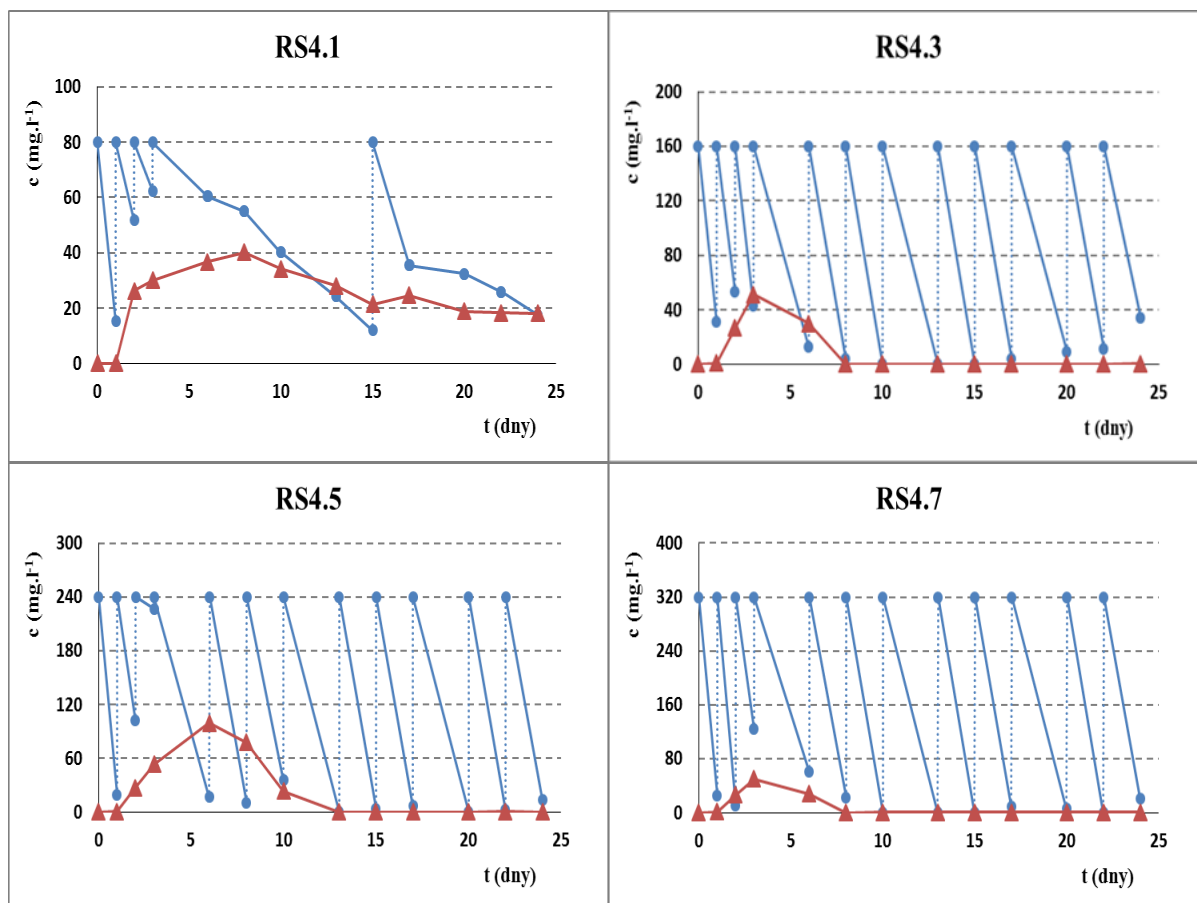
Pokud nejprve porovnáváme lahve z hlediska použitých organických substrátů, vyššího odstranění dusičnanů bylo dosahováno v lahvích s přidavkem ethanolu, vyjma lahve RS4.8. Pokud je posuzován vliv počáteční koncentrace N-NO_3 , nejnižších účinností bylo dosaženo v lahvích RS4.1 a RS4.2 s nejnižší výchozí koncentrací 80 mg.l^{-1} N-NO_3 . Do lahví bylo nadávkováno 2,4 krát menší množství dusičnanu oproti teoretickému množství a odstraněno bylo pouze 60,3 %, resp. 67,5 % z tohoto množství. U ostatních lahví se účinnost odstranění N-NO_3 pohybovala kolem 90 %, vyjma lahve RS4.5 s 84,8 %. Ale i u této lahve stoupla průměrná účinnost po 6. dni experimentu na stejnou úroveň jako u dalších lahví s přidavkem Brennty, tedy 94,7–95,8 % (lahve RS4.3 a RS4.7). Lahve s přidavkem ethanolu a s vyšší počáteční koncentrací N-NO_3 (lahve RS4.4, RS4.6 a RS4.8) dosahovaly po 6. dni experimentu průměrné účinnosti 96,4–99,0 % (vzorky byly odebírány po dvou dnech, nejedná se tedy o průměrnou denní účinnost, ale dvoudenní).

Organický substrát byl v lahvích doplňován na výchozí koncentraci CHSK 160, 640, 960 a 1280 mg.l^{-1} vždy při doplňování koncentrace N-NO_3 . Hodnoty spotřeby byly pro oba použité substráty podobné bez ohledu na výchozí koncentraci CHSK. Spotřeba Brennty se pohybovala mezi 45,6–51,0 %, v případě ethanolu se jednalo o 42,4–58,1 %.

Tabulka 4.3 Účinnost odstranění N-NO₃ v jednotlivých lahvích RS4.1–RS4.8 za 24 dní

Lahev	Počáteční konc. (mg.l ⁻¹)	Nadávkováno skuteč./teoret. (mg.l ⁻¹)	Skutečně odstraněno (mg.l ⁻¹)	Účinnost (%)	Průměrná účinnost od 6. dne exp. (%)
RS4.1	80	400 / 960	241,1	60,3 / 25,1	29,7
RS4.2	80	400 / 960	269,8	67,5 / 28,1	41,2
RS4.3	160	1920 / 1920	1716,2	89,4	94,7
RS4.4	160	1920 / 1920	1815,9	94,6	99,0
RS4.5	240	2880 / 2880	2441,4	84,8	95,8
RS4.6	240	2880 / 2880	2614,5	90,8	96,4
RS4.7	320	3840 / 3840	3559,1	92,7	95,8
RS4.8	320	3520 / 3840	3352,9	95,3 / 87,3	98,9

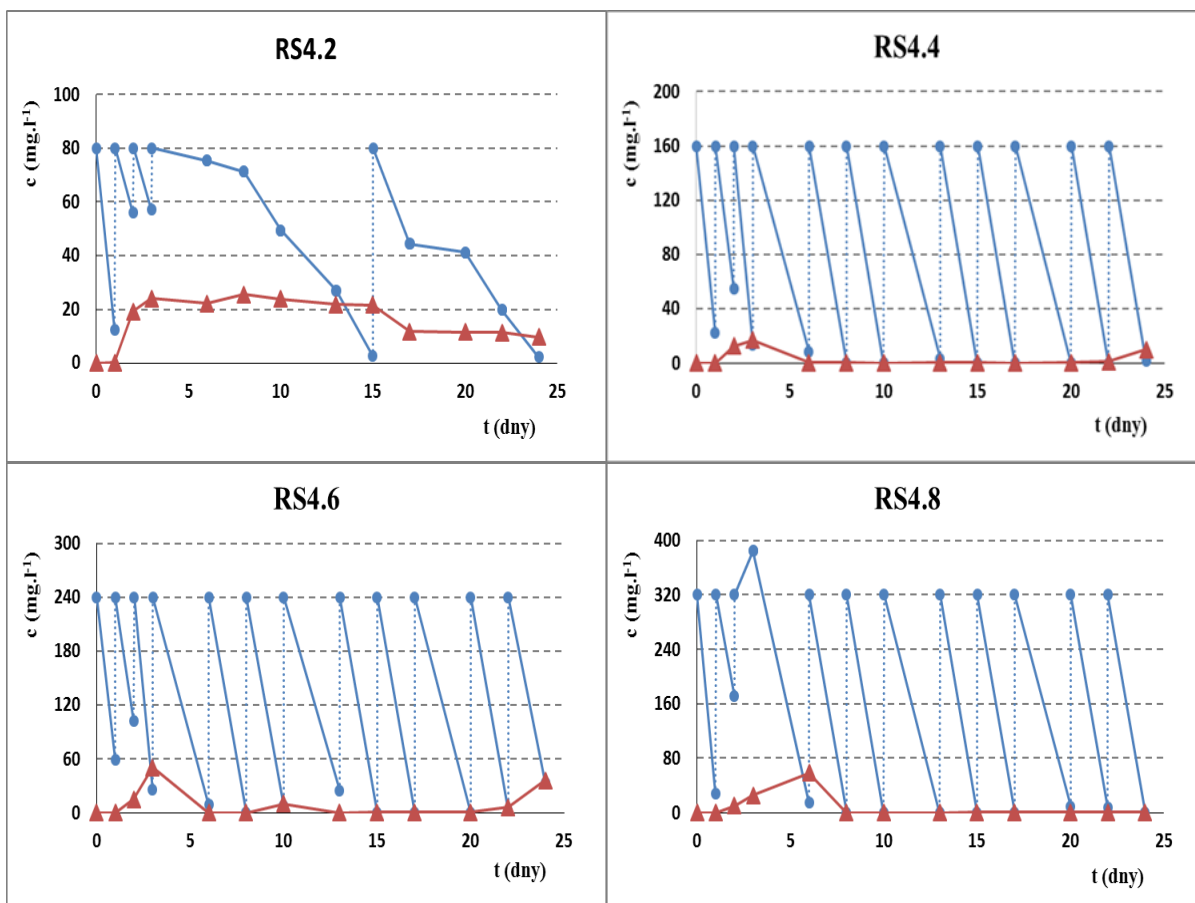
Podrobný průběh odstraňování dusičnanů v jednotlivých lahvích RS4.1–RS4.8 je uveden na Obr. 4.11 a 4.12 společně s případným výskytem dusičnanů (červená křivka). Přerušované čáry v grafech symbolizují doplnění dusičnanů na výchozí koncentraci. Ačkoli Yang et al. [36] uvádí, že tvorba meziproductů není ovlivněna počáteční koncentrací N-NO₃, u experimentů za našich podmínek byl potvrzen opak. Nejvyšší výskyt dusitanů byl zaznamenán u obou lahví s nejnižší počáteční koncentrací N-NO₃. U lahve RS4.1 s přídatkem Brennty byla naměřena nejvyšší koncentrace N-NO₂ 40,2 mg.l⁻¹ 8. den experimentu, poté pozvolna klesala až na konečných 18,2 mg.l⁻¹ N-NO₂. U lahve RS4.2 s přídatkem ethanolu se dusitany taktéž vyskytovaly po celou dobu experimentu, avšak téměř v polovičním množství. 8. den experimentu byla naměřena maximální koncentrace 25,5 mg.l⁻¹ N-NO₂, na konci experimentu pak 9,6 mg.l⁻¹ N-NO₂. U ostatních lahví byla tvorba dusitanů zaznamenána především v prvních dnech experimentu, poté došlo k jejich poklesu do řádově desetinových až setinových hodnot. Obdobný trend v nárůstu dusitanů v počátku experimentu a následném poklesu byly pozorovány i výzkumníky Li et al. [118, 119]. Akumulace dusitanů se vyskytovala pouze ve fázi s relativně nízkou účinností odstranění dusičnanů, což odpovídá i získaným výsledkům.



Obr. 4.11 Průběh denitrifikace s různou počáteční koncentrací dusičnanu v lahvích s přidavkem Brenntu (● N-NO_3 , ▲ N-NO_2)

Podle Pokorné et al. [120] dávka substrátu není u adaptované kultury limitující pro odstranění N-NO_3 , ale pro odstranění N-NO_2 , který při nižších stechiometrických dávkách substrátu v systémech zůstává. Podle autorů Chiu a Chung [30] je rozhodujícím parametrem v tvorbě meziproduktů poměr $\text{C} : \text{N}$ vztažený k počáteční koncentraci N-NO_3 . Pro každý organický substrát se optimální hodnoty liší, autoři uvádí konkrétní data pro acetát sodný. Pro počáteční koncentraci N-NO_3 25, 50, 100 a 200 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ N-NO_3 je pro tento substrát optimální poměr $\text{C} : \text{N}$ $5,5 \pm 0,2$; $4,5 \pm 0,2$; $4,0 \pm 0,1$ a $2,6 \pm 0,1$.

Optimální poměry $\text{C} : \text{N}$ vztažené k počáteční koncentraci N-NO_3 pro ethanol a Brenntu nebyly bohužel v literatuře nalezeny. Nicméně z našich výsledků vyplývá, že zvolený poměr $\text{C} : \text{N} = 4 : 1$ pro výchozí koncentraci 80 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ N-NO_3 není vhodný ani pro jeden z použitých substrátů. Pro efektivnější průběh denitrifikace by bylo příhodné poměr navýšit ve prospěch C . Pro výchozí koncentrace 160, 240 a 320 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ N-NO_3 je poměr $4 : 1$ dostatečný a pokud bereme v úvahu výsledky z literatury [30] a vztáhli uvedená data acetátu sodného na ethanol i Brenntu, tento poměr by mohl být i snížen na straně C a tím ušetřeny i náklady.

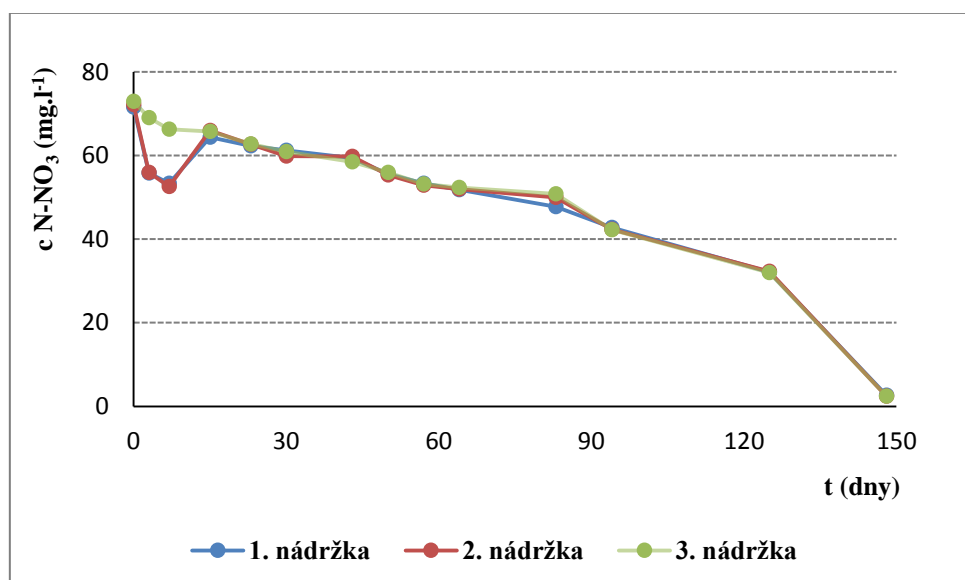


Obr. 4.12 Průběh denitrifikace s různou počáteční koncentrací dusičnanu v lahvích s přidavkem ethanolu (● $N\text{-NO}_3$, ▲ $N\text{-NO}_2$)

Pro úplnost jsou v Příloze 3 (Tabulka P3.1–P3.3) uvedeny hodnoty parametrů vztahujících se k denitrifikaci. ORP ve všech lahvích pokleslo do anoxických záporných hodnot ihned po zahájení experimentu. V lahvích RS4.1 a RS4.2 se tyto hodnoty udržely, v ostatních lahvích se ORP dostalo až do anaerobní oblasti. Hodnota pH u všech lahví stoupala vlivem vznikajících OH^- iontů; u lahví s vyššími počátečními koncentracemi $N\text{-NO}_3$ a přidavkem ethanolu přesáhlo pH hodnotu 9, u lahví s přidavkem Brenty a lahví RS4.1 a RS4.2 se pH pohybovalo cca o jednotku níže. Koncentrace rozpuštěného kyslíku záhy od startu experimentu poklesla k nulovým hodnotám, pouze v lahvích RS4.1 a RS4.2 byly zaznamenávány řádově desetinové hodnoty koncentrace, která ale až na výjimky nepřekročila $1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ O}_2$.

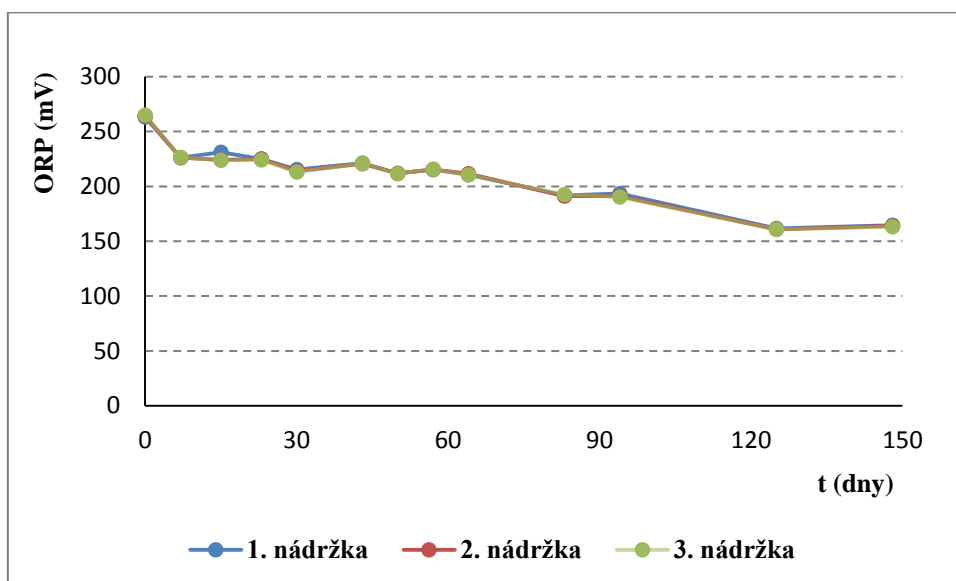
4.1.1.2 Experimenty v nádržkách

Systém tří průtočných nádržek byl sledován celkem 148 dní (viz metodika kap. 3.3.1.2). Průběh odstranění dusičnanů byl ve všech nádržkách téměř totožný (viz Obr. 4.13). Nejprve nebyly rybničnímu sedimentu dodávány žádné nutrienty, až 53. den experimentu byl nadávkován přírůstek organického substrátu Brennta. Do té doby (konkrétně do 50. dne) bylo v každé z nádržek odstraněno z původní koncentrace $72 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ cca $16,4 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$, tzn. účinnost odstranění 22,8 %. Samotný přírůstek organického substrátu neměl na odstraňování dusičnanů výrazný vliv, neboť v následujících 44 dnech (do 94. dne experimentu) došlo k poklesu pouze o dalších $13,2 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$, tzn. účinnost 23,8 %, která je srovnatelná s účinností v prvních dnech. V úvahu je však nutné vzít i fakt, že rybniční sediment byl odebírán v zimním období, kdy je příroda v dormantním stavu a biologické procesy jsou utlumeny. 95. den experimentu byl do systému nadávkován přírůstek fosforu. Od této chvíle až do konce experimentu (tedy za následujících 54 dní) došlo k poklesu o $39,9 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$, tzn. účinnost 94,4 %. Tento výsledek poukazuje na fakt, že k efektivnímu odstraňování dusičnanů pomocí rybničního sedimentu je zapotřebí přítomnost zdroje fosforu [31]. V našich podmínkách se fosfor ukázal dokonce jako klíčový faktor k účinnějšímu průběhu denitrifikace, neboť pouze přírůstek zdroje uhlíku nezaručil požadovaný výsledek.

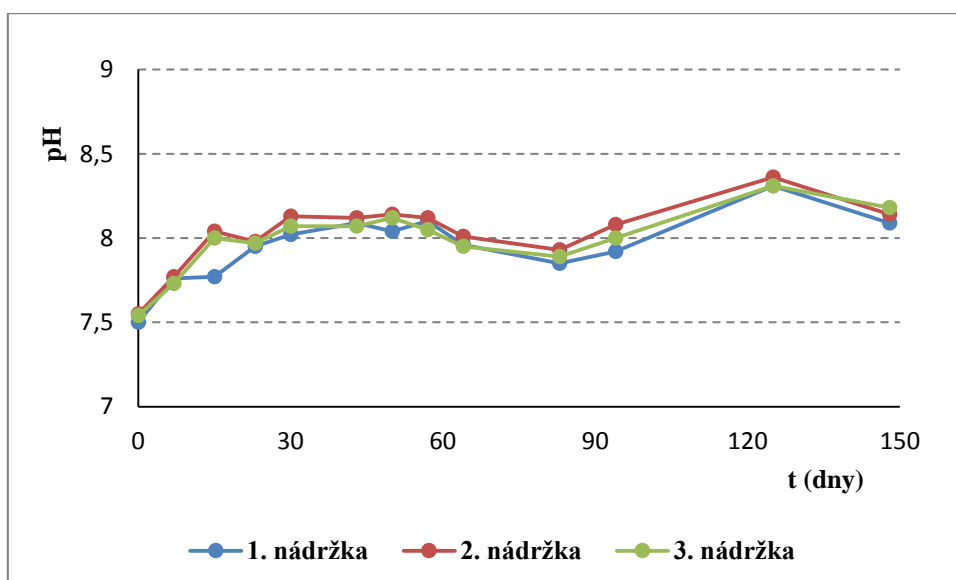


Obr. 4.13 Průběh denitrifikace pomocí rybničního sedimentu v průtočném systému tří nádržek

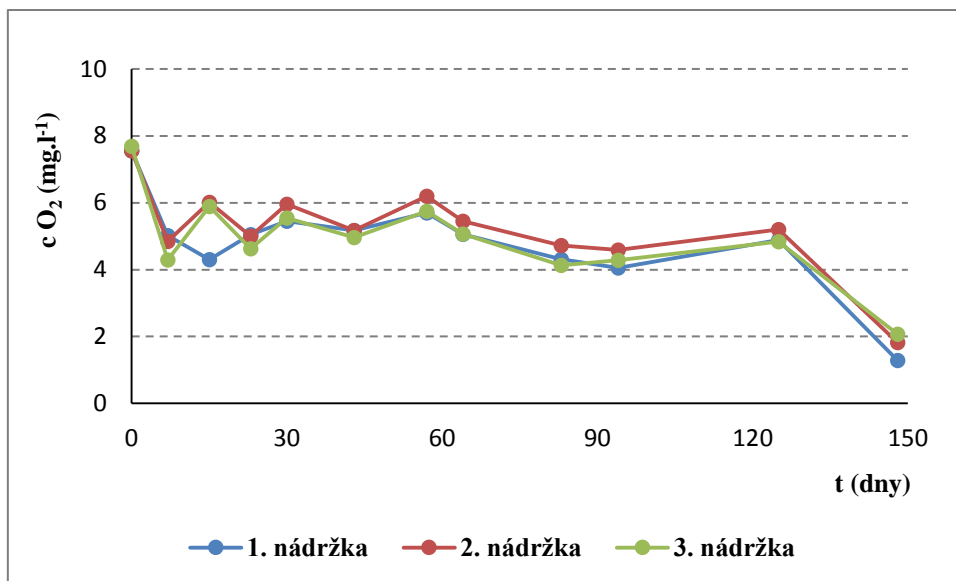
Pro úplnost jsou na Obr. 4.14–4.16 znázorněny průběhy ostatních parametrů denitrifikace. Opět byly pro všechny nádržky téměř totožné a nepoukazovaly na účinné odstraňování dusičnanů. ORP pozvolna kleslo z původních 295,8 mV na 164,0 mV, pH naopak stoupllo z původní hodnoty 7,4 na 8,1. Obsah rozpuštěného kyslíku se po většinu času pohyboval mezi 4–6 mg.l⁻¹, až na konci experimentu poklesl na cca 1,8 mg.l⁻¹, což ale stejně značí aerobní prostředí v nádržkách.



Obr. 4.14 Průběh ORP v průtočném systému tří nádržek s rybníčním sedimentem



Obr. 4.15 Průběh pH v průtočném systému tří nádržek s rybníčním sedimentem

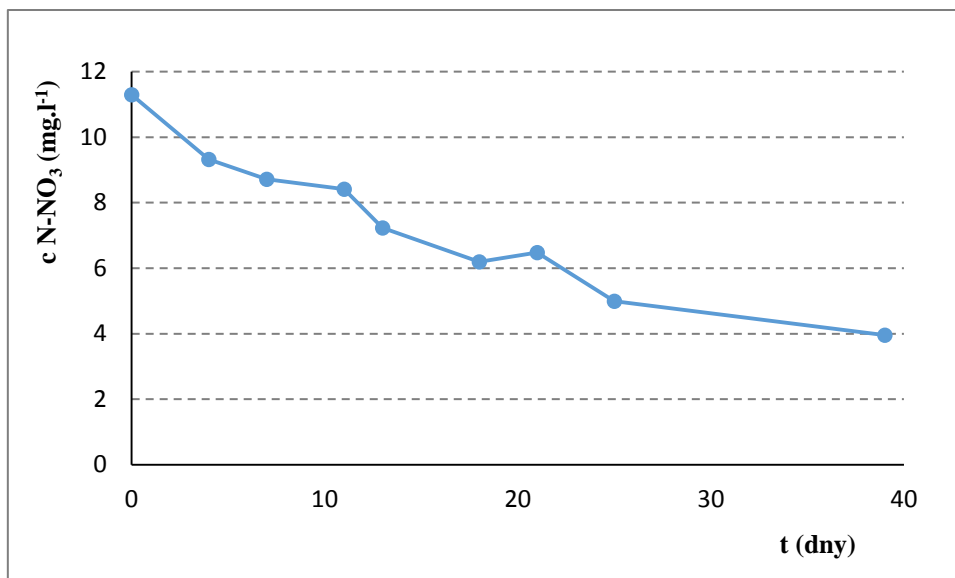


Obr. 4.16 Obsah rozpuštěného kyslíku v průtočném systému tří nádržek s rybničním sedimentem

4.1.2 Experimenty s biofiltrem

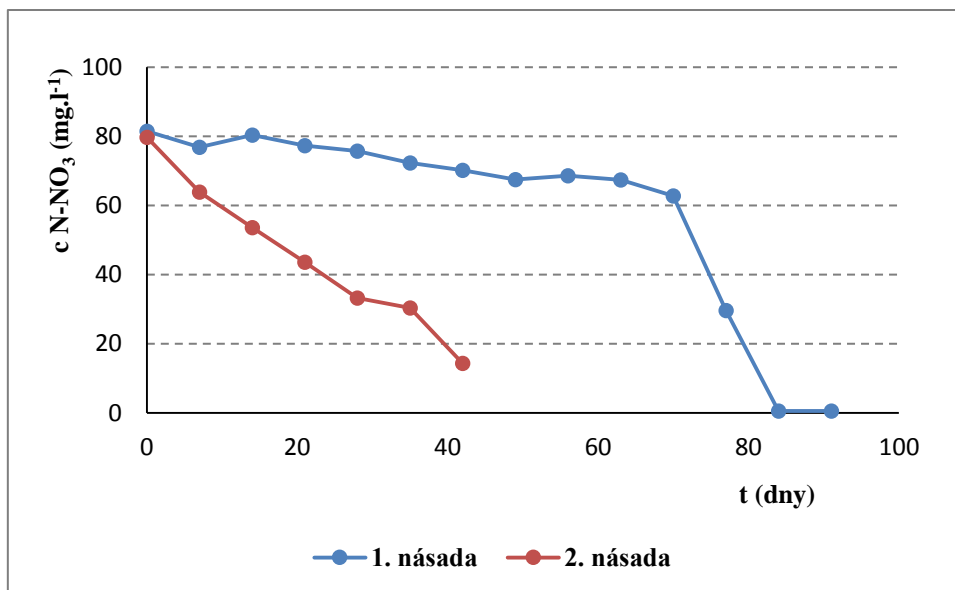
4.1.2.1 Experimenty v koloně

Průběh prvního experimentu (viz metodika kap. 3.3.2.1) denitrifikace modelové odpadní vody s použitím kontinuálního biofiltru s peletami ve fluidním stavu je znázorněn na Obr. 4.17. Počáteční koncentrace byla zvolena $11,3 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ ($50 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$), experiment trval 39 dní. Během této doby bylo odstraněno 65,0 % dusičnanů, tj. konečná koncentrace činila $3,95 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ ($17,5 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$). Vlivem regulace průtoku docházelo k mírnému zahřívání čerpadla a tím i ohřívání procházející modelové odpadní vody. Teplota vody v zásobníku dosahovala $23,4\text{--}26,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Průtok vody bylo nutné regulovat z důvodu dostatečného kontaktu čištěné vody s bakteriemi vyskytujícími se na biopeletách, zároveň bylo nutné udržet průtok takový, aby biopelety zůstávaly ve vznosu. Systém zůstal po celou dobu experimentu silně prokysličen, hodnoty rozpuštěného kyslíku se pohybovaly kolem 7 mg.l^{-1} . S tím souvisely i hodnoty ORP $177\text{--}303 \text{ mV}$ jak na přepadu z kolony, tak v zásobníku, poukazující na aerobní podmínky. pH se pohybovalo v úzkém intervalu hodnot v neutrální oblasti. Konkrétní hodnoty pro každý parametr denitrifikace u jednotlivých odběrů vzorků jsou uvedeny v Příloze 4 (Tabulka P4.1)



Obr. 4.17 Průběh denitrifikace ve fluidním biofiltru při počátečním testování

Další testování fluidního biofiltru trvalo celkem 89 dní (Obr. 4.18 – 1. násada). Po navýšení výchozí koncentrace na $79,1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ ($350 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$) klesal obsah dusičnanů celých 69 dní pouze pozvolna a to celkově o 23,0 % oproti výchozí koncentraci. Poté nastal výrazný zlom a 89. den pokusu byla naměřena konečná koncentrace $2,64 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$, což představuje pokles oproti původní koncentraci o 99,3 %. Tohoto významného zlepšení denitrifikace bylo dosaženo tím, že horní část skleněné trubice byla utěsněna pryžovou zátkou a přepadová hadice byla zavedena hluboko pod hladinu v zásobní nádrži s roztokem dusičnanu (vývod byl umístěn cca 20 cm nad dno nádrže). Tyto úpravy vedly k výraznému poklesu koncentrace rozpuštěného kyslíku, která se do té doby pohybovala kolem 7 mg.l^{-1} a přítomné mikroorganismy tak přednostně využívaly tento kyslík jako akceptor elektronů místo kyslíku obsaženého v molekulách dusičnanu. Nově byl jediný transport kyslíku do modelové vody možný pouze difuzí na rozhraní hladina – vzduch v zásobní nádrži a koncentrace rozpuštěného kyslíku dosahovala na konci experimentu hodnoty $0,41 \text{ mg.l}^{-1}$. V této souvislosti došlo i k poklesu hodnot ORP z jednoznačně aerobních podmínek k podmínkám anoxickým. pH systému se po celou dobu testování pohybovalo kolem hodnoty 7. Sledované parametry denitrifikace jsou uvedeny v Příloze 4 (Tabulka P4.2).



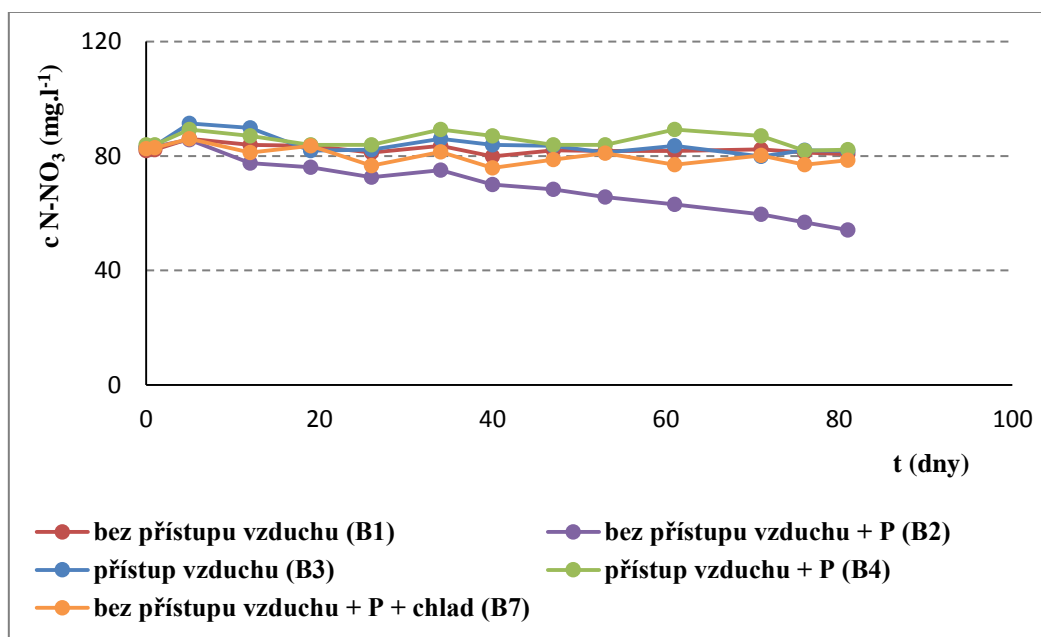
Obr. 4.18 Průběh odstraňování dusičnanů ve fluidním biofiltru 1. a 2. násada

Následně byl pokus zopakován. Koncentrace dusičnanu byla doplněna na výchozích $79,1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ ($350 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$). Experiment byl ukončen po 42 dnech, konečná koncentrace činila $14,4 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ ($63,7 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$), což představuje účinnost odstranění dusičnanů 81,8 %. Průběh denitrifikace je uveden na Obr. 4.18 – 2. násada. Oproti prvnímu testování se reakční doba (tedy odstranění dusičnanů) zkrátila na polovinu. Kromě nastavení vhodných podmínek, kterých se při první násadě dosáhlo až ke konci měření, může mít na tento výsledek vliv i fakt, že se rychlost denitrifikace zvyšuje s postupnou adaptací bakterií na dané prostředí, především na organický substrát. To platí pro kontinuální i vsádkové reakce [120, 121]. S organickým substrátem je úzce spojen poměr C : N, který může stimulovat růst populací bakterií s vhodnými enzymy, čímž dojde ke zvýšení denitrifikační rychlosti [117]. Nicméně výsledek ovlivňuje fakt, že na odstranění daného množství dusičnanů nebylo k dispozici dostatečné množství organického substrátu, tj. v tomto případě biopelet, vzhledem ke konstrukčním dispozicím aparatury (potřebné množství biopelet by se nedostalo v našich podmínkách do vznosu).

I když se hodnoty rozpuštěného kyslíku pohybovaly celou dobu experimentu pod 1 mg.l^{-1} (vyjma posledního dne měření, kde koncentrace dosáhla na $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$) ORP s hodnotami mezi 137 a 223 mV neopustilo aerobní oblast. Hodnoty pH soustavně vzrůstaly, až na konečných 8,43. Sledované jednotlivé parametry denitrifikace jsou uvedeny v Příloze 4 (Tabulka P4.3).

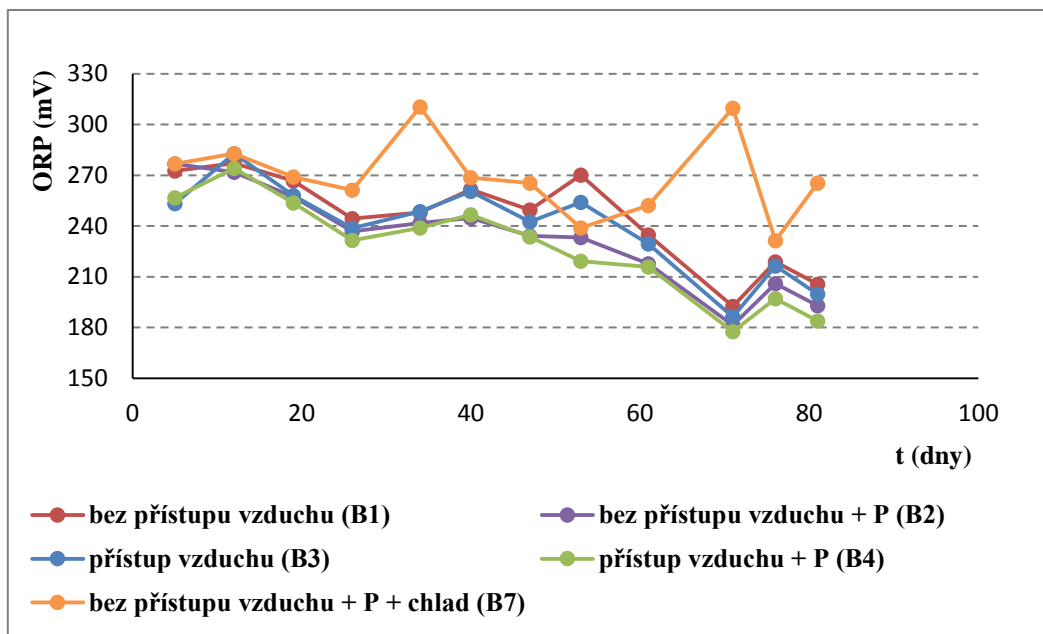
4.1.2.2 Experimenty v lahvích

Diskontinuální experimenty v lahvích probíhaly po dobu 81 dní (viz metodika kap. 3.3.2.2). Grafické znázornění procesu odstraňování dusičnanů v lahvích B1–B4 a B7 je uvedeno na Obr. 4.19. Jediný pokles v koncentraci dusičnanů (o 35,0 %) byl zaznamenán u lahve B2 s přidavkem fosforu. Účinek přidavku fosforu byl však eliminován v případě lahve B7 umístěné v chladu, kde nedošlo k žádné změně v obsahu dusičnanů, stejně jako u ostatních lahví. Enzymatický systém bakterií se řádně nenastartoval zřejmě z důvodu přítomnosti rozpuštěného kyslíku, tak jako tomu bylo v předchozím experimentu v koloně.

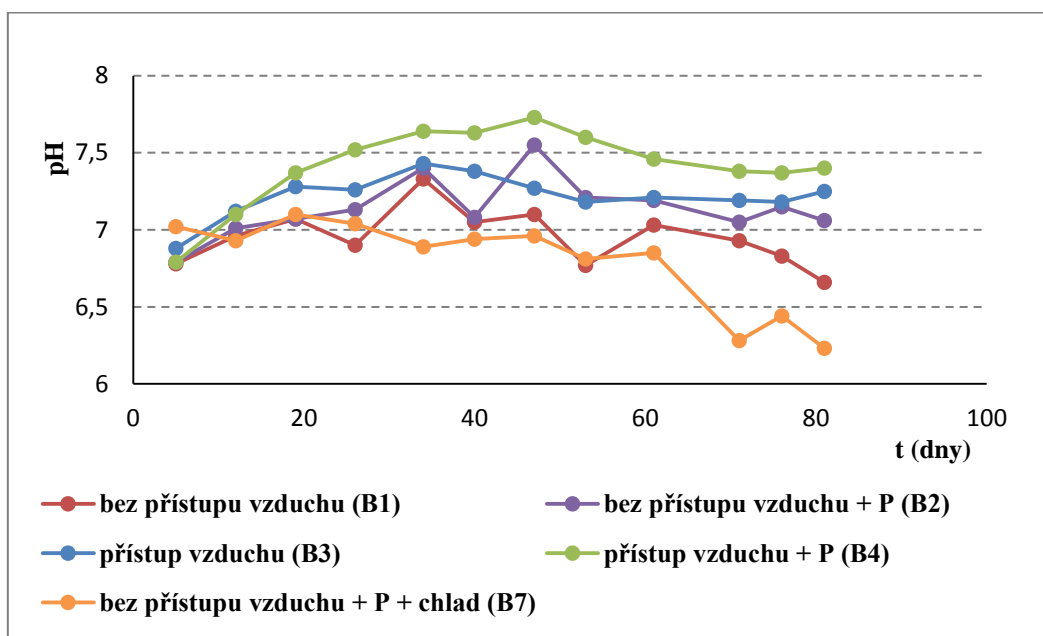


Obr. 4.19 Průběh denitrifikace v experimentálních lahvích B1–B4 a B7 s biopelletami

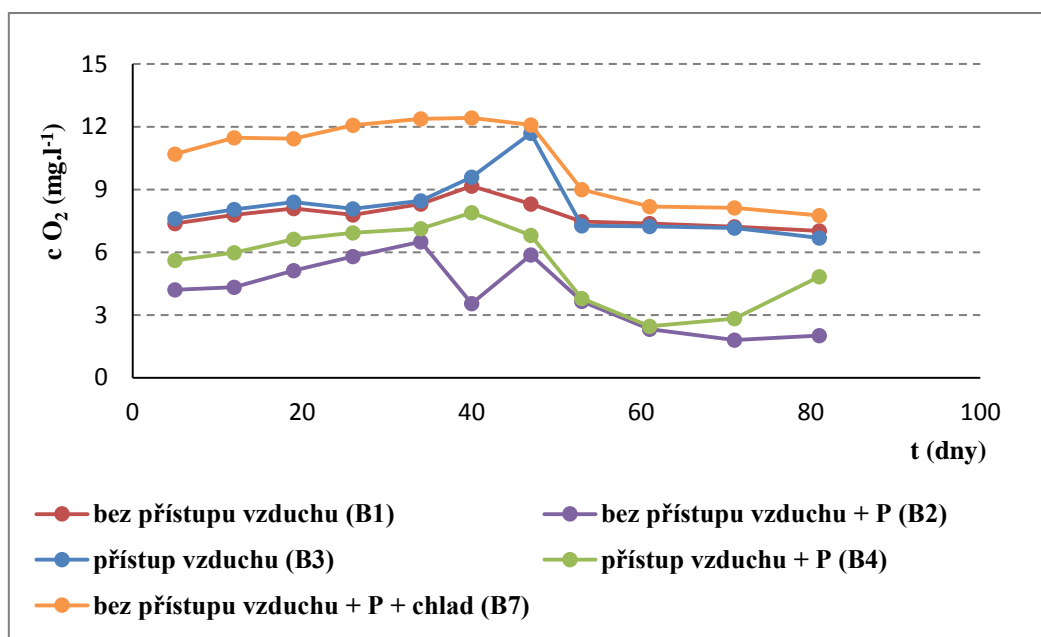
Na Obr. 4.20–4.22 jsou znázorněny průběhy parametrů ORP, pH a koncentrace rozpuštěného kyslíku u těchto lahví v závislosti na čase. Hodnoty ORP se v průběhu času u jednotlivých lahví zásadně nelišily až na lahev umístěnou v chladu (B7), kdy výkyvy ORP dosahovaly až nad 300 mV. U ostatních lahví lze pozorovat sestupný trend z původních 205–270 mV na 180–200 mV. I v případě rozpuštěného kyslíku jsou nejvyšší koncentrace naměřeny u lahve B7 (díky vyšší rozpustnosti kyslíku při nižších teplotách), naopak nejnižší hodnoty u lahve B2, i když se stále jedná o hodnoty vypovídající o vysoce aerobním prostředí. U lahve B7 se během experimentu snížilo pH až do kyselých hodnot 6,3. Experimenty u ostatních lahví se pohybovaly v neutrální oblasti pH.



Obr. 4.20 Průběh ORP v experimentálních lahvích B1–B4 a B7 s biopletami

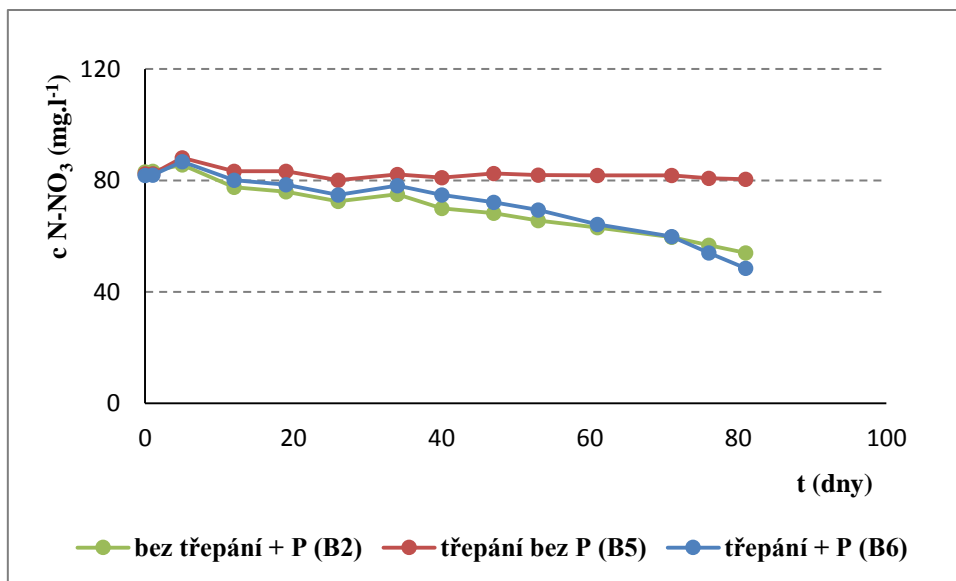


Obr. 4.21 Průběh pH v experimentálních lahvích B1–B4 a B7 s biopletami

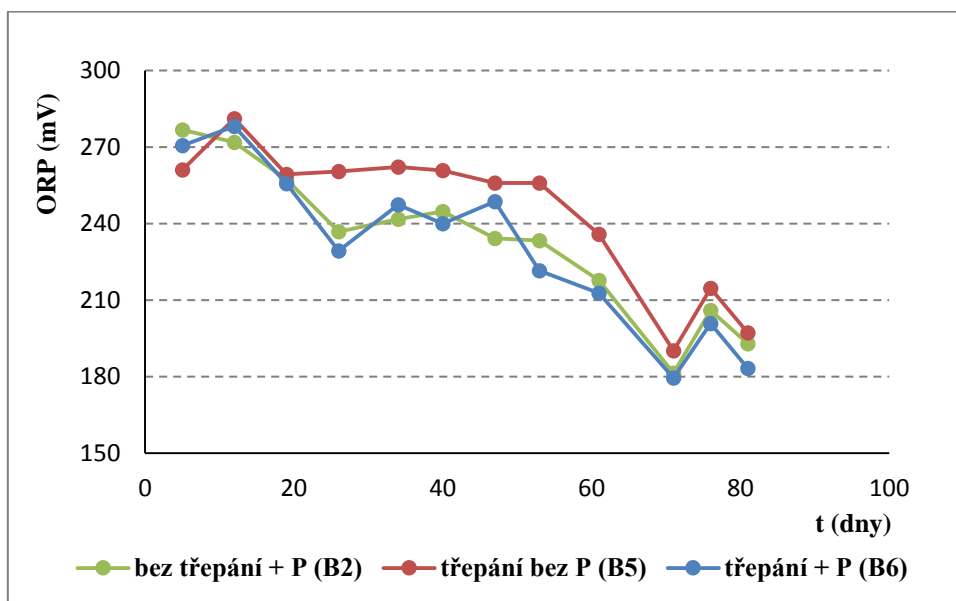


Obr. 4.22 Obsah rozpuštěného kyslíku v experimentálních lahvích B1–B4 a B7 s biopelletami

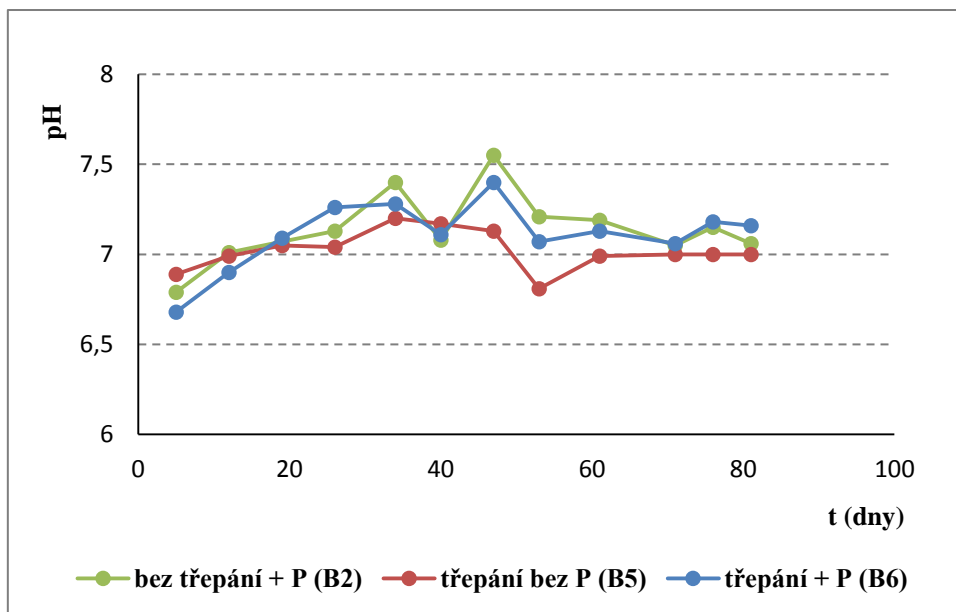
Z výsledků uvedených na Obr. 4.23 lze posoudit průběh denitrifikace u lahví s biopelletami B5 a B6, které byly periodicky protřepávány. U těchto lahví jsou dále na Obr. 4.24–4.26 znázorněny průběhy ORP, pH a obsahu rozpuštěného kyslíku v závislosti na čase. Nežli účinek třepání se zde spíše projevil vlivem přidavku fosforu. Pro srovnání byla přidána křivka lahve B2, která protřepávána nebyla, nicméně díky přidavku fosforu má podobný průběh, jako lahev B6, u které došlo k odstranění dusičnanů o 40,7 % za 81 dní. Protřepávání v intervalu odběrů vzorků se pro tento systém tedy jeví jako nepřínosné, i když by mělo přinášet lepší kontakt bakterií s dusičnany v modelové odpadní vodě. Z výsledků lze také vyvodit fakt, že bakterie se nestihly dostatečně zadaptovat na relativně vysokou výchozí koncentraci dusičnanů, proto k jejich odstranění dochází jen v minimální míře.



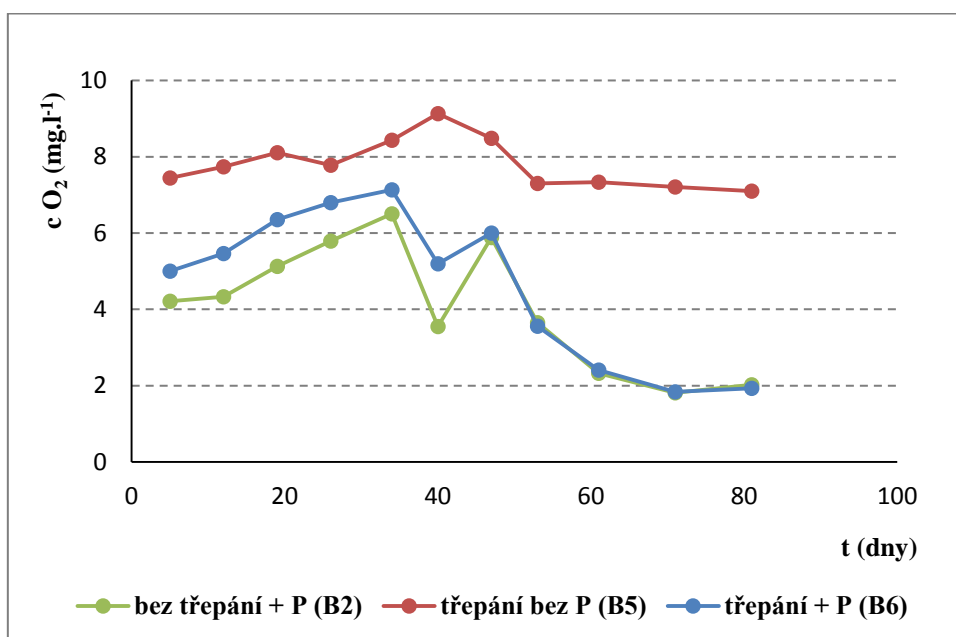
Obr. 4.23 Průběh denitrifikace u protřepávaných lahví B5 a B6 společně s lahví B2



Obr. 4.24 Průběh ORP u protřepávaných lahví B5 a B6 společně s lahví B2



Obr. 4.25 Průběh pH u protřepávaných lahví B5 a B6 společně s lahví B2



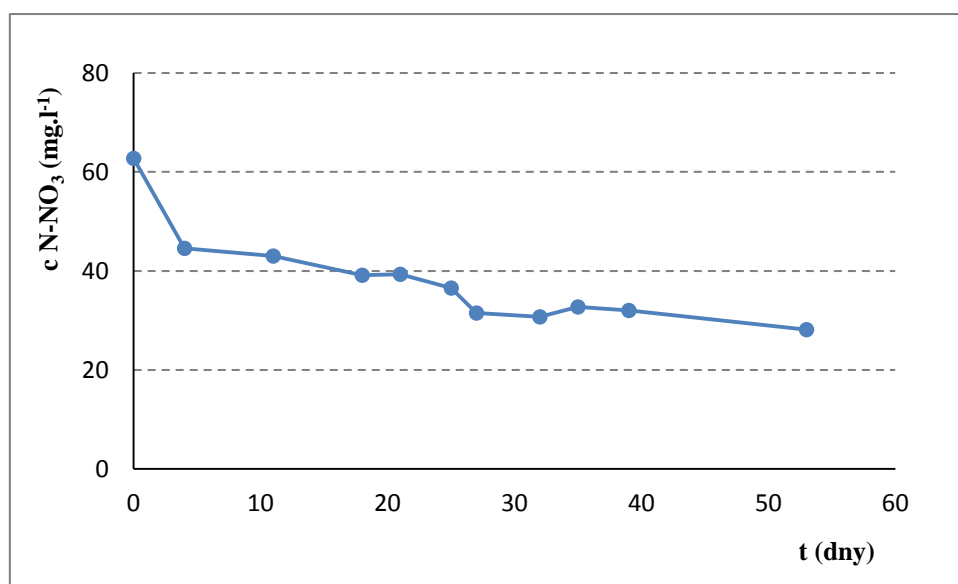
Obr. 4.26 Obsah rozpuštěného kyslíku u protřepávaných lahví B5 a B6 společně s lahví B2

Z výsledků lze rovněž usoudit, že biopelety nemá význam používat v diskontinuálním režimu, neboť k účinnému odbourávání dusičnanů potřebují (na rozdíl od rybníčního sedimentu) intenzivní kontakt s čištěnou vodou.

4.1.3 Experimenty se sírovým denitrifikátorem

4.1.3.1 Experimenty v koloně

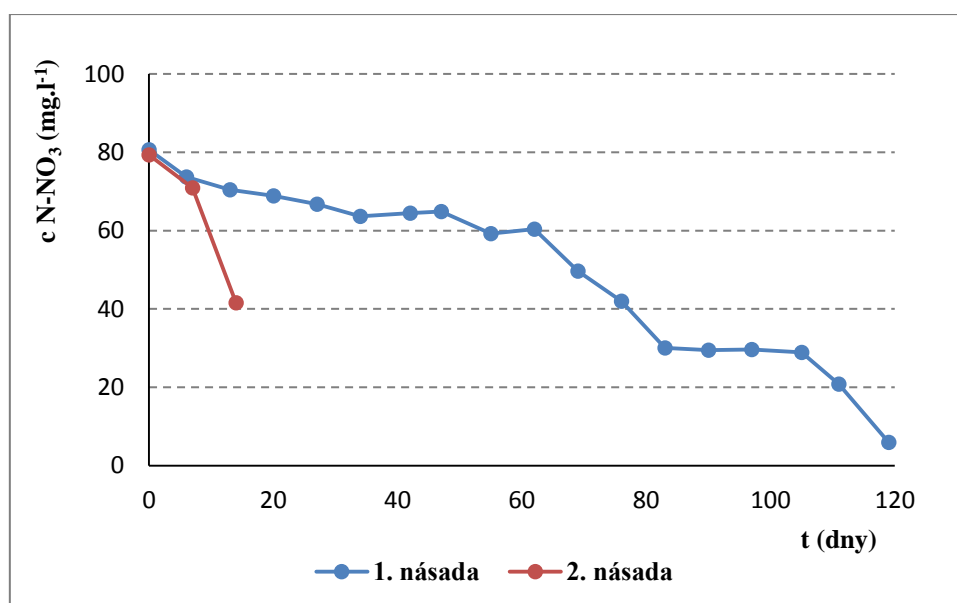
Počáteční testování sírového denitrifikátoru trvalo celkem 53 dní (viz metodika kap. 3.3.3.1). Průběh odstranění dusičnanů je znázorněn na Obr. 4.27 a všechny sledované parametry jsou uvedeny v Příloze 5 (Tabulka P5.1). Účinnost odstranění dusičnanů byla již čtvrtý den experimentu 29,0 %. Poté byl průběh odstraňování dusičnanů o poznání pozvolnější, v poslední den experimentu dosahovala účinnost 55,1 % vzhledem k původní hodnotě $62,7 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ ($278 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$). Hodnoty ORP systému se v průběhu celého testování nacházely v aerobní oblasti, na kterou poukazovaly i hodnoty rozpuštěného kyslíku s průměrnou koncentrací cca $6,1 \text{ mg.l}^{-1}$. pH systému se pohybovalo v kyselé oblasti okolo hodnoty 5,5. Po přidání kusového vápence do akumulární nádoby (43. den) došlo k mírné neutralizaci vznikajících H^+ iontů a pH postupně stoupalo až téměř do neutrální oblasti. Teplota systému vlivem ohřívání čerpadlem dosahovala v průměru $30 \text{ }^\circ\text{C}$.



Obr. 4.27 Průběh denitrifikace v sírovém denitrifikátoru při počátečním testování

Další série testování probíhala 119 dní. Průběh odstranění dusičnanů je znázorněn na Obr. 4.28 (1. násada) a všechny sledované parametry jsou uvedeny v Příloze 5 (Tabulka P5.2). Ve druhé sérii testování klesala koncentrace dusičnanů pozvolna již od počátku. Za 62 dní dosáhla účinnost odstranění 25,0 %. V průběhu dalších 60 dní došlo k celkovému odstranění dusičnanů s účinností 92,58 % vzhledem k původní koncentraci $80,2 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ ($355 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$). ORP systému se v průběhu testování opět nacházel v aerobní oblasti,

hodnoty se však průběžně snižovaly. V závislosti s poklesem ORP klesaly i hodnoty rozpuštěného kyslíku. Co se týče pH systému, neutralizační schopnost vápence byla nejspíš již vyčerpána (vliv pasivace jeho povrchu vznikajícím síranem vápenatým) a pH se opět pohybovalo spíše v kyselejší oblasti. Průměrná teplota systému stoupla vlivem ohřívání čerpadlem na hodnotu 31,3 °C.



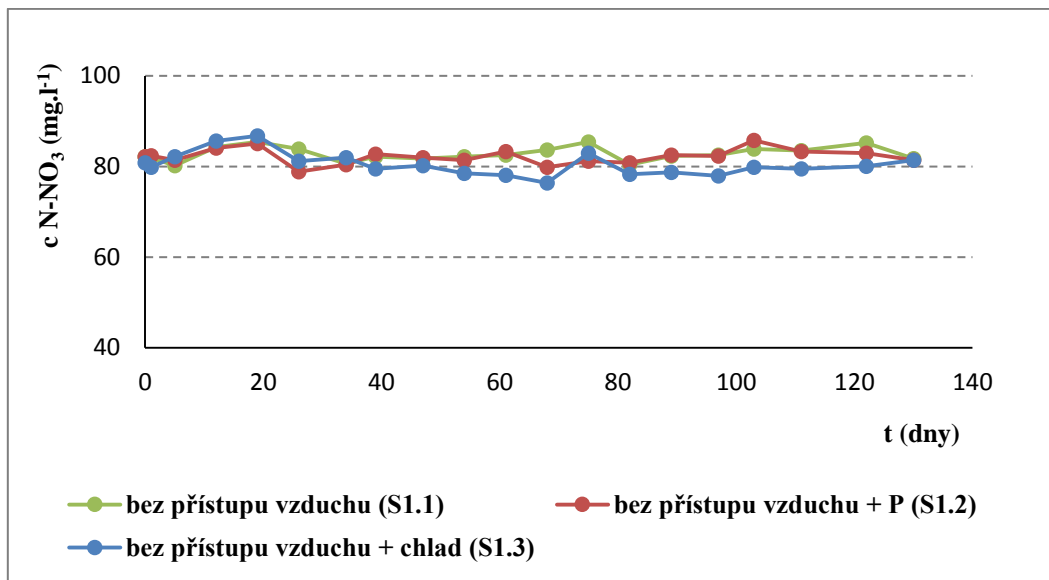
Obr. 4.28 Průběh odstraňování dusičnanů v sírovém denitrifikátoru 1. a 2. násada

Následně byl pokus zopakován (na Obr. 4.28 – 2. násada, Tabulka P5.3 v Příloze 5). Koncentrace dusičnanu byla doplněna na výchozích 80,2 mg.l⁻¹ N-NO₃ (355 mg.l⁻¹ NO₃⁻). Z technických důvodů trval experiment pouze 14 dní. Za tuto dobu však koncentrace dusičnanů klesla téměř o polovinu, tj. účinnost denitrifikace činila 47,6 %. Stejně účinnosti bylo při první násadě dosaženo až 76. den experimentu. Lze usuzovat, že stejně jako v případě kolony s biofiltrem, došlo postupem času k adaptaci bakterií a tedy zvýšení rychlosti denitrifikace, ačkoli parametry (jako ORP a koncentrace rozpuštěného kyslíku) stále ukazovaly na aerobní prostředí. pH systému zůstávalo jako v případě první násady v kyselé oblasti.

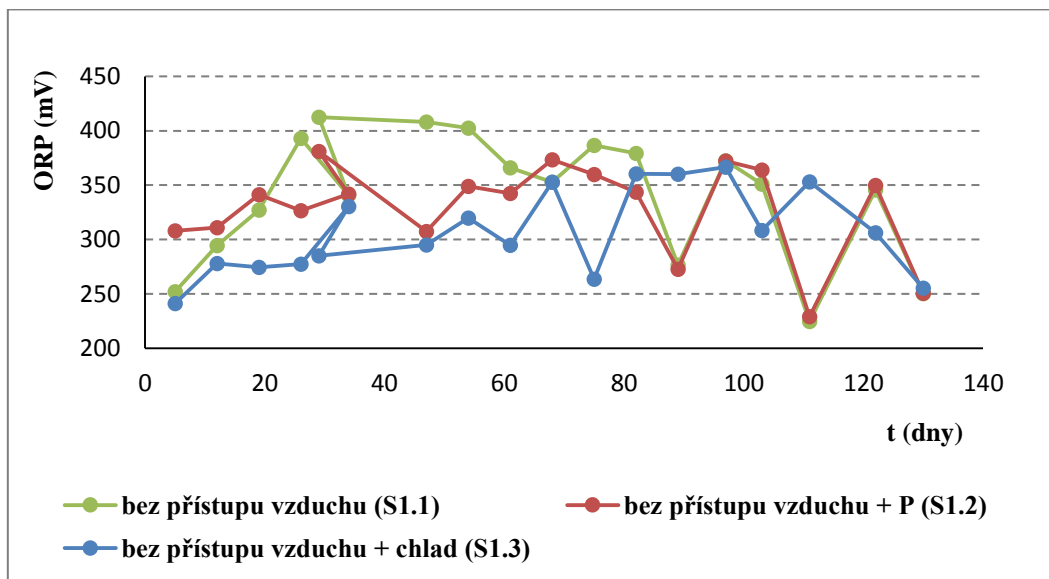
4.1.3.2 Experimenty v lahvích

Experimenty probíhaly po dobu 130 dní (viz metodika kap. 3.3.3.2). Průběh odstraňování dusičnanů v závislosti na čase je uveden na Obr. 4.29. Z Obr. 4.29 je patrné, že nedošlo k úbytku dusičnanů v žádné ze tří experimentálních lahví S1.1–S1.3 obsahujících síru

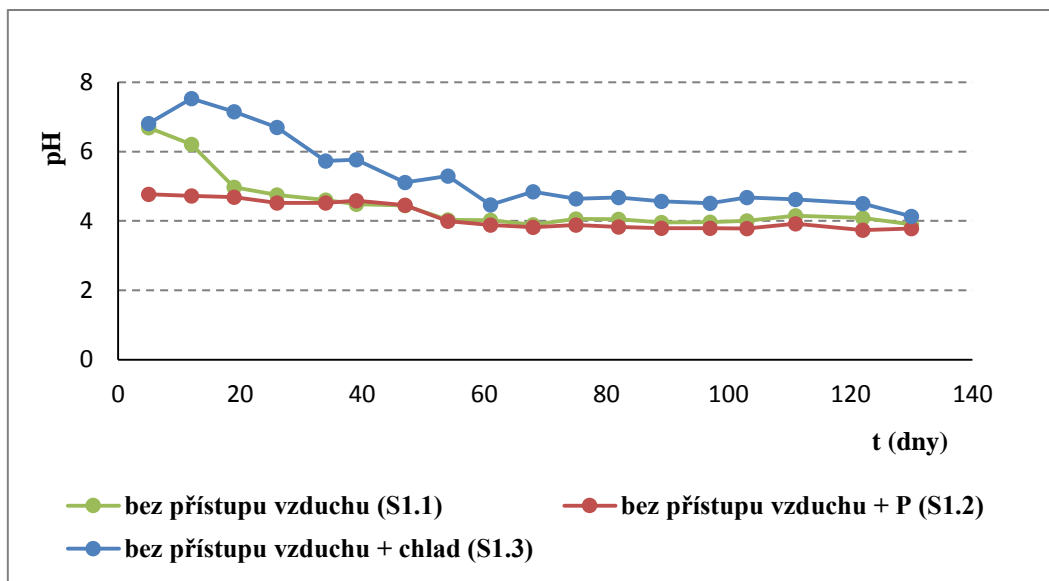
ze sírového denitrifikátoru. Hodnoty ostatních ukazatelů (Obr. 4.30–4.32) byly ve všech lahvích velmi obdobné, tzn. pH v kyselé oblasti, redox potenciál odpovídající aerobnímu prostředí s hodnotami 225–412 mV a tomu odpovídající i hodnoty rozpuštěného kyslíku.



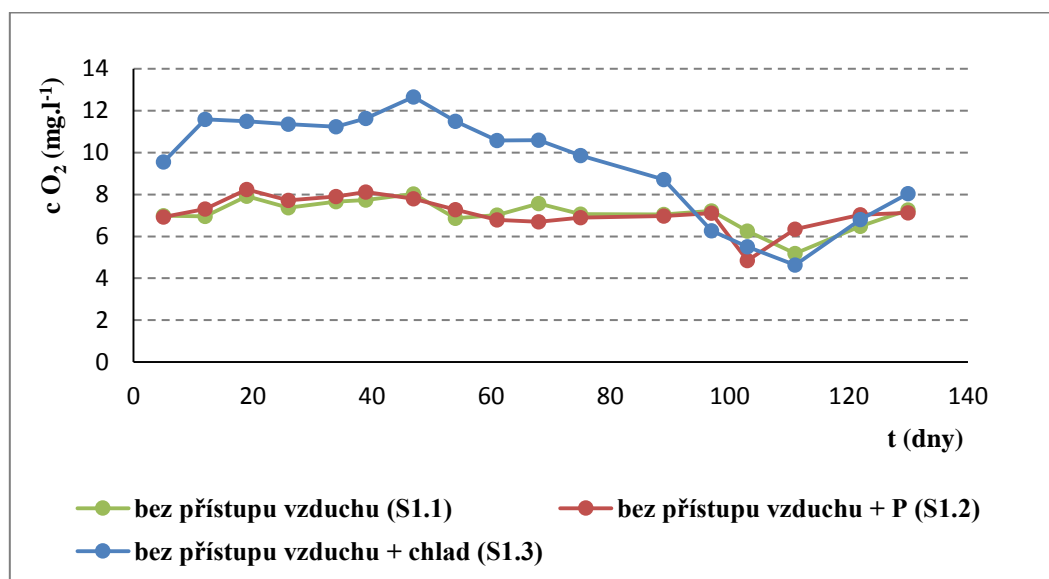
Obr. 4.29 Průběh odstraňování dusičnanů v závislosti na čase v lahvích S1.1–S1.3



Obr. 4.30 Průběh hodnot ORP v lahvích S1.1–S1.3



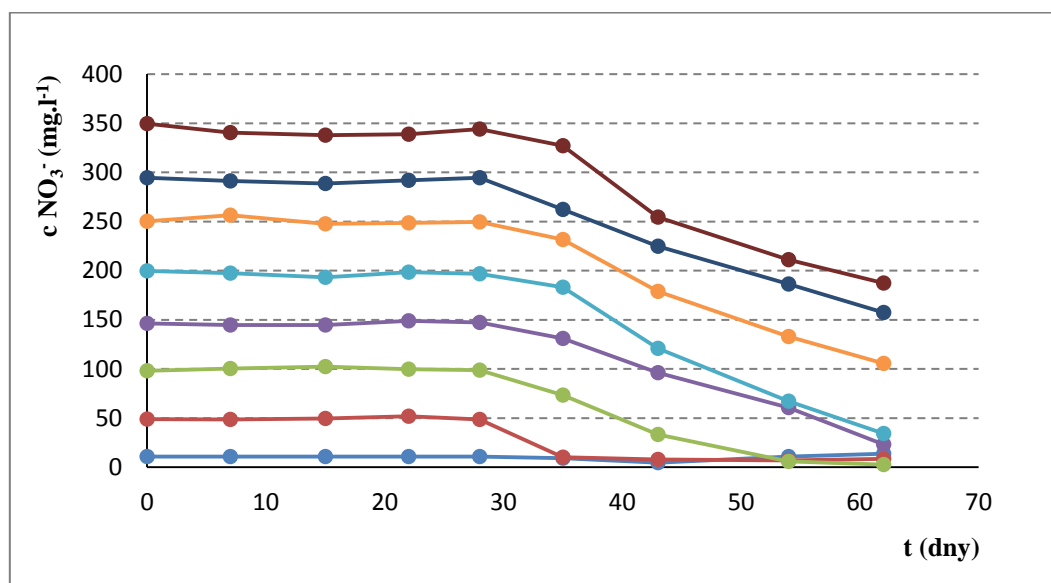
Obr. 4.31 Průběh hodnot pH v lahvích S1.1–S1.3



Obr. 4.32 Obsah rozpuštěného kyslíku v lahvích S1.1–S1.3

Pro posouzení vlivu počáteční koncentrace dusičnanů na průběh autotrofní denitrifikace bylo připraveno osm lahví S2.1–S2.8 s koncentrační řadou 10, 50, 100, 150, 200, 250 a 300 mg.l⁻¹ NO₃⁻. Průběh odstranění dusičnanů v jednotlivých lahvích můžeme je uveden na Obr. 4.33. Jak je z Obr. 4.33 patrné, u všech lahví došlo k nastartování systému bakterií mezi 28. a 35. dnem experimentu, kdy byl naměřen první pokles v koncentraci NO₃⁻. Podle celkové účinnosti odstranění dusičnanů, která je uvedena pro všechny lahve v Tabulce 4.4, lze vyvozovat, že v podmínkách nastavených v našem experimentu se jeví jako vhodná počáteční koncentrace 100 mg.l⁻¹ NO₃⁻ (22,6 mg.l⁻¹ N-NO₃). Účinnost odstranění dusičnanů v této lahvi

dosahovala 97,3 %. Při snaze čistit modelovou odpadní vodu s vyšším obsahem dusičnanů, dosahovalo odstranění NO_3^- podstatně horších výsledků. U lahvi s nižší počáteční koncentrací 50 a 10 mg.l^{-1} NO_3^- účinnost odstranění dusičnanů opět klesala. U lahve s koncentrací 10 mg.l^{-1} NO_3^- se odstraňování dusičnanů zastavilo již 43. den experimentu na hodnotě 4,73 mg.l^{-1} NO_3^- (účinnost odstranění 55,8 %) a poté začala koncentrace narůstat do původních hodnot. Tento nárůst mohl být způsoben přítomností vznikajících dusitanů.



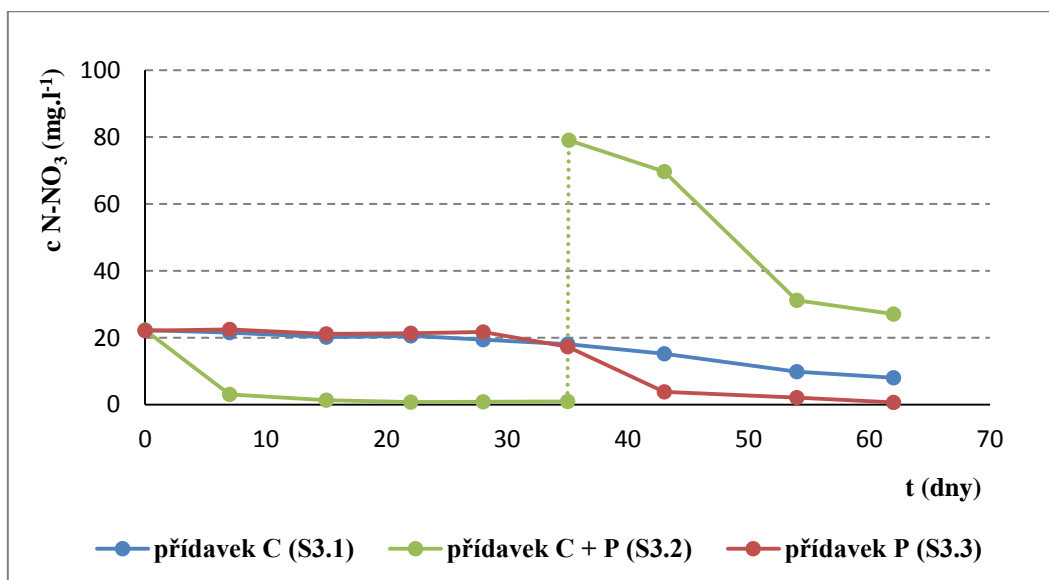
Obr. 4.33 Průběh denitrifikace v lahvích S2.1–S2.8 s různou počáteční koncentrací dusičnanů

Tabulka 4.4 Celková účinnost odstranění dusičnanů v lahvích S2.1–S2.8 za 62 dní

Lahev	Počáteční koncentrace NO_3^- (mg.l^{-1})	Účinnost odstranění NO_3^- (%)
S2.1	10	55,8
S2.2	50	85,9
S2.3	100	97,3
S2.4	150	84,2
S2.5	200	82,9
S2.6	250	57,8
S2.7	300	46,5
S2.8	350	46,4

Co se týče hodnocení ostatních parametrů denitrifikace, ve všech lahvích panovaly aerobní poměry až do 28., resp. 35. dne experimentu, kdy byl naměřen prvotní pokles ORP a hodnoty se přiblížily k anoxickému prostředí a následně dosahovaly až záporných hodnot. Průběh koresponduje s prvotním poklesem koncentrace dusičnanů a tím i zahájení denitrifikace. Stejným způsobem se v lahvách vyvíjel i obsah rozpuštěného kyslíku, kdy po 28. dni koncentrace klesla na desetinné hodnoty a následně jen výjimečně překročila $1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ O}_2$. pH v lahvách pozvolna klesalo do kyselé oblasti, po 35. dni začalo naopak stoupat až do neutrální oblasti, vyjma lahve S2.1, která v kyselé oblasti setrvala. Všechny zmiňované parametry jsou uvedeny v Tabulce P6.1–P6.3 v Příloze 6.

Pro posouzení vlivu organického substrátu (zdroje uhlíku) na autotrofní denitrifikaci byly připraveny dvě experimentální lahve (S3.1 a S3.2) s přidavkem substrátu Brennta (v grafech označováno jako přidavek C), přičemž do jedné byl navíc přidán i fosfor (S3.2). Pro kontrolu obsahovala třetí experimentální lahev pouze přidavek fosforu (S3.3). Průběh denitrifikace v těchto lahvách je znázorněn na Obr. 4.34.



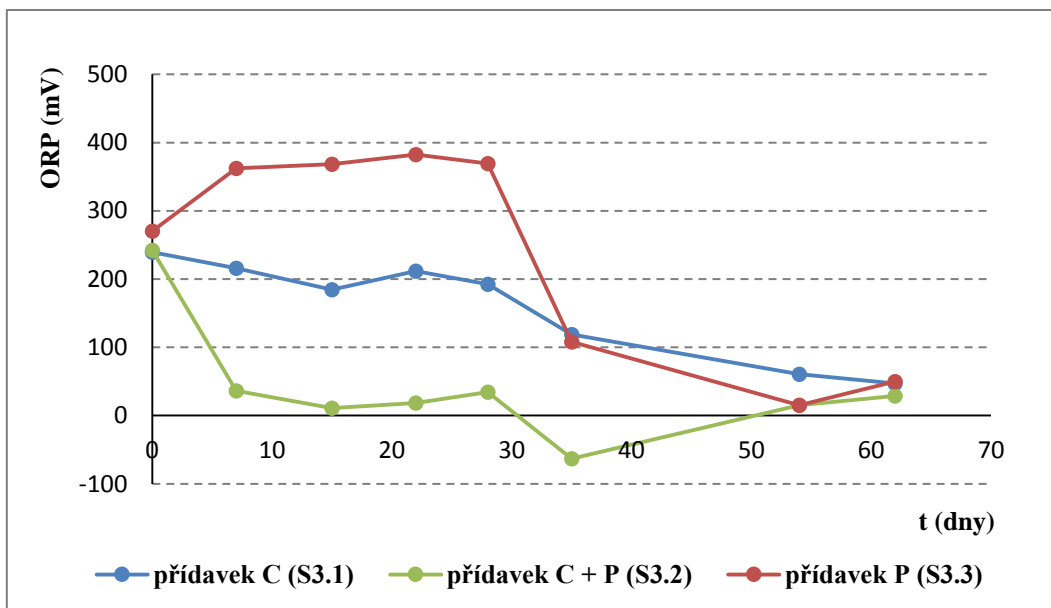
Obr. 4.34 Průběh autotrofní denitrifikace s přidavkem organického substrátu

U lahve s přidavkem C byl zaznamenán pokles v koncentraci dusičnanů až 35. den experimentu, a to o $4,2 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ (účinnost odstranění 18,9 %). Po dalších 27 dnech dosáhla koncentrace $8,1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ (účinnost 63,7 %). U lahve s přidavkem C a P byla naměřena již 7. den koncentrace $3,1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$, což činí 86,1% odstranění dusičnanů.

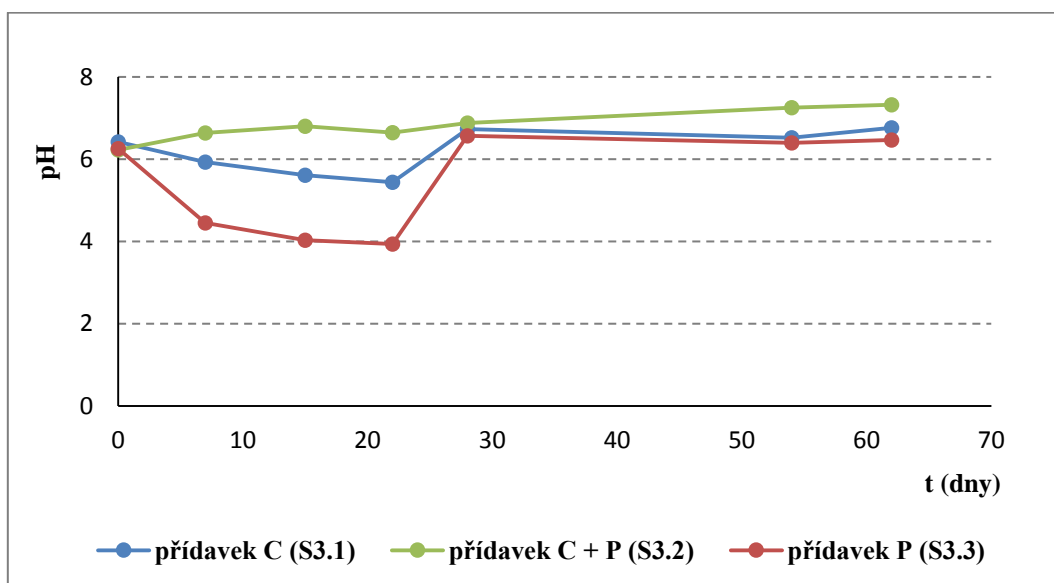
35. den experimentu byla koncentrace navýšena na $79,1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ ($350 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$), přičemž za následujících 27 dní byly dusičnany odstraněny s účinností 65,7 %. Lahev s přídávkem pouze fosforu vykázala výraznější pokles v koncentraci dusičnanů až 43. den experimentu, kdy její hodnota klesla na $3,9 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ (účinnost 82,5 %). Tyto výsledky potvrzují, že v mixotrofních podmínkách (tzn. autotrofních a heterotrofních) je odstranění dusičnanů vyšší než v podmínkách čistě autotrofních. Vzhledem k tomu, že bakterie *Thiobacillus denitrificans* organický substrát ze své striktní chemolithoautotrofní podstaty využívat nemohou, byly experimentální lahve pravděpodobně kontaminovány některým druhem fakultativních chemolithoautotrofů jako jsou *Thiobacillus versutus*, *Thiobacillus thyasiris*, *Thiosphaera pantotropha* či *Paracoccus denitrificans* [78], což se v naší laboratoři, kde se současně pracovalo s aktivovanými kaly, mohlo stát.

Co se týče ostatních parametrů denitrifikace (Obr. 4.35–4.37), v lahvi s přídávkem C a P se hodnota redox potenciálu záhy dostala do anoxické zóny a setrvala v ní po celou dobu experimentu, s čímž korespondovaly i naměřené koncentrace rozpuštěného kyslíku. V lahvi pouze s přídávkem C došlo k pozvolnému poklesu ORP z počátečních 239 mV na 47,1 mV, ačkoli koncentrace rozpuštěného kyslíku vykazovala po celou dobu experimentu vysoké hodnoty. Naproti tomu lahev pouze s přídávkem fosforu vykazovala nejprve vzrůst hodnoty ORP, až 35. den experimentu se hodnota přiblížila anoxickému prostředí, ačkoli koncentrace rozpuštěného kyslíku již 28. den experimentu byla na hodnotě $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$.

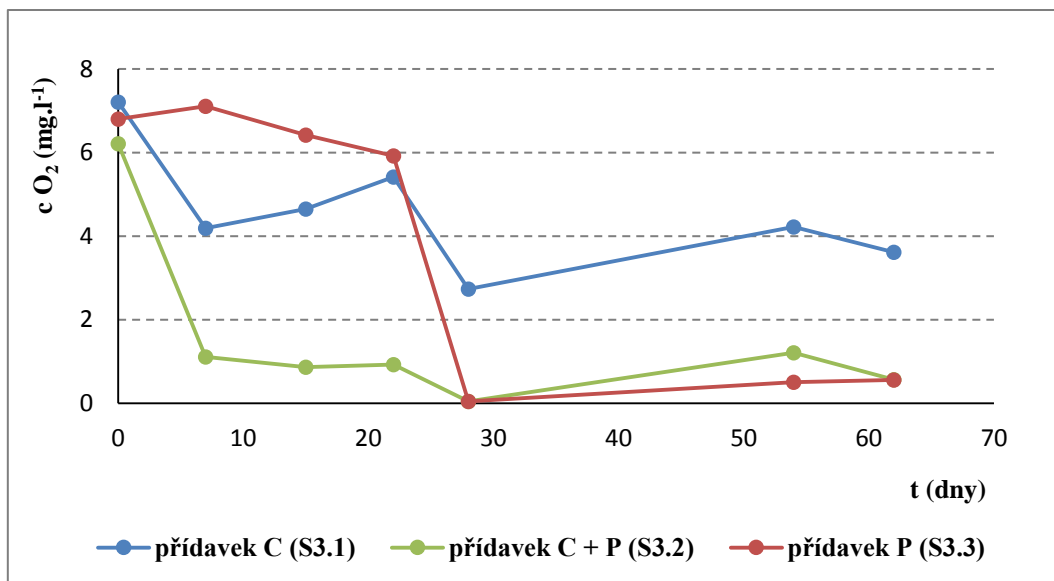
Hodnota pH se u lahve s přídávkem C a P pohybovala po celou dobu v neutrální oblasti; u lahví s jednotlivými přídávky pH nejprve klesalo až do kyselé oblasti (markantněji u lahve s přídávkem P), nicméně poté došlo k nárůstu hodnot až do neutrální oblasti.



Obr. 4.35 Průběh hodnot ORP v lahvích S3.1–S3.3



Obr. 4.36 Průběh hodnot pH v lahvích S3.1–S3.3

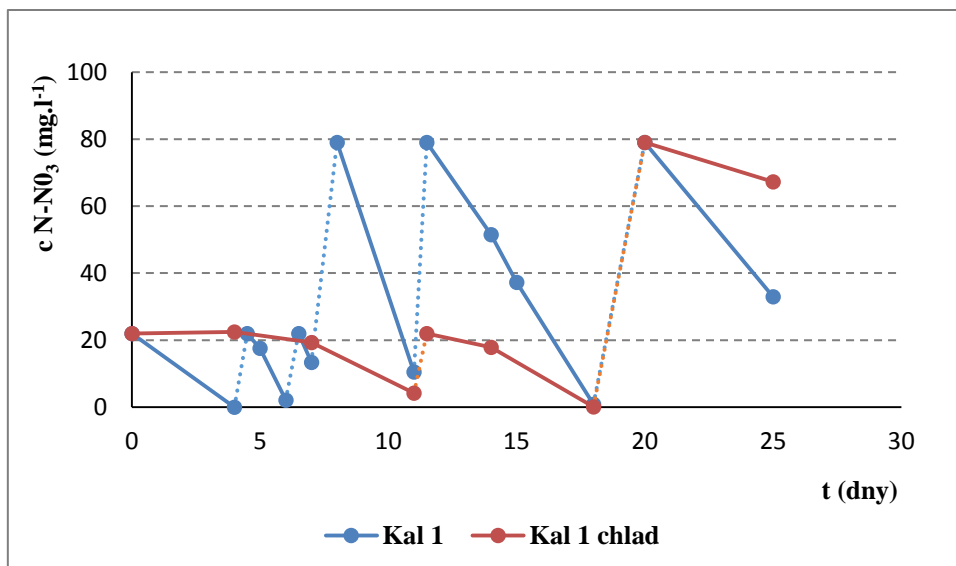


Obr. 4.37 Obsah rozpuštěného kyslíku v lahvích S3.1 – S3.3

4.1.3 Experimenty s aktivovaným kalem

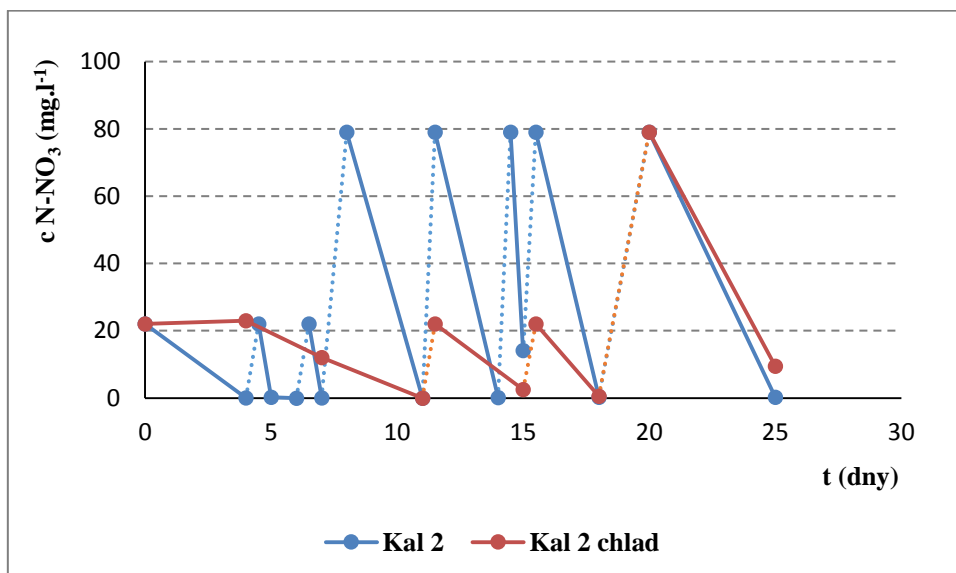
4.1.3.1 Experimenty v lahvích

Odstraňování dusičnanů pomocí Kalu 1 během prvního experimentu (viz metodika kap. 3.3.4.1) je zobrazeno na Obr. 4.38. Vzhledem k tomu, že se na výsledcích neprojevil vliv přístupu či nepřístupu vzduchu, byly do grafu vynášeny zprůměrované hodnoty z obou lahví (platí i pro Kal 2). Přerušovaná čára značí doplnění dusičnanů na výchozí koncentraci, která byla 8. den experimentu navýšena z 22 na 79 mg.l⁻¹ N-NO₃. Zhodnocení denitrifikace lze provést na základě celkového množství dusičnanu, který byl do lahví za dobu experimentu nadávkován a následně spotřebován. V případě Kalu 1 umístěném při laboratorní teplotě bylo za 25 dní nadávkováno 277,5 mg.l⁻¹ N-NO₃ a spotřebováno 244,5 mg.l⁻¹ N-NO₃. Do lahve s Kalem 1 umístěné v chladu bylo na základě horší účinnosti odstraňování dusičnanů nadávkováno pouze poloviční množství dusičnanů (přesně 119 mg.l⁻¹ N-NO₃), přičemž spotřebováno bylo jen 52 mg.l⁻¹ N-NO₃.



Obr. 4.38 Odstraňování dusičnanů pomocí Kalu 1

Analogicky je na Obr. 4.39 znázorněno odstraňování dusičnanů pomocí Kalu 2. V případě lahve umístěné při laboratorní teplotě bylo nadávkováno celkem 447 mg.l⁻¹ N-NO₃ a totožné množství bylo i odstraněno. Do lahve umístěné v chladu bylo nadávkováno 143 mg.l⁻¹ N-NO₃ a přítomný kal byl schopen odstranit 134 mg.l⁻¹ N-NO₃.

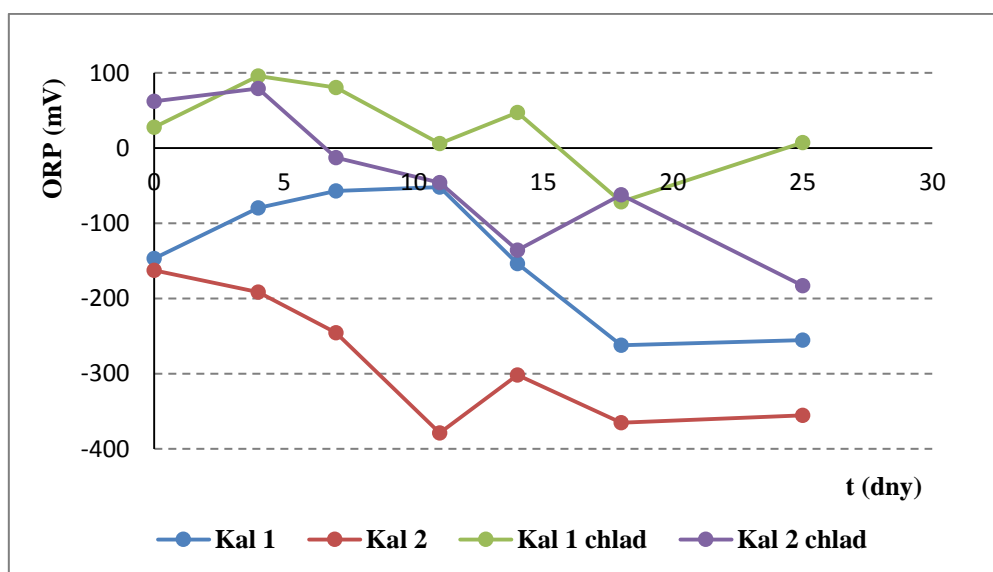


Obr. 4.39 Odstraňování dusičnanů pomocí Kalu 2

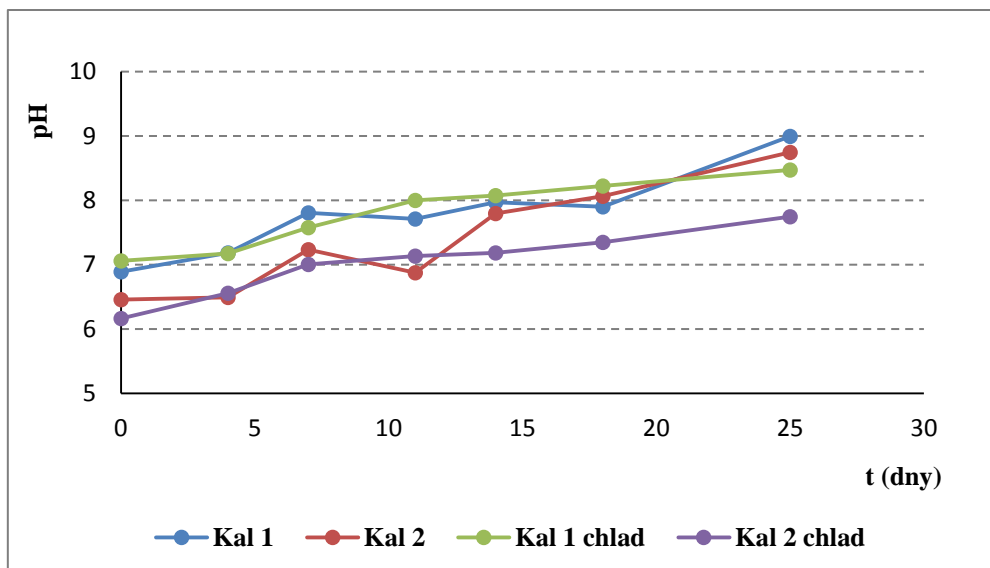
Z porovnání výsledků vyplývá, že v našich nastavených experimentálních podmínkách se lépe osvědčil Kal 2, tedy aktivovaný kal pocházející z klasické biologické čistírny odpadních vod. Lze usuzovat, že směsné bakteriální kultury obsažené v tomto typu kalu jsou schopny se lépe

zadaptovat a jsou méně citlivé na změny v prostředí v porovnání s kulturami, které pocházejí ze speciální denitrifikační jednotky (Kal 1).

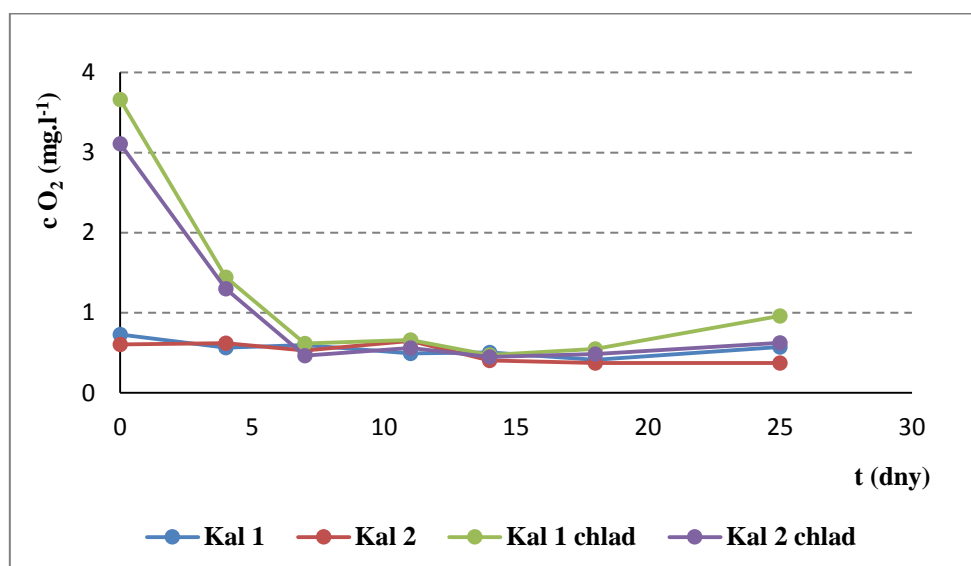
Na Obr. 4.40–4.42 jsou znázorněny průběhy ostatních parametrů denitrifikace. Čistě anoxických podmínek dosahovaly pouze kaly (bez ohledu na původ) umístěné v chladničce, hodnota ORP u kalů umístěných v laboratorním prostředí klesla záhy po počátku experimentu až do anaerobní zóny. Koncentrace rozpuštěného kyslíku se u těchto lahví pohybovala od zahájení až do konce experimentu okolo hodnoty $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$. U lahví umístěných v chladu se postupně koncentrace rozpuštěného kyslíku snižovala, až rovněž klesla k hodnotě $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$. Počáteční vysoké hodnoty lze vysvětlit prokysličením modelové odpadní vody v důsledku její přípravy v kombinaci s vyšší rozpustností kyslíku za nižších teplot. Co se týče posledního parametru, hodnota pH ve všech lahvích postupně rostla vlivem vznikajících OH^- iontů až do alkalické oblasti. Kal 2 vykazoval kyselejší charakter v porovnání s Kalem 1, jehož pH na počátku experimentu dosahovalo neutrálních hodnot.



Obr. 4.40 Průběh hodnot ORP v lahvích s aktivovanými kaly

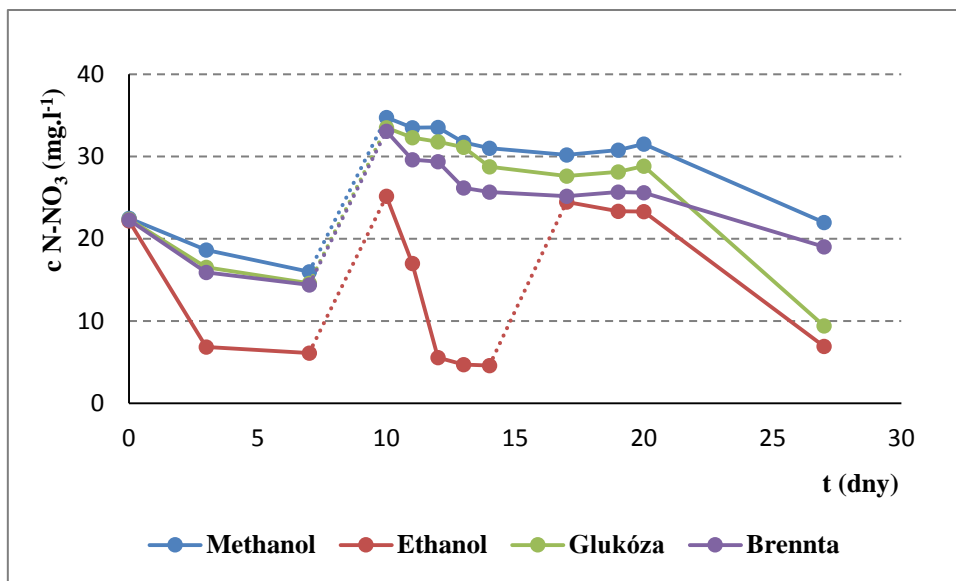


Obr. 4.41 Průběh hodnot pH v lahvích s aktivovanými kaly



Obr. 4.42 Obsah rozpuštěného kyslíku v lahvích s aktivovanými kaly

Další experiment měl za cíl ověřit vliv různých organických substrátů (methanolu, ethanolu, glukózy a Brennty) na průběh odstraňování dusičnanů pomocí aktivovaného kalu, tj. v tomto případě kalu vytvořeného v našem fluidním biofiltru. Průběh denitrifikace ve čtyřech lahvích AK2.1–AK2.4 je znázorněn na Obr. 4.43, přičemž v grafu jsou lahve pro jednoduchost označeny přímo názvy organických substrátů, které do nich byly přidávány. Experiment trval celkem 27 dní.



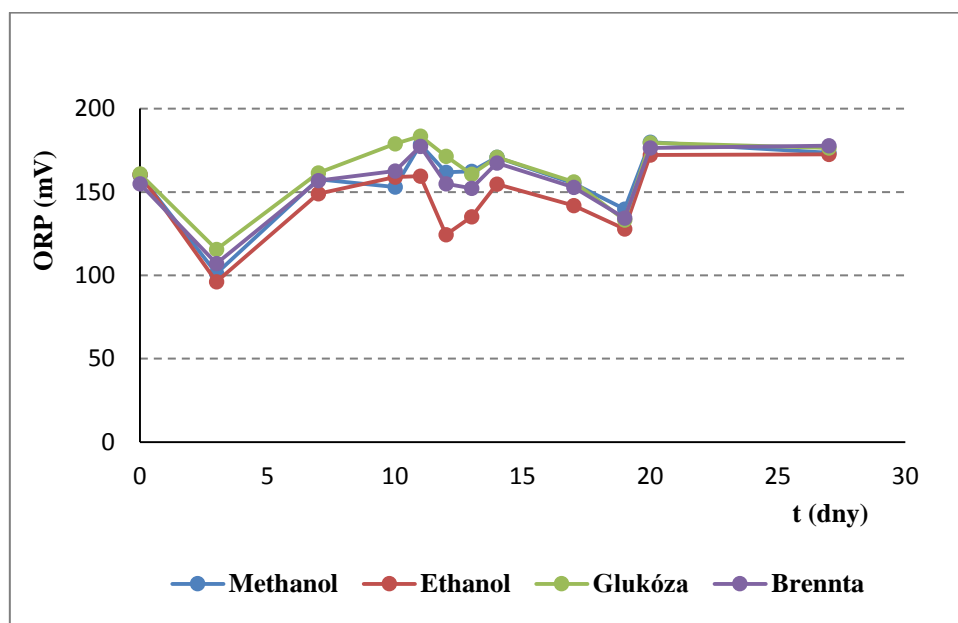
Obr. 4.43 Průběh denitrifikace v lahvích AK2.1–AK2.4 s kalem z fluidního biofiltru a přidavkem různých organických substrátů

Nejefektivněji se jevílo odstraňování dusičnanů v lahvi AK2.2 s přidavkem ethanolu. Během prvních tří dnů poklesla koncentrace z původních $22,2 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ na $6,9 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$, což činí 69,1% účinnost odstranění. Za další 4 dny však nedošlo k žádné další změně v obsahu dusičnanů. 10. den experimentu byla koncentrace doplněna, resp. lehce navýšena na hodnotu $25,2 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$. Za dva dny byl zaznamenán pokles na $5,6 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$, tzn. účinnost 77,8 %. Za následující dva dny se však pokles opět zpomalil a byl naměřen rozdíl pouze $1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ (17,9 %). Po opětovném doplnění na $24,5 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ byl pokles v koncentraci zaznamenán až po 10 dnech a to na hodnotu $6,9 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$, tzn. 71,7% účinnost odstranění.

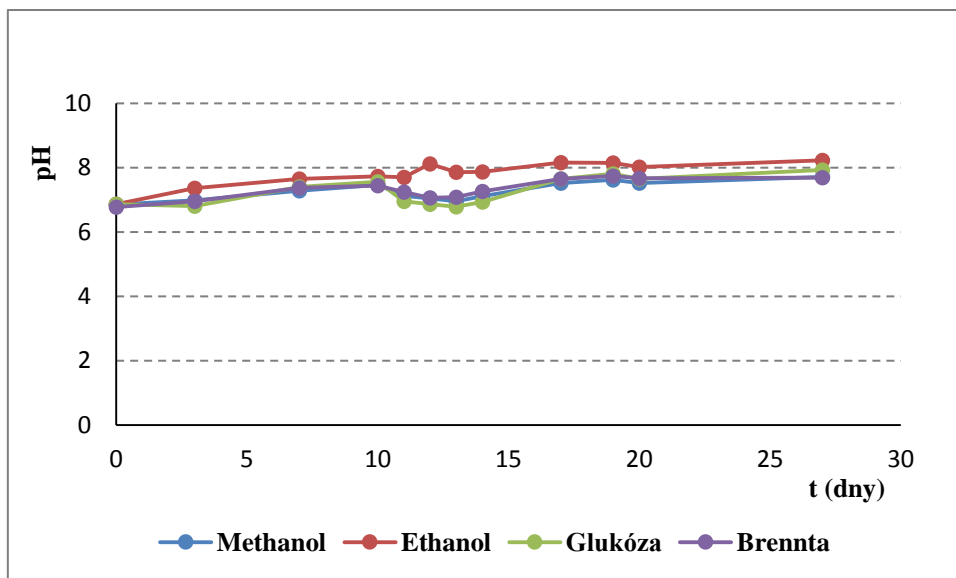
V lahvích AK2.3 a AK2.4 s přidavky glukózy a Brennty probíhalo odstraňování dusičnanů zpočátku téměř stejně. Po prvních třech dnech došlo k poklesu o 26,1 % v případě glukózy a 28,6 % v případě Brennty. Po dalších 4 dnech byl zaznamenán úbytek o 11,8 %, resp. o 9,4 %. Následně byla koncentrace dusičnanů v lahvích doplněna na $33,5 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$, resp. $33,1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ v případě Brennty, která posléze dosahovala lepší účinnosti v odstraňování dusičnanů a na konci experimentu byla v této lahvi naměřena koncentrace $19,5 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$, tzn. 41,1% účinnost. V lahvi s přidavkem glukózy byla sice od navýšení koncentrace zaznamenávána vyšší zbytková koncentrace dusičnanů než v lahvi s přidavkem Brennty, nicméně za posledních 7 dní experimentu došlo k významnému poklesu v koncentraci a konečná naměřená hodnota činila $9,4 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$, tzn. 71,9% účinnost odstranění oproti doplněné koncentraci.

Nejnižší účinnost vykazovala lahev AK2.1 s přidavkem methanolu, nicméně stále se jednalo o srovnatelné hodnoty jako u ostatních lahví. Za prvních 7 dní klesla koncentrace dusičnanu na $16,0 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$, tzn. pokles o 27,9 %. Po navýšení koncentrace na $31,5 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ bylo na konci experimentu naměřeno $22,0 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$, tzn. účinnost odstranění 30,2 %.

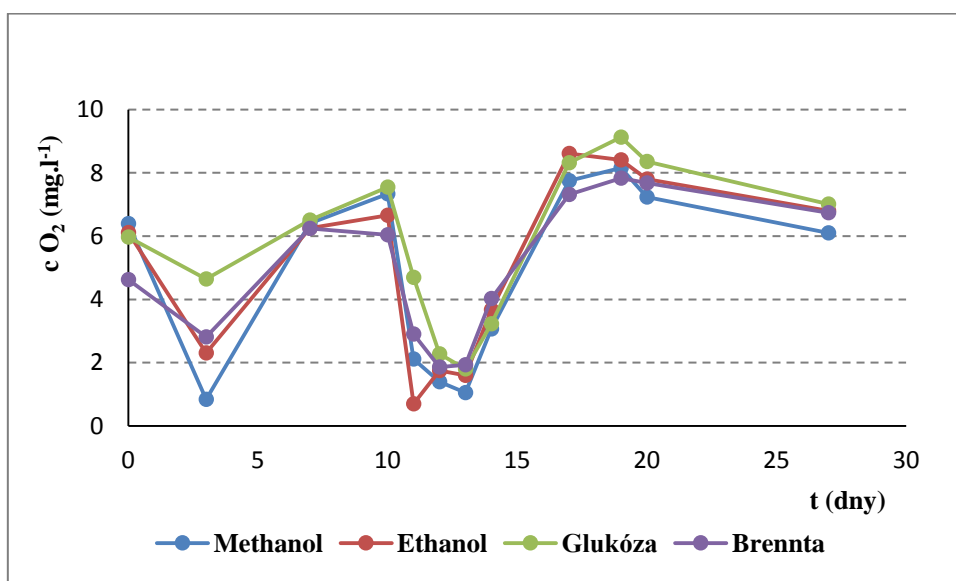
I ostatní parametry denitrifikace vykazovaly srovnatelný průběh ve všech čtyřech lahvích bez ohledu na přidávaný organický substrát (viz Obr. 4.44–4.46). U ORP byl zpočátku zaznamenán pokles, následně však jeho hodnoty opět rostly, vše se ale odehrávalo v aerobní zóně. Hodnoty pH se pohybovaly v rozmezí 6,8 až 8,2. Velké výkyvy byly registrovány u koncentrace rozpuštěného kyslíku, která ale ve své podstatě opět kopírovala průběh hodnot ORP.



Obr. 4.44 Průběh hodnot ORP v lahvích AK2.1–AK2.4 s kalem z fluidního biofiltru a přidavkem různých organických substrátů



Obr. 4.45 Průběh hodnot pH v lahvích AK2.1–AK2.4 s kalem z fluidního biofiltru a přidavkem různých organických substrátů

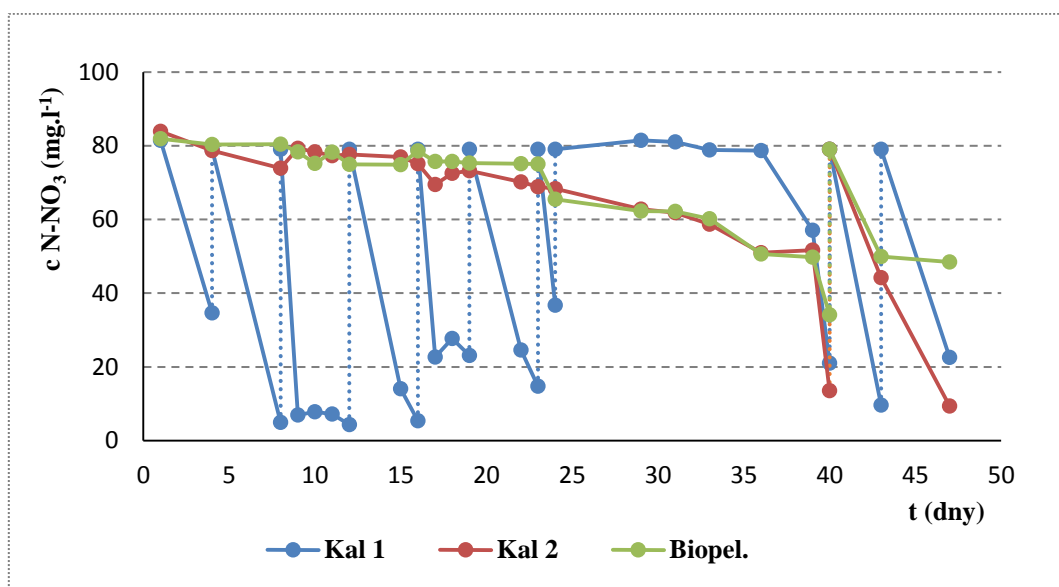


Obr. 4.46 Obsah rozpuštěného kyslíku v lahvích AK2.1–AK2.4 s kalem z fluidního biofiltru a přidavkem různých organických substrátů

4.1.3.2 Vsádkové experimenty v nádržkách a barelech

Průběh odstraňování dusičnanů v rámci série pokusů v nádržkách (viz metodika kap. 3.3.4.2) je uveden na Obr. 4.47. Oproti předchozím experimentům v lahvích se prokázala vysoká účinnost odstranění dusičnanů v případě Kalu 1, již třetí den experimentu dosahovala 56 %. Následně byla koncentrace doplněna na původní výchozí hodnotu 80 mg.l⁻¹ N-NO₃ (přerušovaná čára) a za další čtyři dny již dosahovala účinnost odstranění 91 %. Od 25. dne

došlo k útlumu aktivity bakterií, kdy denitrifikace prakticky neprobíhala a i vizuálně bylo znát, že se poměry v nádržce změnily. Problém byl vyřešen 37. den dvojnásobným přidavkem organického substrátu, po kterém došlo k opětovnému nastartování systému. Tento zvýšený příděl substrátu byl preventivně aplikován i do ostatních nádržek. To mělo příznivý vliv především na Kal 2 a Biopelety, u nichž je průběh odstraňování dusičnanů velmi podobný, až téměř totožný (což je znát i u dalších parametrů denitrifikace). Z počátku byl pokles koncentrace v těchto systémech pozvolný, až po zmiňovaném přidavku dvojnásobného množství substrátu došlo k výraznější změně. Zatímco 36. den pokusu byla dosažena účinnost odstranění N-NO_3 39 % oproti počáteční hodnotě, 40. den již byla účinnost 83 % v případě Kalu 2, resp. 38% účinnost 36. den pokusu a 58% účinnost 40. den pokusu v případě Biopel. Po následném doplnění dusičnanu na původní koncentraci byl systém schopen odstranit N-NO_3 po třech dnech se 47% účinností v případě Kalu 2 a 39% účinností v případě Biopel.



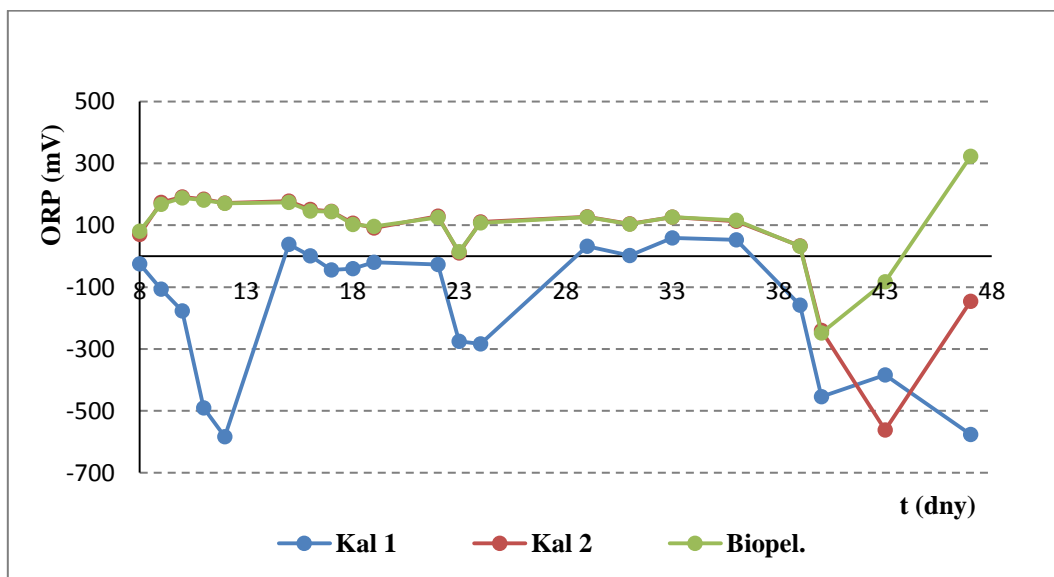
Obr. 4.47 Průběh odstraňování dusičnanů v nádržkách pomocí aktivovaných kalů

Vzhledem k tomu, že při první sérii pokusů nebyl z provozních důvodů na počátku experimentu k dispozici oximetr, ORP ani pH sonda, sledování těchto parametrů začalo až od 8. dne pokusu. Na Obr. 4.48 je znázorněn průběh hodnot ORP v závislosti na čase v rámci experimentů provedených v nádržkách. V případě Kalu 2 a Biopel se hodnoty ORP pohybovaly téměř po celou dobu experimentu v aerobní oblasti od 100–200 mV (s výjimkou 23. dne pokusu, kdy ORP klesl na hodnotu 32 mV). Od 36. dne začal ORP klesat až do anaerobní oblasti, kde dosáhl hodnoty -248 mV v případě Biopel, resp. -453 mV v případě Kalu 2. Následně začaly hodnoty ORP opět stoupat zpět do aerobní, resp. anoxické oblasti.

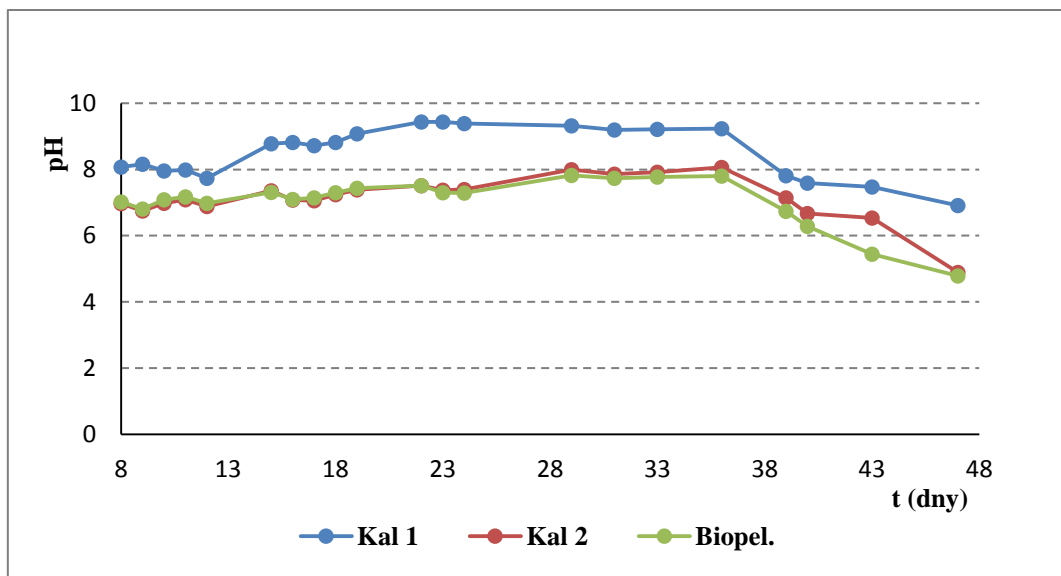
Co se týče Kalu 1, hodnoty ORP se střídavě pohybovaly v anoxické a anaerobní oblasti, kde 12. den experimentu dosáhl ORP extrémní hodnoty -583 mV, k níž se opět přiblížil na konci experimentu. Kal 1 se sice zpočátku pohyboval v aerobní oblasti (zřejmě v důsledku prokysličení barelu při přípravě modelové vody), 8. den experimentu již hodnoty ORP dosahovaly hodnot anoxického prostředí a následně klesly až do anaerobní zóny.

Na Obr. 4.49 je uveden průběh pH, které se v případě Kalu 1 pohybovalo již od počátku experimentu v alkalických hodnotách (v průměru dosahovalo hodnoty 9) a až poslední čtyři měření zaznamenaly pokles do hodnot neutrálních. Naopak tomu bylo v případě Kalu 2 a Biopel, kdy se pH pohybovalo v neutrální oblasti, po té mírně vzrostlo a ke konci experimentu se projevilo stejný klesající trend jako v případě Kalu 1, kdy ale hodnoty pH v těchto nádržkách klesly až do kyselé oblasti.

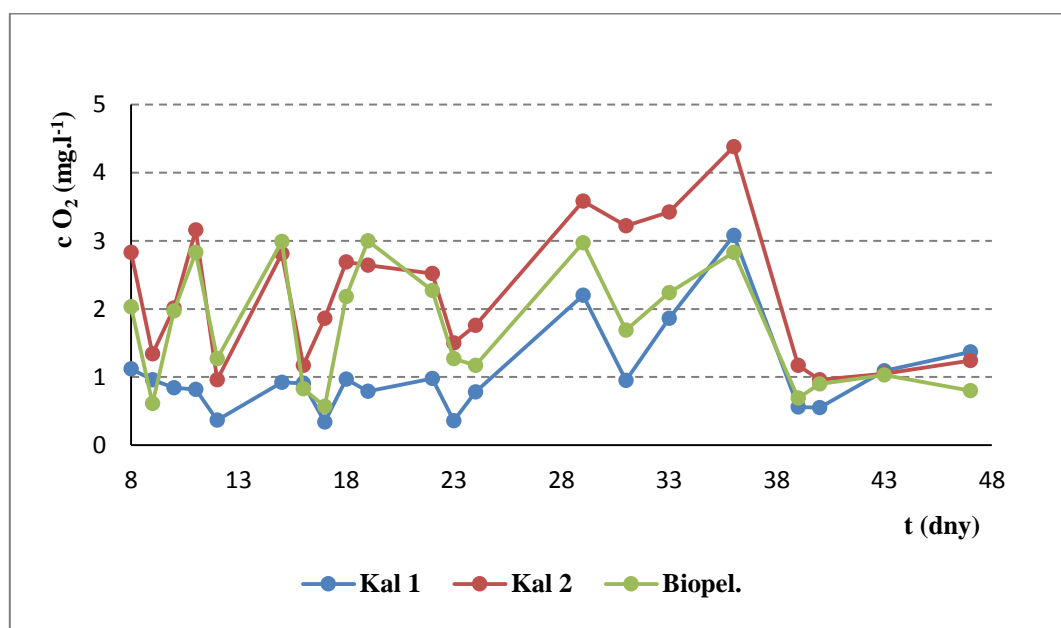
Obsah rozpuštěného kyslíku v systému nádržek (Obr. 4.50) po celou dobu experimentu značně kolísal. Rozmezí koncentračních hodnot se pohybovalo od 1 – $4,4$ mg.l^{-1} u Kalu 2, resp. $0,5$ – 3 mg.l^{-1} u Biopel; ke konci měření se hodnoty zdály být již ustálenější a pohybovaly se kolem hodnoty 1 mg.l^{-1} . Koncentrační výkyvy u Kalu 1 nebyly v porovnání s předchozími dvěma tak markantní, až na období mezi 25. a 37. dnem experimentu, kdy došlo k výraznému zvýšení koncentrace rozpuštěného kyslíku. Toto zvýšení zřejmě souviselo s útlumem aktivity bakterií, kdy se i hodnoty ORP pohybovaly v aerobní oblasti.



Obr. 4.48 Průběh hodnot ORP v nádržkách s aktivovanými kalami



Obr. 4.49 Průběh hodnot pH v nádržkách s aktivovanými kaly

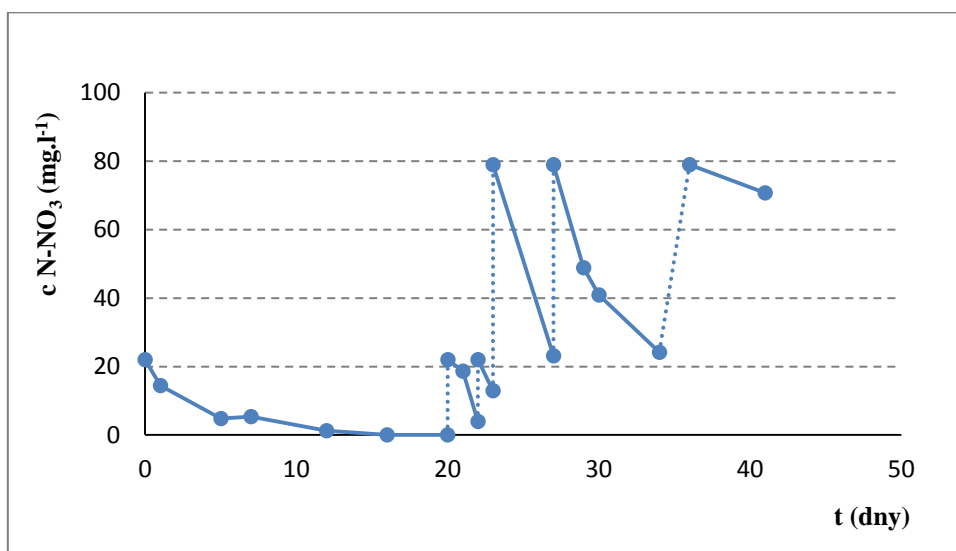


Obr. 4.50 Obsah rozpuštěného kyslíku v nádržkách s aktivovanými kaly

Při opakování experimentů s nádržkami byla zprovozněna nejprve nádržka s Kalem 1. Během prvních 5 dní poklesla koncentrace dusičnanů z původních $22 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ na $4,9 \text{ mg.l}^{-1}$, což činí úbytek o 77,3 % (Obr. 4.51). Po doplnění na výchozí koncentraci dusičnanu byl zaznamenán pokles o 82 % již během dvou následujících dní. Následně byla výchozí koncentrace navýšena na $79 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$. Po čtyřech dnech byl naměřen pokles o 70,7 % a po opětovném doplnění na výchozí koncentraci bylo stejné účinnosti odstranění dusičnanů dosaženo až po sedmi dnech. Hodnoty ORP se během experimentu pohybovaly v anoxické

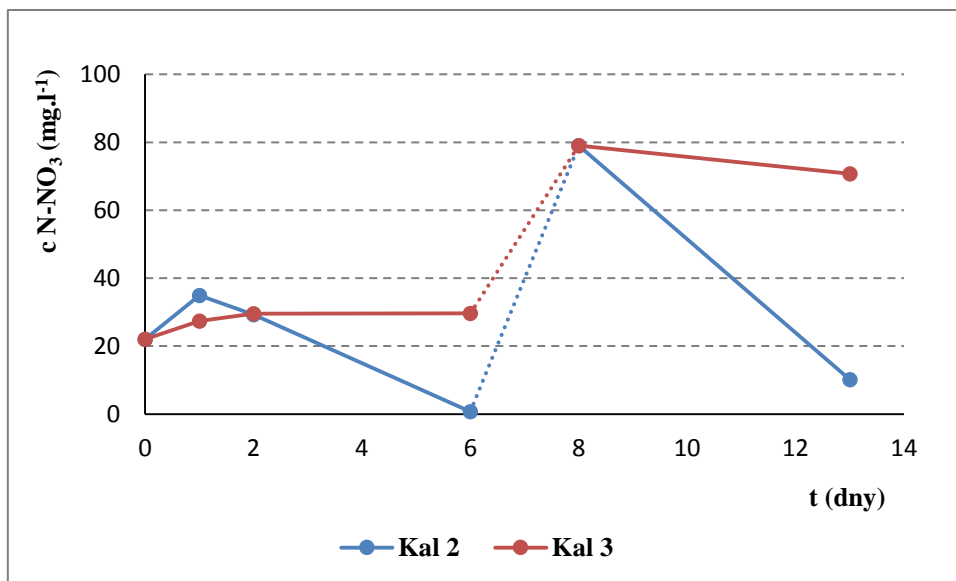
zóně, přičemž v průběhu času dosahovaly záporných hodnot, čemuž odpovídala i koncentrace rozpuštěného kyslíku pod $1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ O}_2$. Na probíhající denitrifikaci poukazovalo také stoupající pH až do alkalické oblasti.

Nádržka s Kalem 1 byla experimentálně sledována celkem 41 dní. V průběhu tohoto sledování byly zprovozněny další dvě nádržky s Kaly 2 a 3 (Obr. 4.52). U nádržky s Kalem 2 byl zaznamenán pokles z původní koncentrace $22 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ na $0,8 \text{ mg.l}^{-1}$, což představuje účinnost 96,6 %. Po navýšení koncentrace na $79 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ byl po pěti následujících dnech naměřen pokles v koncentraci na $10,2 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$, tzn. 87,2% účinnost odstranění. Z provozních důvodů trval experiment pouze 13 dní, nicméně za tuto dobu stačily hodnoty ORP klesnout až na hranici anaerobní zóny. Stejně tak se koncentrace rozpuštěného kyslíku pohybovala již od počátku experimentu kolem hodnoty $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ a pH plynule stoupalo do alkalické oblasti.



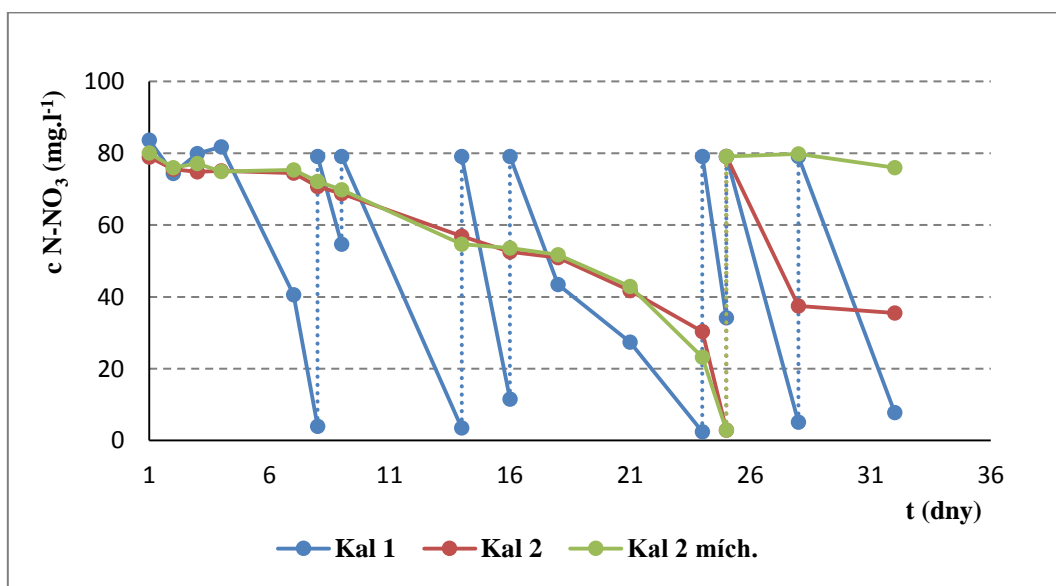
Obr. 4.51 Průběh odstraňování dusičnanů v nádržce s Kalem 1

V případě vaničky obsahující Kal 3 nedošlo během prvních 6 dní experimentu k žádnému poklesu obsahu dusičnanů, naopak byl v koncentraci N-NO₃ naměřen mírný vzestup (Obr. 4.56 - červená křivka). Nicméně i v této nádržce byla 8. den experimentu navýšena koncentrace N-NO₃ na 79 mg.l^{-1} . Při ukončení experimentu byl zaznamenán úbytek $8,3 \text{ mg.l}^{-1}$, což představuje 10,5% účinnost odstranění N-NO₃. I z ostatních parametrů je patrné, že se denitrifikace v této nádržce za vymezenou dobu nestačila rozběhnout. Hodnoty ORP a koncentrace rozpuštěného kyslíku poukázaly na aerobní prostředí a pH na nepřítomnost zvýšené produkce OH⁻ iontů. Konkrétní hodnoty parametrů ORP, pH a rozpuštěného kyslíku pro všechny tři nádržky jsou uvedeny v Tabulce P7.1 v Příloze 7.



Obr. 4.52 Průběh odstraňování dusičnanů v nádržkách s Kalem 2 a 3

Série experimentů provedená v plastových barelech je uvedena na Obr. 4.53. Kal 2 a Kal 2 míchaný měly téměř totožný průběh odstraňování dusičnanů, tj. neprokázal se tedy žádný výrazný účinek míchání. Denitrifikace pomocí Kalu 2 v barelech však byla v porovnání s Kalem 2 v nádržce o poznání rychlejší (již po 25 dnech dosahovalo odstranění N-NO₃ 96 %). Účinnější byl i Kal 1, který za 32 dní experimentu dokázal odstranit celkově 509,0 mg.l⁻¹ N-NO₃, zatímco v předchozím pokusu v nádržkách tento kal odstranil za stejnou dobu 429,4 mg.l⁻¹ N-NO₃.

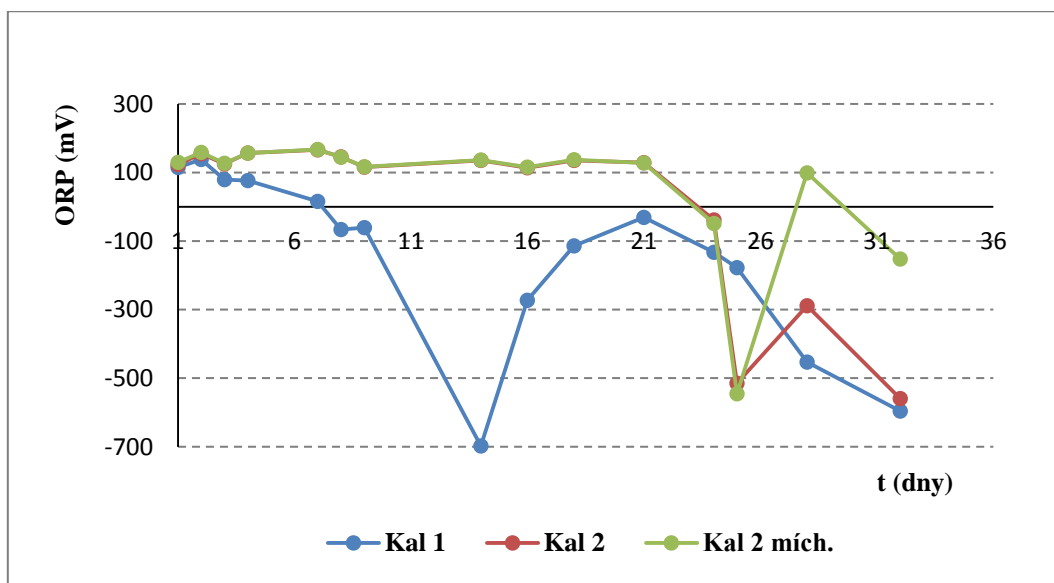


Obr. 4.53 Průběh odstraňování dusičnanů v barelech s aktivovanými kaly

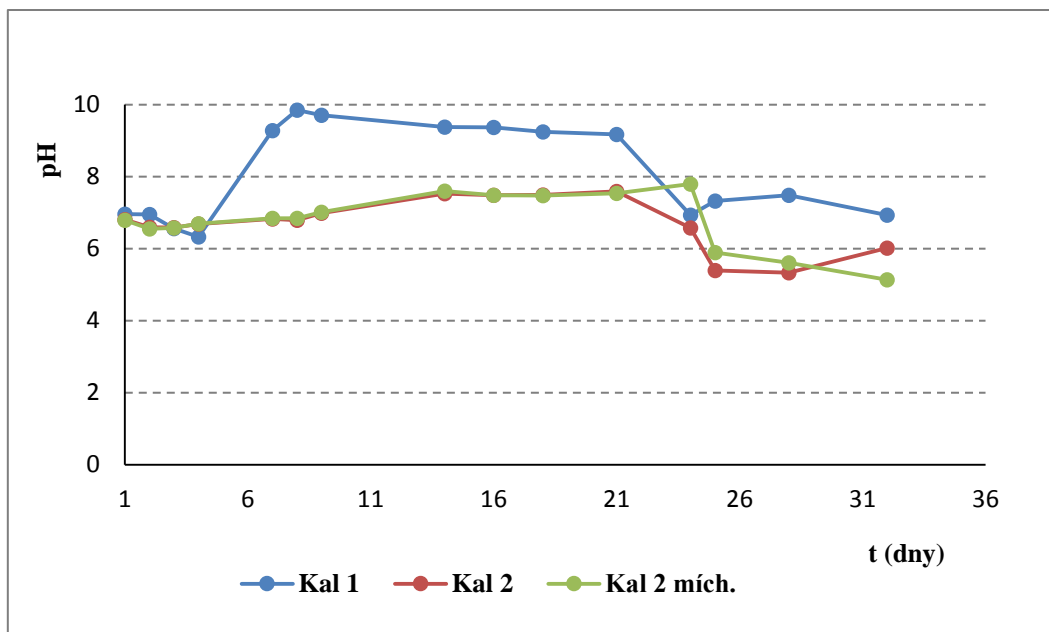
Časový průběh hodnot ORP a ostatních parametrů je znázorněn na Obr. 4.54–4.56. Lze konstatovat, že průběh je podobný jako v případě experimentů v nádržkách. Kal 1 sice zpočátku působil v aerobní oblasti, 8. den experimentu již hodnoty ORP dosahovaly hodnot anoxického prostředí a následně klesly až do anaerobní zóny. U Kalu 2 a Kalu 2 míchaného byl opět pozorován podobný průběh jako u experimentů v nádrže.

Při zhodnocení průběhu hodnot pH je rozdíl patrný u Kalu 1, který na počátku experimentů působil stejně jako Kal 2 i Kal 2 míchaný v oblasti neutrálního pH, následně však začaly hodnoty pH stoupat, až dosáhly pH 10, nicméně se poté pohybovaly kolem hodnoty 9 a ke konci experimentu se vrátily do neutrální oblasti.

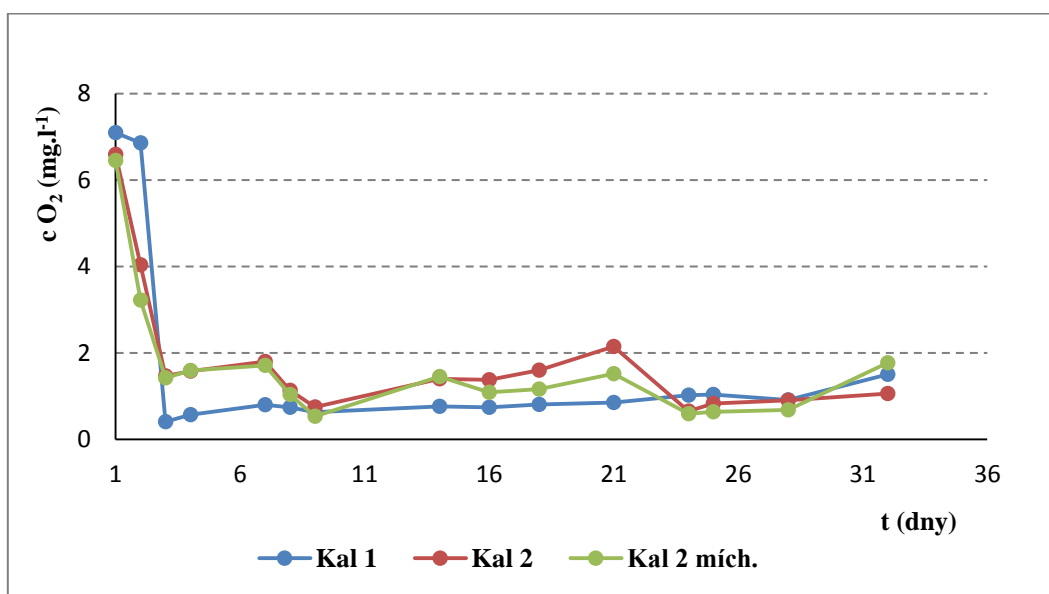
Časový průběh hodnot rozpuštěného kyslíku byl u všech tří barelů daleko vyrovnanější, než u testů vedených v nádržkách. V prvních dvou dnech byly barely značně prokysličený, což byl ještě důsledek přípravy modelové vody. Poté koncentrace rozpuštěného kyslíku klesla, (v případě Kalu 1 až na hodnotu $0,4 \text{ mg.l}^{-1}$) a následně se držela pod hodnotou 1 mg.l^{-1} až do konce experimentu, kdy začala mírně stoupat. U Kalu 2 a Kalu 2 míchaného počáteční koncentrace klesla na hodnotu $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ a poté se pohybovala v rozmezí $\pm 0,9 \text{ mg.l}^{-1}$.



Obr. 4.54 Průběh hodnot ORP v barelech s aktivovanými kaly



Obr. 4.55 Průběh hodnot pH v barelech s aktivovanými kaly



Obr. 4.56 Obsah rozpuštěného kyslíku v barelech s aktivovanými kaly

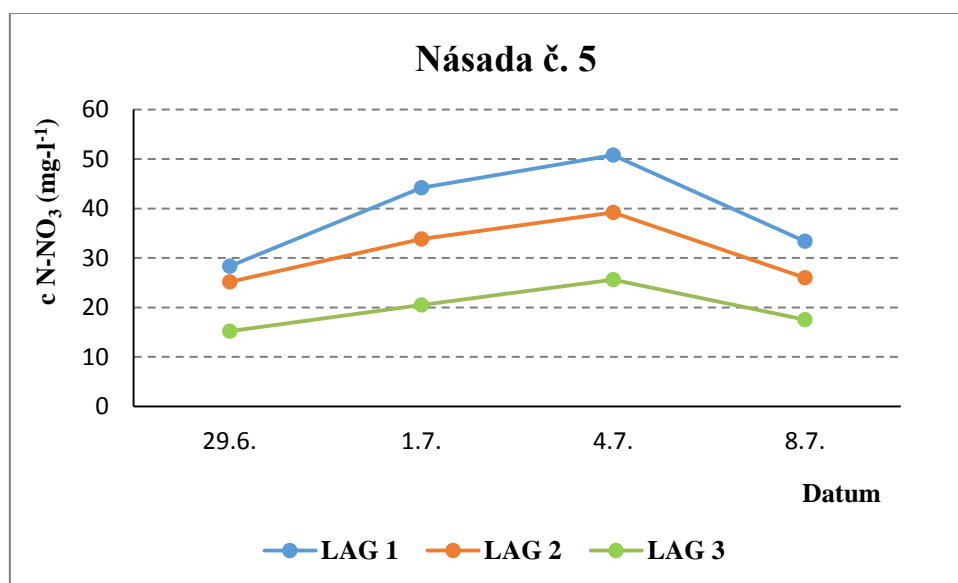
4.2 Výsledky poloprovozních testů

4.2.1 Poloprovozní testy s rybničním sedimentem

V lagunách 1–3 v areálu Pustý proběhlo 17 poloprovozních semikontinuálních pokusů denitrifikace odpadní vody z neutralizační jednotky (viz metodika kap. 3.4.1). Pracovníky s. p. Diamo bylo vždy připraveno 160 m³ roztoku. Od násady č. 6 byla použita již plně voda

z neutralizační jednotky, tedy i s obsahem anorganických solí (hlavně síranů a chloridů). Postupně byla zvyšována zátěž lagun vyšší koncentrací dusičnanů v násadách od 41 mg.l⁻¹ až na koncentraci 107 mg.l⁻¹ N-NO₃, tzn. více, než bylo požadováno (78 mg.l⁻¹ N-NO₃).

Výsledky z poloprovozních pokusů denitrifikace byly vyhodnoceny pro násady č. 4–17 (na Obr. 4.57 vzorový graf s násadou č. 5, grafy pro ostatní násady jsou uvedeny v Příloze 8, Obr. P8.1–P8.14), protože při počátečních třech násadách se vyskytl technický problém v podobě úniku modelové vody z kruhové přípravné nádrže. Byl zjištěn i nedostatečný výškový spád mezi kruhovou nádrží a lagunami.



Obr. 4.57 Časový průběh koncentrace N-NO₃ u násady č. 5, 29.6.2011 dávkována počáteční koncentrace 62,6 mg.l⁻¹ N-NO₃

Z průběhu experimentů vyplývá, že mezi jednotlivými lagunami docházelo k poklesu koncentrace dusičnanů, tj. denitrifikace v systému probíhala. V daném uspořádání byl však vzhledem k požadavkům denitrifikační výkon celkově nízký. Nejvyšší účinnosti odstranění N-NO₃ bylo dosaženo (platí pro lagunu č. 1) u páté násady – 46,6 % a osmé násady – 34,0 %. U násad č. 6, 7, 9, 10 a 13 bylo dosaženo účinnosti mezi 21 až 28 %, u násad č. 4, 11, 12 a 16 účinnosti 15 až 20 %. U násad č. 14 a 15 došlo k poklesu o 3,0 a 4,6 %, tedy lze zkonstatovat, že se koncentrace dusičnanů v první laguně neměnila a při násadě č. 17 se koncentrace oproti původní dokonce zvýšila. U těchto násad se však teplota (v ranních hodinách) pohybovala konstantně pod 10 °C a na účinnost neměla vliv ani vyšší dávka Brennty a fosforu.

S ohledem na výsledky pokusů lze konstatovat, že z hlediska dávkování surovin je dostatečné množství Brennty pro jednu násadu 2–5 kg. Vyšší množství by již negativně ovlivňovalo

CHSK čištěné odpadní vody. U násad 4 a 6 nedošlo v průběhu času prakticky k žádnému poklesu CHSK oproti výchozí koncentraci. Nejvíce Brennty bylo spotřebováno u násady č. 16, kdy CHSK pokleslo o 55,2 %, u ostatních násad se odstranění průměrně pohybovala okolo 26 %. U žádné násady CHSK na výtoku nekleslo pod požadovaných 20 mg.l⁻¹.

Obsah fosforu postačí v koncentraci 0,15–0,2 mg.l⁻¹ (vyšší koncentrace je nadbytečná). Vyšší množství by také mohlo negativně ovlivnit výtok do recipientu (Ploučnice), i když zatím nebyla jeho koncentrace pro s. p. Diamo předepsána.

Postupné zvyšování koncentrace dusičnanů v násadách pravděpodobně vedlo i přes probíhající denitrifikaci k pozvolnému nárůstu obsahu dusičnanového iontu v lagunách v průběhu roku. Z toho lze usuzovat, že systém lagun byl zatěžován více, než byla jeho kapacitní schopnost, tj. než stačily laguny 1–3 odstranit. Požadované výstupní koncentrace 22 mg.l⁻¹ N-NO₃ se podařilo dosáhnout u násad č. 4 a 5. V ostatních případech se na výstupu z třetí laguny koncentrace pohybovala v rozsahu od 24 do 74 mg.l⁻¹ N-NO₃. Účinnost procesu denitrifikace, posuzovaná porovnáním koncentrace dusičnanového dusíku v násadě k jeho koncentraci ve třetí laguně na konci pokusu, se pohybovala v širokém rozmezí od 72,0 % (násada č. 5) do 3,7 % (násada č. 17) s průměrem 41 %. Zde je vhodné zdůraznit, že většina výzkumů (stejně jako v předkládané práci) založena na měření frakcí dusíku (organického, amoniakálního, dusitanů a dusičnanů) ve vzorcích vody na přítoku a výtoku. To však vede k obtížnému zjištění malých změn kvality vody, obzvláště u souběžných biologických procesů probíhajících v přírodních nádržích. Doporučovanou metodou podle literatury [100] je sledování osudu sloučenin dusíku založené na stabilním izotopu ¹⁵N, které šířeji obsáhne chování ve vodním ekosystému a v čistících jednotkách.

V září roku 2011 byl stanoven mikroskopický obraz biocenózy lagun. V nádržích převažovaly zelené řasy rodu *Scenedesmus*. Zjištěné přítomné bakterie především ze skupiny spirilla a spirochéty nejsou sice typickými indikátory klasické nitrifikace či denitrifikace, nicméně celkově lze říci, že přítomná biocenóza sukcesivně působí na procesy samočištění. Pro intenzifikaci procesu denitrifikace, s ohledem na zjištěné ukazatele mikrobiologického života v lagunách, by bylo vhodné zvýšit množství bahna na dně nádrží na výšku v rozmezí 5–10 cm. Dále by bylo potřeba zajistit mírnou cirkulaci vody v lagunách, tj. např. cirkulačním čerpadlem, nebo pomaloběžným míchadlem (problémem však může být jejich zabezpečení v areálu Pustý proti krádeži). Společně by to však přispělo k rozvoji bakteriálního života ve všech třech lagunách. Lze očekávat, že zvýšením vrstvy bahna a zařazením cirkulace by došlo i k žádoucímu poklesu hodnot ORP v systému s pozitivním dopadem na dosažení

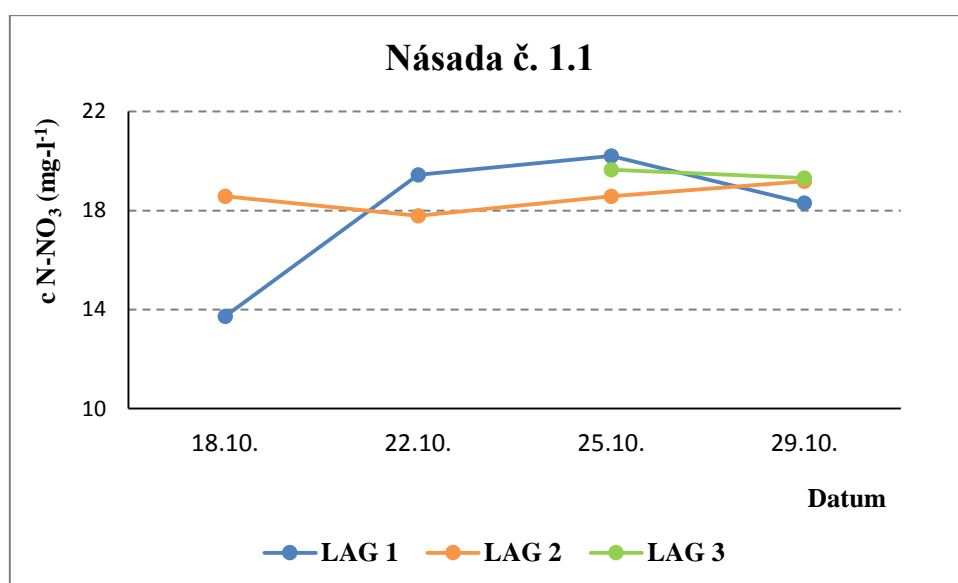
potřebného anoxického režimu při denitrifikaci. Takto se hodnoty ORP pohybovaly v čistě aerobní oblasti, čemuž odpovídala i vysoká koncentrace rozpuštěného kyslíku. Hodnota pH se v lagunách pohybovala nejčastěji mezi hodnotami 8–10. Okysličení lagun a zvýšené pH lze připsat i projevům přítomných zelených řas. Teplota se v lagunách pohybovala na jaře průměrně mezi 14–22 °C, v letních měsících 18–23 °C a na podzim 6–18 °C (měřeno vždy v 7 hodin ráno).

Z hlediska hydrodynamického bylo zjištěno, že do lagun 1–3 natékala připravená modelová voda rychlostí cca 0,95–1,0 m³.h⁻¹. Při objemu lagun 480 m³ to odpovídalo zdržení vody v lagunách průměrně 20–21 dnů. Tyto údaje korespondují s potřebou 15–16 velkých lagun s objemem 5883 m³ při zachování stejné rychlosti průtoku (doby zdržení) v lagunách pro zpracování provozního množství odpadní vody. Tyto laguny však nejsou k dispozici. Navíc je tato úvaha platná pouze za předpokladu efektivně probíhající denitrifikace, které prozatím nebylo stabilně dosaženo. Je tedy nutné výrazně intenzifikovat proces denitrifikace a nebo vzájemně kombinovat několik denitrifikačních procesů.

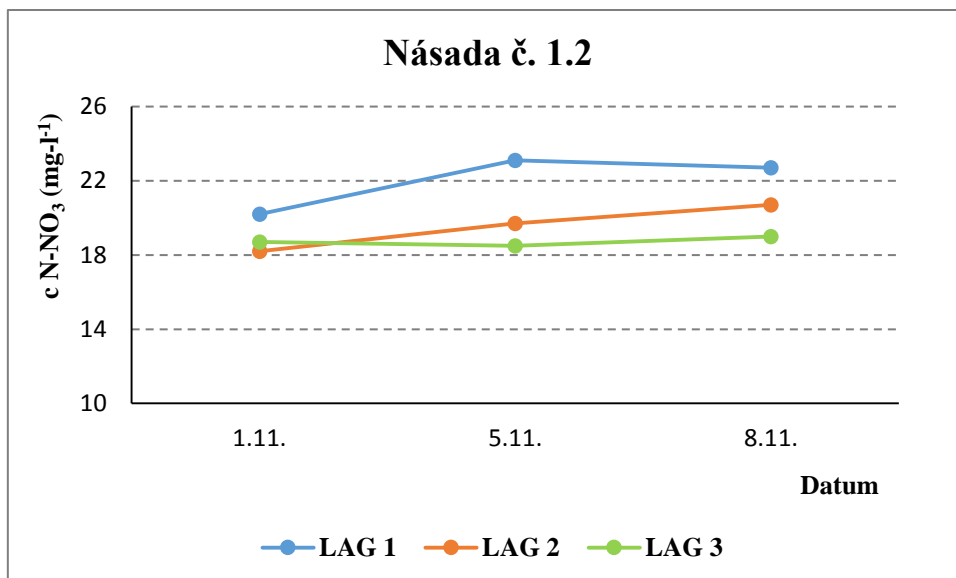
4.2.2 Poloprovozní testy s aktivovaným kalem

Z průběhu tří provedených experimentů s násadami 1.1–1.3 (viz metodika kap. 3.4.2) není průkazné, že by v systému lagun probíhala či neprobíhala denitrifikace, tj. že by docházelo k poklesu koncentrace dusičnanového dusíku v systému (Obr. 4.58–4.60), a to i přesto, že zatěžování nového druhu kalu proběhlo s nižší koncentrací dusičnanů a u násad 1.1 a 1.2 i při nižším nátoku. Na uvedené chování mělo vliv několik proměnných. Jednak se jednalo o náběh nového druhu kalu v systému lagun, kdy docházelo k tvorbě nového kalu. Vzhledem k pouze třem násadám se systém lagun nestačil náležitě adaptovat a ustálit. S tím souvisí i výrazný pokles obsahu fosforu v lagunách, který (i když byl zdánlivě dostatečně dávkován do modelové vody) stále v lagunách výrazně klesal, protože se na dně ukládal do vrstvy nového kalu. K výraznému poklesu obsahu fosforu docházelo v první laguně v průběhu měsíce září a října, kdy jeho nedostatek ovlivnil i množství narostlého kalu v laguně. Nízký byl i obsah fosforu v násadě 1.1. Dále zde byl velmi výrazný vliv nízké teploty v lagunách. Působením souběhu několika činitelů (dovolené, odstávka) došlo k pozdnímu najetí dávkování modelové vody do lagun a to až ve druhé polovině října, kdy teplota v lagunách již klesala pod 12 °C. V roce 2011 byl zaznamenán sice poměrně uspokojivý denitrifikační výkon i při teplotách těsně okolo 10 °C, jednalo se však o již zaběhlý systém rybníčního

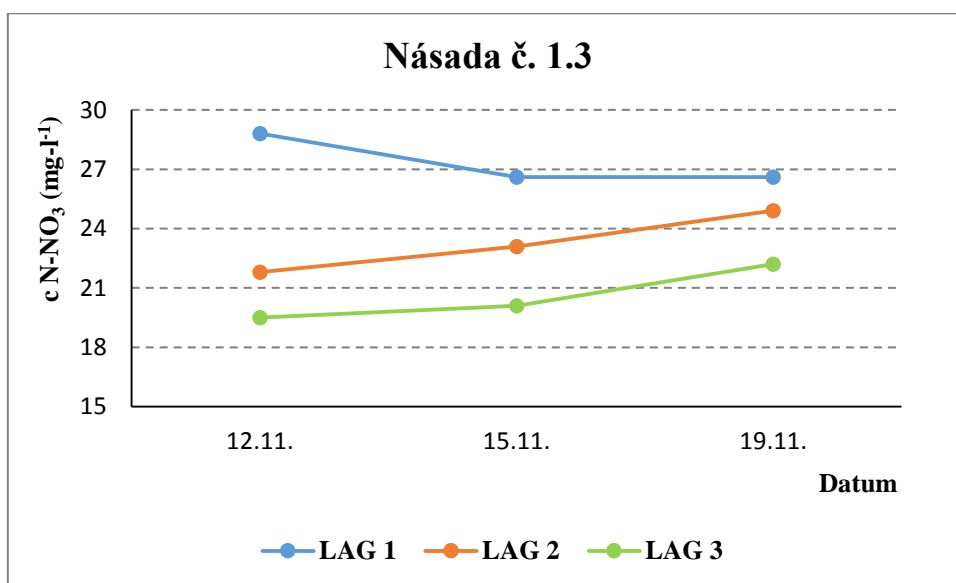
sedimentu. Celkově byl v daném uspořádání, vzhledem k požadavkům, denitrifikační výkon nízký. U násady 1.1 byla účinnost odstranění $N-NO_3$ vztažená na výchozí koncentraci 17,5 % v první laguně a 13,0 % ve třetí laguně. Při násadě 1.2 byla účinnost pouhých 0,9 % v první laguně a 17,0 % na výtoku. A konečně u násady 1.3 byla zjištěna účinnost 8,0 % pro první lagunou a 23,2 % pro třetí lagunou. Hodnoty ORP se v systému pohybovaly nad hranicí anoxické zóny, pH okolo hodnoty 9, obsah rozpuštěného kyslíku poukazoval na silně prokysličené prostředí. Teplota v lagunách se v průběhu experimentu pohybovala mezi 12,1–5,2 °C. CHSK se v lagunách po dobu experimentu prakticky neměnilo a hodnoty se pohybovaly okolo výchozí koncentrace.



Obr. 4.58 Časový průběh koncentrace $N-NO_3$ u násady č. 1.1 (pozn. laguna 3 nebyla zpočátku vzorkována), 19.10.2012 dávkována počáteční koncentrace 22,2 mg.l⁻¹ $N-NO_3$



Obr. 4.59 Časový průběh koncentrace $N-NO_3$ u násady č. 1.2, 30.10.2012 dávkována počáteční koncentrace $22,9 \text{ mg.l}^{-1} N-NO_3$



Obr. 4.60 Časový průběh koncentrace $N-NO_3$ u násady č. 1.3, 9.11.2012 dávkována počáteční koncentrace $28,9 \text{ mg.l}^{-1} N-NO_3$

V následujícím roce 2013 byl v systému lagun testován kontinuální provoz. Již od počátku spuštění režimu bylo dosahováno příznivých výsledků. Během srpna poklesl obsah dusičnanového dusíku až na koncentraci $23,7 \text{ mg.l}^{-1}$ v 1. laguně, $23,3 \text{ mg.l}^{-1}$ ve druhé a $28,0 \text{ mg.l}^{-1}$ ve třetí laguně. Denitrifikace probíhala při průměrné teplotě $20 \text{ }^\circ\text{C}$, koncentraci fosforu v intervalu $0,4\text{--}2 \text{ mg.l}^{-1}$ a CHSK cca 50 mg.l^{-1} . V Tabulce 4.6 jsou uvedeny hodnoty $N-NO_3$ pro konkrétní srpnové dny naměřené v 1. laguně společně s vypočítanou účinností

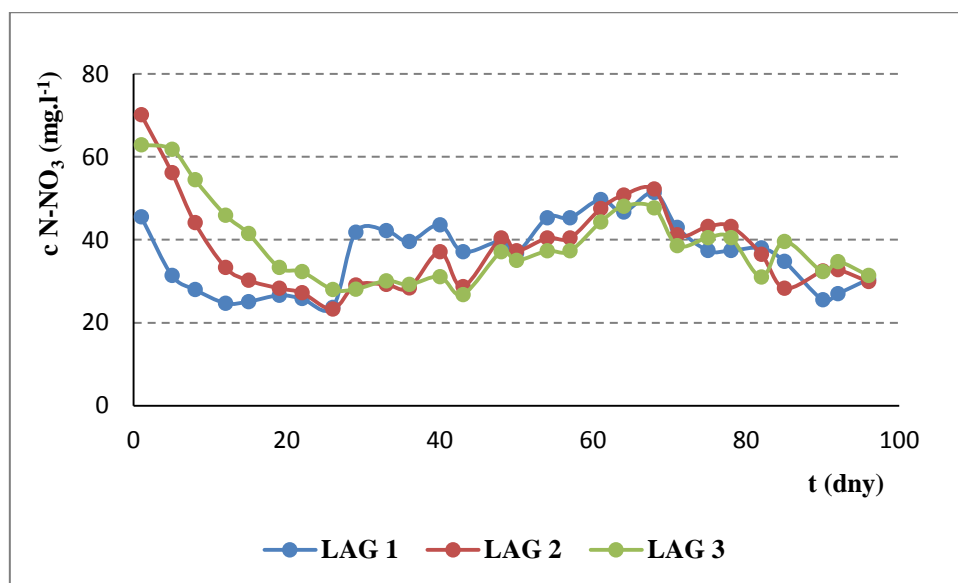
odstranění N-NO₃ vztaženou na počáteční koncentraci 79 mg.l⁻¹ a požadovanou cílovou koncentraci 22 mg.l⁻¹ a účinnost absolutní vztaženou na konečnou nulovou koncentraci N-NO₃.

Tabulka 4.5 Koncentrace N-NO₃ v 1. laguně během srpna 2013

Datum	Koncentrace N-NO ₃ (mg.l ⁻¹)	Účinnost cílová (%)	Účinnost absolutní (%)
1.8.2013	45,5	58,8	42,4
5.8.	31,4	83,5	60,3
8.8.	28,0	89,5	64,5
12.8.	24,7	95,3	68,7
15.8.	25,1	94,6	68,2
19.8.	26,6	91,9	66,3
22.8.	25,8	93,3	67,3
26.8.	23,7	97,0	70,0

V této době již v laguně č. 2 ani v laguně č. 3 nedocházelo k významnému poklesu obsahu dusíku. Lze tedy říci, že nátok 1 m³.h⁻¹ odpovídá kapacitě denitrifikace v jedné laguně. Doba zdržení je tím pro lagunu č. 1 s objemem 160 m³ dána poměrem 160 m³ /24 m³ /den = 6,67 dne. Na konci srpna však došlo k havárii dopravního čerpadla vody z neutralizační jednotky a tím k výpadku dodávky vody do laguny. Odstávka trvala 7 dní a během tohoto období se zhoršila úroveň denitrifikace na úroveň cca 40 mg.l⁻¹ N-NO₃ tj. pokles cílové účinnosti na 68 %, resp. absolutní účinnosti na 49 %. Pro podpoření obnovy denitrifikace byla do první laguny napuštěna nová dávka aktivovaného kal z ČOV Diamo, přesto se již nepodařilo proces denitrifikace dostatečně najet a výstupní hodnota obsahu dusičnanového dusíku se stále držela okolo úrovně 40 mg.l⁻¹ (v říjnu stoupla až na hodnotu kolem 50 mg.l⁻¹). Nepomohlo ani snížení průtoku vody z neutralizační jednotky do první laguny na 0,5 m³.h⁻¹ a to včetně poloviční dávky surovin (snížena koncentrace násady N-NO₃ na polovinu). Za příčinu, spolu s poklesem teploty během října na průměrných 10 °C, bylo považováno přílišné rozmnožení zelených řas v lagunách, které při svém růstu produkují kyslík a tím brání vytvoření dostatečně nízké koncentrace kyslíku vhodné pro denitrifikaci. Vývoj koncentrace N-NO₃ ve všech třech lagunách v průběhu celé doby testování (od 1.8. – 4.11.2013, tj. 96 dní) je znázorněno na Obr. 4.61. Ačkoli se nejlepších výsledků v odstraňování N-NO₃ bylo dosaženo hned zpočátku testování v průběhu srpna, hodnoty ORP se v této době pohybovaly

v aerobní oblasti cca 160 mV a koncentrace rozpuštěného kyslíku v desítkách mg.l^{-1} O_2 (až $39,90 \text{ mg.l}^{-1}$). Tyto parametry následně během října postupně klesaly na 47,8–33,2 mV u ORP a koncentraci rozpuštěného kyslíku 10 mg.l^{-1} . Hodnoty pH se v průběhu testování pohybovaly v neutrální až mírně alkalické oblasti (7,3–9,2). Negativním faktorem zůstává trvale vliv teploty, na kterou je denitrifikační proces velmi citlivý. Vhodným opatřením k snížení tepelných ztrát v lagunách by bylo jejich zakrytí stanovou plachtou položenou na konstrukci sedlového tvaru nízko nad hladinou. Tím by se i lépe využila teplota natékající vody z neutralizační jednotky, která byla 11–23 °C. Za úvahu stojí umístění aktivovaného kalu i do druhé laguny, kde by tak podpořením mikroflóry mohlo docházet k dalšímu odstranění organického substrátu, jehož zbytkové koncentrace se nepodařilo snížit na požadovanou výstupní hodnotu CHSK 20 mg.l^{-1} . Při kontinuálním chodu čistícího procesu je žádoucí, aby v denitrifikační nádrži (1. laguně) zůstával obsah organického substrátu na určité hladině a nebyl tak limitujícím faktorem pro proces v případě svého poklesu [21, 29]. S poklesem by se však mohlo počítat ve druhé laguně a třetí laguna by sloužila jako čistě dosazovací.



Obr. 4.61 Průběh koncentrace N-NO_3 v systému tří lagun v období 1.8. – 4.11.2013

Vzhledem k tomu, že chod celého systému lagun byl primárně závislý na obsahu dusičnanů natékajících v odpadní vodě z neutralizační jednotky, byla tomuto v roce 2013 věnována zvýšená pozornost. Odpadní voda z neutralizační jednotky byla pravidelně analyzována podnikovou laboratoří s. p. Diamo – pro analýzu N-NO_3 byl každý den odebrán jednorázový bodový vzorek a jednou týdně proveden odběr 24 hodinového slévaného vzorku (směsný 24 hodinový vzorek získaný sléváním 12 průtočně závislých dílčích vzorků odebíraných po

2 hodinách). Hodnota CHSK byla měřena 1x měsíčně. K dispozici byly hodnoty v období 1. 5. – 14. 11. 2013 tj. celkem za 198 dnů. Za toto období byl obsah dusičnanového dusíku průměrně $13,4 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NO}_3$ v bodových vzorcích, v 24 hodinových slévaných vzorcích byl průměr rovněž $13,4 \text{ mg.l}^{-1}$. Limit 22 mg.l^{-1} dusičnanového dusíku byl za sledované období překročen celkem desetkrát u bodových vzorků a dvakrát u slévaných vzorků. Maximální překročení bylo $26,9 \text{ mg.l}^{-1}$ u bodových vzorků a $23,5 \text{ mg.l}^{-1}$ u slévaných vzorků. Všechna překročení se vyskytla v období od 6. 6. do 23. 6. 2013 tj. ve výrazně deštivém období června 2013. Hodnota CHSK stanovovaná ve stejném období 198 dnů byla vždy pod mezí stanovitelnosti 10 mg.l^{-1} . Z těchto hodnot však vybočují zhruba o řád vyšší hodnoty CHSK v natékající vodě během pokusů v lagunách a i měření CHSK dne 20. 6. 2013, kdy mělo složení nátoků z neutralizační jednotky hodnotu CHSK 58 mg.l^{-1} . Rozdíl mohl být ovlivněn jinou metodikou měření CHSK v těchto dvou proudech.

Na složení odpadní vody z neutralizační jednotky je následně závislé množství dávkovaných činidel do procesu, tj. množství fosforu a organického substrátu. Vzhledem k tomu, že je čištěná voda v současném období po průchodu technologií neutralizace ve velmi dobrém stavu (týká se znečištění dusíkem i CHSK), nabízí se řešení v podobě kolony sírového denitrifikátoru či selektivních dusičnanových iontoměničů pro odstranění špičkových nadlimitních koncentrací N-NO_3 . Jednalo by se sice o investičně náročnější řešení než v případě provozu biologické čistírny, nicméně nyní dochází při čištění odpadní vody s využitím denitrifikačního stupně paradoxně k navýšení sledovaných parametrů vlivem přidavku nutrientů nutných pro chod aktivačního procesu. Případně by vody s nadlimitními koncentracemi N-NO_3 mohly být do velkých lagun vypouštěny a zde čištěny nikoli aktivně, ale přirozeným čištěním bez podpory jakýchkoliv přidavných surovin. Nemohlo by se však jednat o průtočný systém, jelikož doba zdržení vody by se mohla prodloužit i na několik týdnů. Kapacita lagun by však byla i tak dostačující, jelikož překročení nadlimitních koncentrací nastává jen v ojedinělých případech.

5 ZÁVĚR

Předkládaná práce měla za cíl najít možnosti odstranění dusičnanů z průmyslových odpadních vod s nízkou organickou zátěží pomocí přirozených přírodních způsobů. Na základě spolupráce se státním podnikem Diamo Stráž pod Ralskem byly prováděny experimenty zaměřené na odstraňování dusičnanů z modelových odpadních vod s použitím rybničního sedimentu. Byl zjišťován vliv množství sedimentu, obsahu organického substrátu a fosforu, teploty, přístupu vzduchu a světla na průběh denitrifikace. Současně byly testovány i další možnosti denitrifikace pomocí biofiltru a sírového denitrifikátoru. Pro porovnání byly provedeny také experimenty s aktivovaným kalem, jakožto osvědčeným způsobem čištění odpadních vod. Experimenty byly realizovány jak v diskontinuálním, tak v kontinuálním provedení, tzn. vsádkově především v lahvích a v průtočném režimu v kolonách či nádržích. Z provedených experimentů vyplývají následující skutečnosti. Již v rámci počátečních experimentů nebyla prokázána sorpce dusičnanů v rybničním sedimentu. Dále bylo ověřeno, že samotný rybniční sediment, resp. bakterie v něm obsažené, nejsou schopny odstraňovat dusičnany bez přítomnosti dalších biogenních prvků, tj. organického uhlíku a fosforu. Pro organický uhlík z výsledků jasně vyplývá, že právě jeho přítomnost je klíčová pro denitrifikaci pomocí rybničního sedimentu. Provedenými experimenty nebyl prokázán významný vliv množství rybničního sedimentu na průběh denitrifikace, stejně tak vliv přístupu vzduchu a světla se za daných experimentálních podmínek ukázal jako nepodstatný. Další experimenty byly zaměřeny na doporučené poměry živin převzatých z literatury a testování organických substrátů. Při poměru nutrientů CHSK : N : P = 40 : 10 : 1 bylo možné odstranit dusičnany s koncentrací 79,1 mg.l⁻¹ N-NO₃ z modelové odpadní vody s průměrnou účinností 50 %, při poměru 80 : 10 : 1 bylo za stejných podmínek odstraněno průměrně 90 % dusičnanů. Nicméně vyšší dávkování substrátu je spojeno s vyššími náklady a nutností v dalším technologickém kroku odstranit nespotřebovaný substrát, aby nebyly překročeny limity pro vypouštění do recipientu. Na základě našich výsledků jsou hodnoty spotřeby ethanolu i Brennty obdobné bez ohledu na stanovenou výchozí koncentraci CHSK. Při laboratorní teplotě se průměrné odstranění CHSK pohybovalo na 58,4 % pro Brenntu a 57,4 % pro ethanol. Nižší spotřeba byla naměřena u lahví umístěných v chladu. V případě Brennty byla průměrná spotřeba 43,6 % a v případě ethanolu se jednalo o spotřeby 40,9 % a 30,0 %.

Výsledky rovněž potvrdily vliv teploty na průběh denitrifikace. Při teplotách 5–9 °C klesla účinnost odstranění dusičnanů u obou testovaných poměrů nutrientů v průměru na polovinu

oproti laboratorní teplotě. Brennta se ukázala v porovnání s ethanolem za těchto podmínek jako efektivnější zdroj uhlíku. V chladných podmínkách dosáhla účinnosti 27,2 % v případě poměru nutrientů CHSK : N : P = 40 : 10 : 1 a 62,2 % při poměru CHSK : N : P = 80 : 10 : 1. Ethanol oproti tomu dosáhl 18,2 % při nižším poměru nutrientů a 32,1 % při vyšším poměru. Z hlediska tvorby meziproductů v průběhu denitrifikace, tj. dusitanů, se poměr nutrientů CHSK : N = 4 : 1 s výchozí koncentrací dusičnanů 79,1 mg.l⁻¹ N-NO₃ opět nejevil jako optimální. V případě ethanolu i Brennty byly naměřeny vysoké koncentrace dusitanů a to až v desítkách mg.l⁻¹ N-NO₂. Pro efektivnější průběh denitrifikace by bylo proto vhodné poměr pro tuto konkrétní koncentraci 79,1 mg.l⁻¹ N-NO₃ o něco navýšit ve prospěch CHSK. Při dalším experimentu však byl za stejných podmínek pozorován výskyt dusitanů pouze při použití organického substrátu ethanolu. V případě Brennty k významnému hromadění dusitanů nedocházelo téměř vůbec. Pro vyšší výchozí koncentrace dusičnanů 160, 240 a 320 mg.l⁻¹ N-NO₃ byl poměr CHSK : N = 4 : 1 již dostatečný a tvorba dusitanů byla zaznamenána především v prvních dnech experimentu. Následně došlo k jejich poklesu do řádově desetinových až setinových hodnot.

Při experimentech s biofiltrem byla potvrzena skutečnost, že se rychlost denitrifikace zvyšuje s postupnou adaptací bakterií na dané prostředí. Přítomné bakterie byly citlivé na přítomnost rozpuštěného kyslíku a bylo nutné jim zajistit v tomto směru vhodné podmínky, aby aktivovaly svůj enzymatický aparát a využívaly kyslík zabudovaný v molekule dusičnanů. Při opakování experimentu se reakční doba zkrátila oproti prvnímu testování na polovinu, tzn. bylo dosaženo účinnosti 81,8 % v odstranění dusičnanů během 42 dnů. Z výsledků experimentů v lahvích vyplývá, že biopelety nemá význam používat v diskontinuálním uspořádání, neboť k účinnému odbourávání dusičnanů potřebují (na rozdíl od rybnického sedimentu) intenzivní kontakt s čištěnou vodou.

Při experimentech se sírovým denitrifikátorem došlo v průběhu času (stejně jako v případě kolony s biofiltrem) k adaptaci bakterií a tedy zvýšení rychlosti denitrifikace. Zajímavé výsledky byly dosaženy při experimentech se sírou v lahvích s koncentrační řadou dusičnanu (10–300 mg.l⁻¹ NO₃⁻). V podmínkách nastavených v tomto experimentu, kdy do jednolitrových lahví s roztokem dusičnanu bylo přidáno 30 g surové síry a 10 ml roztoku ze sírového denitrifikátoru (naočkování bakteriemi), se jevila jako vhodná počáteční koncentrace dusičnanu 100 mg.l⁻¹ NO₃⁻ (22,6 mg.l⁻¹ N-NO₃). Účinnost odstranění dusičnanů v této lahvi dosahovala 97,3 %. Při snaze čistit modelovou odpadní vodu s vyšším obsahem

dusičnanů, dosahovalo však odstranění NO_3^- podstatně horších výsledků. U lahví s nižší počáteční koncentrací 50 a 10 mg.l^{-1} NO_3^- účinnost odstranění dusičnanů opět klesala.

Laboratorní experimenty s aktivovanými kaly potvrdily spolehlivost tohoto procesu při odstraňování dusičnanů. Při vsádkových pokusech v lahvích byl aktivovaný kal při poměru nutrientů CHSK : N : P = 80 : 7 : 1 (substrát Brennta) schopen za 25 dní odstranit 244,5 mg.l^{-1} N- NO_3 za laboratorní teploty a 52 mg.l^{-1} N- NO_3 za chladu. Další typ aktivovaného kalu dosahoval odstranění 447 mg.l^{-1} N- NO_3 za laboratorní teploty a 134 mg.l^{-1} N- NO_3 za chladu. V porovnání s výsledky dosahovanými rybničním sedimentem bylo za totožných podmínek a s nižším poměrem nutrientů CHSK : N : P = 40 : 10 : 1 dosahováno podobné účinnosti odstranění dusičnanů jako u druhého typu aktivovaného kalu, konkrétně 470 mg.l^{-1} N- NO_3 za laboratorní teploty a 262 mg.l^{-1} N- NO_3 za chladu. Při vyšším poměru nutrientů CHSK : N : P = 80 : 10 : 1 bylo pomocí rybničního sedimentu dosaženo dokonce dvojnásobné účinnosti a to 837 mg.l^{-1} N- NO_3 za laboratorní teploty a 601 mg.l^{-1} N- NO_3 za chladu.

S rybničním sedimentem byly provedeny i poloprovozní zkoušky ve s. p. Diamo. K experimentům byly využity tři průtočné laguny o celkovém objemu 480 m^3 , v nichž bylo přítomno 2–3 cm rybničního sedimentu. Bylo připraveno celkem 17 násad o určitém složení surovin (dusičnan sodný, Brennta, fosforečnan). Experimenty s jednotlivými násadami trvaly mezi 5 až 14 dny (průměrně 9 dnů). V daném uspořádání se však ukázal denitrifikační výkon vzhledem k požadavkům celkově nízký. Účinnost procesu denitrifikace (posuzovaná porovnáním koncentrace dusičnanového dusíku v násadě k jeho koncentraci ve třetí laguně na konci pokusu) se pohybovala v širokém rozmezí od 72,0 % do 3,7 % (s průměrem 41 %). Postupné zvyšování koncentrace dusičnanů v násadách pravděpodobně vedlo (i přes probíhající denitrifikaci) k pozvolnému nárůstu obsahu dusičnanového iontu v lagunách v průběhu roku. Z toho vyplývá, že systém lagun byl zatěžován více, než byla jeho skutečná kapacitní schopnost. Požadované výstupní koncentrace 22 mg.l^{-1} N- NO_3 se podařilo dosáhnout u dvou násad (č. 4 a 5). V ostatních případech se na výstupu z třetí laguny koncentrace pohybovala v rozsahu od 24 do 74 mg.l^{-1} N- NO_3 . Vynikající výsledky dosažené s rybničním sedimentem v laboratoři se tak bohužel nepodařilo přenést do většího (polo)provozního měřítka.

V následujícím roce byl otestován poloprovozní systém lagun pomocí aktivovaného kalu. Vzhledem k pozdějšímu zahájení testování a nástupu podzimního počasí byly zrealizovány

experimenty pouze se třemi násadami, které probíhaly 11, 9 a 10 dní. Účinnost odstranění N-NO₃ opět vztažená k výchozí koncentraci byla u první násady 13,0 %, u druhé násady 17,0 % a u třetí násady 23,2 %. V následujícím roce (2013) byl v systému lagun testován kontinuální režim. Každý den byla do první laguny vypouštěna násada surovin a kontinuálně přiváděna voda z neutralizační jednotky. Již v prvním měsíci testování poklesl obsah dusičnanového dusíku až na koncentraci 23,7 mg.l⁻¹ v 1. laguně, 23,3 mg.l⁻¹ ve druhé a 28,0 mg.l⁻¹ ve třetí laguně. Následně však došlo k havárii dopravního čerpadla vody z neutralizační jednotky a tím k výpadku dodávky vody do laguny. Odstávka trvala 7 dní a během tohoto období se zhoršila úroveň denitrifikace na úroveň cca 40 mg.l⁻¹ N-NO₃, tj. pokles cílové účinnosti na 68 %, resp. absolutní účinnosti na 49 %. Za příčinu bylo považováno (spolu s poklesem teploty během nastupujícího podzimu na průměrných 10 °C) přílišné rozmnožení zelených řas v lagunách, které při svém růstu produkují kyslík a tím brání vytvoření dostatečně nízké koncentrace kyslíku vhodné pro denitrifikaci.

Při poloprovozních pokusech se též nepodařilo dosáhnout požadované výstupní hodnoty CHSK 20 mg.l⁻¹. Za úvahu tak stojí umístění aktivovaného kalu i do druhé laguny. Při kontinuálním režimu čistícího procesu by bylo žádoucí, aby v 1. laguně zůstával obsah organického substrátu na určité hladině a nebyl tak limitujícím faktorem pro denitrifikaci v případě svého poklesu. S poklesem by tak bylo možné počítat ve druhé laguně a třetí laguna by sloužila pouze jako dosazovací.

Vzhledem k tomu, že chod celého systému lagun je primárně závislý na obsahu dusičnanů natékajících v odpadní vodě z neutralizační jednotky, která díky současné technologii dosahuje velmi dobrých parametrů (z hlediska znečištění dusíkem i CHSK) nabízí se řešení pro odstranění špičkových nadlimitních koncentrací N-NO₃ v podobě kolony sírového denitrifikátoru či selektivních dusičnanových iontoměníčů. Jednalo by se sice o investičně náročnější řešení než provoz biologické čistírny, avšak nyní dochází při čištění odpadní vody s využitím denitrifikačního stupně paradoxně k navýšení sledovaných parametrů vlivem přidavku nutrientů nutných pro chod aktivačního procesu. Jinou možností by mohlo být to, že vody s nadlimitními koncentracemi N-NO₃ budou do velkých lagun vypouštěny a čištěny zde nikoliv aktivně, ale budou ponechány přirozenému čištění bez podpory jakýchkoliv přidavných surovin. Nemohlo by se však jednat o průtočný systém, jelikož doba zdržení vody by se mohla prodloužit i na několik týdnů. Kapacita lagun by však byla i tak dostačující, jelikož k překročení nadlimitních koncentrací dochází jen zřídka. Podnik Diamo s. p. však v současné době nevyužívá těchto doporučení a odpadní vody s nadlimitními koncentracemi dusičnanů dále upravuje na požadované hodnoty ředěním pomocí „čistých“ vod.

6 LITERATURA

- [1] Diamo, státní podnik, Stráž pod Ralskem [online]. [cit. 2015-10-29]. Dostupné z <<http://www.diamo.cz/straz-pod-ralskem>>.
- [2] Petrová Š., Soudek P., Vaněk T. Remediací oblastí těžby uranu v České Republice. *Chemické Listy* 107 (2013) 283–291.
- [3] Spellman F. R. Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations (3rd Edition). Taylor & Francis, 2014. ISBN 978-1-4665-5338-5.
- [4] Balík J., Černý J., Kulhánek M. Bilance dusíku v zemědělství. Certifikovaná Metoda. Česká zemědělská univerzita, Praha, 2012. ISBN 978-80-213-2329-2.
- [5] Hill M. J. Nitrates and Nitrites in Food and Water. Woodhead Publishing, 1996. ISBN 978-1-85573-282-7.
- [6] Radojević M., Bashkin V. N. Practical Environmental Analysis (2nd Edition). Royal Society of Chemistry, 2006. ISBN 978-0-85404-679-9.
- [7] Záhora J., Nohel P., Kintl A. Vyplavování minerálního dusíku z orných, lučních a lesních půd v OPVZ II. St. Březová nad Svitavou [online]. [cit. 2015-09-18]. Dostupné z <<http://www.smv.cz/res/data/051/005767.pdf?seek=5>>.
- [8] Hlušek J., Richter R. Bilance živin v rostlinné výrobě ČR a potřeba hnojení [online]. [cit. 2015-10-29]. Dostupné z <<http://biom.cz/cz/projekty/konference-racionalni-pouziti-hnojiv-2009>>.
- [9] Nitrátová směrnice [online]. [cit. 2015-10-29]. Dostupné z <<http://eagri.cz/public/web/mze/zivotni-prostredi/ochrana-vody/nitratova-smernice/>>.
- [10] Shrimali M., Singh K. P. New methods of nitrate removal from water. *Environmental Pollution* 112 (2001) 351–359.
- [11] Pohanish R. P. Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens (5th Edition). William Andrew Publishing, 2008. ISBN 978-0-8155-1553-1.
- [12] Odell L. H. Treatment Technologies for Groundwater. American Water Works Association (AWWA), 2010. ISBN 978-1-58321-757-3.
- [13] Cheremisinoff N. P. Biotechnology for Waste and Wastewater Treatment. William Andrew Publishing/Noyes, 1996. ISBN 978-0-8155-1409-1.
- [14] Pitter P. Hydrochemie. 4. akt. vydání, Vydavatelství VŠCHT Praha, 2009. ISBN 978-80-7080-701-9.
- [15] Lu H., Chandran K., Stensel D. Microbial ecology of denitrification in biological wastewater treatment, *Water Research* 64 (2014) 237–254.

- [16] Wasik E., Bohdziewicz J., Błaszczuk M. Removal of nitrates from ground water by a hybrid process of biological denitrification and microfiltration membrane. *Process Biochemistry* 37 (2001) 57–64.
- [17] Malý J., Malá J. *Chemie a technologie vody*. Brno, NOEL 2000 s.r.o., 1996. ISBN 80-86020-13-4.
- [18] Dohányos M., Záborská J., Jeníček P., Fialka P., Kajan M. *Anaerobní čistírenské technologie*. Brno, NOEL 2000 s.r.o., 1998. ISBN 80-86020-19-3.
- [19] Chudoba J., Dohányos M., Wanner J. *Biologické čištění odpadních vod*. SNTL Praha, 1991. ISBN 80-03-00611-2.
- [20] Davidson E. A., Seitzinger S. The enigma of progress in denitrification research. *Ecological Applications* 16 (6) (2006) 2057–2063.
- [21] Gerardi H. M. *Wastewater bacteria*. New York, John Wiley and Sons, Inc., 2006. ISBN 978-0-471-20691-0.
- [22] Seitzinger S., Harrison J. A., Böhlke J. K., Bouwman A. F., Lowrance R., Peterson B., Tobias C., Van Drecht G. Denitrification across landscapes and waterscapes: A synthesis. *Ecological Applications* 16(6) (2006) 2064–2090.
- [23] Boyer E. W., Alexander R. B., Parton W. J., Li C., Butterbach-Bahl K., Donner S. D., Skaggs R. W., Del Grosso S. J. Modeling denitrification in terrestrial and aquatic ecosystems at regional scales. *Ecological Applications* 16(6) (2006) 2123–2142.
- [24] Bothe H., Jost G., Schlöter M., Ward B. B., Witzel K. Molecular analysis of ammonia oxidation and denitrification in natural environments. *FEMS Microbiology Reviews* 24 (2000) 673–690.
- [25] Nancharaiah Y. V., Venugopalan V. P. Denitrification of synthetic concentrated nitrate wastes by aerobic granular sludge under anoxic conditions. *Chemosphere* 85 (2011) 683–688.
- [26] Xie W. M., Ni B. J., Zeng R. J., Sheng G. P., Yu H. Q., Song J., Le D. Z., Bi X. J., Liu C. Q., Yang M. Formation of soluble microbial products by activated sludge under anoxic conditions. *Applied Microbiology and Biotechnology* 87 (2010) 373–382.
- [27] Zhang P., Zhou Q. Simultaneous nitrification and denitrification in activated sludge system under low oxygen concentration. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China* 1 (2007) 49–52.
- [28] Wallenstein M. D., Myrold D. D., Firestone M., Voytek M. Environmental controls on de denitrifying communities and denitrification rates: Insights from molecular methods. *Ecological Applications* 16(6) (2006) 2143–2152.

- [29] Woodard F. Industrial waste treatment handbook (2nd Edition). Elsevier, 2006. ISBN 978-0-7506-7963-3.
- [30] Chiu Y. C., Chung M.-S. Determination of optimal COD/nitrate ratio for biological denitrification. *International Biodeterioration & Biodegradation* 51 (2003) 43–49.
- [31] Ratnayaka D. D., Brandt M. J., Johnson M. K. Twort's water supply (6th Edition). Elsevier, 2009. ISBN 978-0-7506-6843-9.
- [32] Xiao Y., Wu S., Yang Z. H., Wang Z. J., Yan C. Z., Zhao F. In situ probing the effect of potentials on the microenvironment of heterotrophic denitrification biofilm with microelectrodes. *Chemosphere* 93 (2013) 1295–1300.
- [33] Ni B. J., Yu H. Q. An approach for modeling two-step denitrification in activated sludge systems. *Chemical Engineering Science* 63 (2008) 1449–1459.
- [34] Adav S. S., Lee D. J., Lai J. Y. Enhanced biological denitrification of high concentration of nitrite with supplementary carbon source. *Applied Microbiology and Biotechnology* 85 (2010) 773–778.
- [35] Ge S., Peng Y., Wang S., Lu C., Cao X., Zhu Y. Nitrite accumulation under constant temperature in anoxic denitrification process: The effects of carbon sources and COD/NO₃-N. *Bioresource Technology* 114 (2012) 137–143.
- [36] Yang X., Wang S., Zhou L. Effect of carbon source, C/N ratio, nitrate and dissolved oxygen concentration on nitrite and ammonium production from denitrification process by *Pseudomonas stutzeri* D6. *Bioresource Technology* 104 (2012) 65–72.
- [37] Kargi F., Uygur A. Effect of carbon source on biological nutrient removal in a sequencing batch reactor. *Bioresource Technology* 89 (2003) 89–93.
- [38] Ni B. J., Rusalleda M., Pellicer-Nacher C., Smets B. F. Modeling nitrous oxide production during biological nitrogen removal via nitrification and denitrification: extensions to the general ASM models. *Environmental Science & Technology* 45 (2011) 7768–7776.
- [39] Pan Y., Ye L., Ni B. J., Yuan Z. Effect of pH on N₂O reduction and accumulation during denitrification by methanol utilizing denitrifiers. *Water Research* 46 (2012) 4832–4840.
- [40] Gerardi H. M. Nitrification and denitrification in the activated sludge process. New York: John Wiley and Sons, Inc., 2002. ISBN: 978-0-471-06508-1.
- [41] Grady C., Digger G., Love N., Filipe C. Biological wastewater treatment. Taylor and Francis Group, LLC 2011. ISBN 978-0-8493-9679-3.

- [42] Koenig A., Liu L. H. Microbial aspects of autotrophic denitrification of wastewaters. In: Tomonori M., Keisuke H., Satoshi T., Hiroyasu S. *Advances in water and wastewater treatment technology – molecular technology, nutrient removal, sludge reduction, and environmental health* (1st Edition). s. 217–226. Elsevier, 2001. ISBN 978-0-444-50563-7.
- [43] Straškrabová V. a kol. *Mikrobiální ekologie vody*. České Budějovice, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, 1996. ISBN 80-85-368-88-9.
- [44] Arbiv R., Rijn J. Performance of a treatment system for inorganic nitrogen removal in intensive aquaculture systems. *Aquacultural Engineering* 14 (1995) 189–203.
- [45] Glass C., Silverstein J. Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrite accumulation. *Water Research* 32 (1998) 831–839.
- [46] Matsuo T., Kurisu F. Observation and model analysis for the bacterial community structure of activated sludge. In: Tomonori M., Keisuke H., Satoshi T., Hiroyasu S. *Advances in water and wastewater treatment technology – molecular technology, nutrient removal, sludge reduction, and environmental health*. s. 3–12. Elsevier, 2001. ISBN 978-0-444-50563-7.
- [47] Noyes R. *Unit Operations in environmental engineering*. William Andrew Publishing/Noyes, 1994. ISBN 978-0-8155-1343-8.
- [48] Show K. Y. Seafood wastewater treatment. In: Klemeš J., Smith R., Kim J. K. *Handbook of water and energy management in food processing*. Woodhead Publishing, 2008. s. 776-801. ISBN 978-1-84569-195-0.
- [49] Han Y., Liu J., Guo X., Li L. Micro-environment characteristics and microbial communities in activated sludge flocs of different particle size. *Bioresource Technology* 124 (2012) 252–258.
- [50] Bassin J. P., Kleerebezem R., Dezotti M., van Loosdrecht M. C. Simultaneous nitrogen and phosphate removal in aerobic granular sludge reactors operated at different temperatures. *Water Research* 46 (2012) 3805–3816.
- [51] Malý J., Hlavínek P. *Čištění průmyslových odpadních vod*. Brno, NOEL 2000 s.r.o., 1996. ISBN 80-86020-05-3.
- [52] Eckenfelder W. W., Hansard, W. N. *Understanding water quality management – technology and applications*. DEStech Publications, 2004. ISBN 978-1-932078-21-3.
- [53] Bhattacharyya B. C., Banerjee R. *Environmental biotechnology*. Oxford University Press, 2007. ISBN 978-0-19-568782-8.

- [54] Hallin-Sorensen B., Jorgensen S. E. The removal of nitrogen compounds from wastewater. Elsevier, 1993. ISBN 0-444-89152-8.
- [55] Multimediální učební texty zaměřené na problematiku a čištění vody – VŠB TU Ostrava [online]. [cit. 2013-07-29]. Dostupné z <http://homen.vsb.cz/hgf/546/Materialy/Radka_2010/nap.html>.
- [56] Kasýk M. Aktivační nádrže oběhové čistírny odpadních vod (ČOV) a projekt jejího demonstrátoru [online]. [cit. 2015-10-5]. Dostupné z: <<http://stc.fs.cvut.cz/history/2010/sbornik/papers/pdf/KasykMilan-324571.pdf>>.
- [57] Zielińska M., Bernat K., Cydzik-Kwiatkowska A., Sobolewska J., Wojnowska-Baryla I. Nitrogen removal from wastewater and bacterial diversity in activated sludge at different COD/N ratios and dissolved oxygen concentrations. *Journal of Environmental Sciences* 24 (2012) 990–998.
- [58] Zheng H. Y., Liu Y., Gao X. Y., Ai G. M., Miao L. L., Liu Z. P. Characterization of a marine origin aerobic nitrifying – denitrifying bacterium. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 114 (2012) 33–37.
- [59] Zhang Z. Q., Liu Y., Ai G. M., Miao L. L., Zheng H. Y., Liu Z. P. The characteristics of a novel heterotrophic nitrification – aerobic denitrification bacterium, *Bacillus methylotrophicus* strain L7. *Bioresource Technology* 108 (2012) 35–44.
- [60] Ahn Y. H. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review. *Process Biochemistry* 41 (2006) 1709–1721.
- [61] Sirotkin A. S., Kirilina T. V., Semjonova J. N., Chalilova A. A. Biofiltrace odpadních vod. Ústí n. Labem, Univerzita J. E. Purkyně, Fakulta životního prostředí, 2014. ISBN 978-80-7414-856-9.
- [62] Daigger G. T. Nutrient removal in fixed-film processes: current design practices. In: Surampalli R. Y., Tyagi, K. D. Advances in water and wastewater treatment. American Society of Civil Engineers (ASCE), 2004. s. 117–132. ISBN 978-0-7844-0741-7.
- [63] Purkrťová Z. Imobilizace – pokus o přehled v oblasti enzymů a buněk [online]. [cit. 2013-29-6]. Dostupné z <http://biomikro.vscht.cz/vyuka/ib/9_prednaska2012.pdf>.
- [64] Chundong J., Zhi X., Qingzhi F., Haiyan G. Treatment of synthetic wastewater in a pre-denitrification biofilm reactor packed with polyurethane media. *Energy Procedia* 16 (2012) 1642–1649.

- [65] Chu L., Wang J. Denitrification performance and biofilm characteristics using biodegradable polymers PCL as carriers and carbon source. *Chemosphere* 91 (2013) 1310–1316.
- [66] Wu W., Yang F., Yang L. Biological denitrification with a novel biodegradable polymer as carbon source and biofilm carrier. *Bioresource Technology* 118 (2012) 136–140.
- [67] Shen Z., Zhou Y., Hu J., Wang J. Denitrification performance and microbial diversity in a packed-bed bioreactor using biodegradable polymer as carbon source and biofilm support. *Journal of Hazardous Materials* 250–251 (2013) 431–438.
- [68] Isaka K., Kimura Y., Osaka T., Tsuneda S. High-rate denitrification using polyethylene glycol gel carriers entrapping heterotrophic denitrifying bacteria. *Water research* 46 (2012) 4941–4948.
- [69] Chen Y., Wang Y., Fan M., Jin H. Preliminary study of shortcut nitrification and denitrification using immobilized of mixed activated sludge and denitrifying sludge. *Procedia Environmental Sciences* 11 (2011) 1171–1176.
- [70] Boušková A., Mrákota J., Stloukal R., Trögl J., Pilařová V., Křiklavová L., Lederer T. Three examples of nitrogen removal from industrial wastewater using Lentikats Biotechnology. *Desalination* 280 (2011) 191–196.
- [71] Warneke S., Shipper L. A., Bruesewitz D. A., McDonald I. R., Cameron S. Rates, controls and potential adverse effects of nitrate removal in a denitrification bed. *Ecological Engineering* 37 (2011) 511–522.
- [72] Fajardo C., Mosquera-Corral A., Campos J. L., Méndez R. Autotrophic denitrification with sulphide in a sequencing batch reactor. *Journal of Environmental Management* 113 (2012) 552–556.
- [73] Tang K., An S., Nemati M. Evaluation of autotrophic and heterotrophic processes in biofilm reactors used for removal of sulphide, nitrate and COD. *Bioresour Technology* 101 (2010) 8109–18.
- [74] Liu H., Jiang W., Wan D., Qu J. Study of a combined heterotrophic and sulfur autotrophic denitrification technology for removal of nitrate in water. *Journal of Hazardous Materials* 169 (2009) 23–28.
- [75] Zhou W., Sun Y., Wu B., Zhang Y., Huang M., Miyanaga T., Zhang Z. Autotrophic denitrification for nitrate and nitrite removal using sulfur–limestone. *Journal of Environmental Sciences* 23 (2011) 1761–1769.

- [76] Xu G., Peng J., Feng C., Fang F., Chen S., Xu Y., Wang X. Evaluation of simultaneous autotrophic and heterotrophic denitrification processes and bacterial community structure analysis. *Applied Microbiology and Biotechnology* 99 (2015) 1–9.
- [77] Torrentó C., Cama J., Urmeneta J., Otero N., Soler A. Denitrification of groundwater with pyrite and *Thiobacillus denitrificans*. *Chemical Geology* 278 (2010) 80–91.
- [78] Oh S. E., Yoo Y. B., Young J. C., Kim I. S. Effect of organics on sulfur – utilizing autotrophic denitrification under mixotrophic conditions. *Journal of Biotechnology* 92 (2001) 1–8.
- [79] Zhang T. C., Lampe D. G. Sulfur: limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water: batch experiments. *Water Research* 33 (1999) 599–608.
- [80] Sun Y., Nemati M. Evaluation of sulfur-based autotrophic denitrification and denitritation for biological removal of nitrate and nitrite from contaminated waters. *Bioresource Technology* 114 (2012) 207–216.
- [81] Moraes B. S., Souza T. S. O., Foresti E. Effect of sulfide concentration on autotrophic denitrification from nitrate and nitrite in vertical fixed-bed reactors. *Process Biochemistry* 47 (2012) 1395–1401.
- [82] Chen C., Ho K. L., Liu F. C., Ho M., Wang A., Ren N., Lee D. J. Autotrophic and heterotrophic denitrification by a newly isolated strain *Pseudomonas* sp. C27. *Bioresource Technology* 145 (2013) 351–356.
- [83] Zajoncová D. Přírodní čištění vody. Hostětín, Veronica, 2010.
- [84] Rozkošný M., Kriška M., Šálek J. Možnosti využití přírodních způsobů čištění odpadních vod a posouzení vlivu předčištění. *Vodní hospodářství* 5 (2010) 116–121.
- [85] Song K., Lee S. H., Kang H. Denitrification rates and community structure of denitrifying bacteria in newly constructed wetland. *European Journal of Soil Biology* 47 (2011) 24–29.
- [86] Mihelcic J. R., Fry L. M., Myre E. A., Phillips L. D., Barkdoll B. D., Carter J. Field Guide to environmental engineering for development workers – water, sanitation, and indoor air. American Society of Civil Engineers (ASCE), 2009. ISBN 978-0-7844-0985-5.
- [87] Martins C. L., Fernandes H., Costa R. H. R. Landfill leachate treatment as measured by nitrogen transformations in stabilization ponds. *Bioresource Technology* 147 (2013) 562–568.

- [88] Polprasert C., Kittipongvises S. Constructed wetlands and waste stabilization ponds. *Treatise on Water Science* 4 (2011) 1–14.
- [89] Daigger G. T. Nutrient removal technologies/alternatives for small communities. In: Surampalli R. Y., Tyagi, K. D. *Advances in water and wastewater treatment*. American Society of Civil Engineers (ASCE), 2004. s. 133–147. ISBN 978-0-7844-0741-7.
- [90] Rijn J. The potential for integrated biological treatment systems in recirculating fish culture – A review. *Aquaculture* 139 (1996) 181–201.
- [91] Crab R., Avnimelech Y., Defoirdt T., Botsier P., Verstraete W. Nitrogen removal techniques in aquaculture for a sustainable production. *Aquaculture* 270 (2007) 1–14.
- [92] Effenberger M., Duroň R. Stabilizační nádrže pro čištění a dočišťování odpadních vod. Praha, Výzkumný ústav vodohospodářský, 1984.
- [93] Amengual-Morro C., Niell G. M., Martínez-Taberner A. Phytoplankton as bioindicator for waste stabilization ponds. *Journal of Environmental Management* 95 (2012) S71–S76.
- [94] Šálek J. Vodní hospodářství krajiny I. Brno, Vysoké učení technické v Brně, 1997. ISBN 80-214-0949-5.
- [95] Šálek J., Tlapák V. Přírodní způsoby čištění znečištěných povrchových a odpadních vod. Praha, Česká komora autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT), 2006. ISBN 80-86769-74-7.
- [96] Heteša J., Sukop I. Ekologie vodního prostředí. Brno, Vysoká škola zemědělská v Brně, 1994. ISBN 80-7157-131-8.
- [97] Moriarty D. J. W. The role of microorganisms in aquaculture ponds. *Aquaculture* 151 (1997) 333–349.
- [98] Šálek J., Mika Z., Tresová A. Rybníky a účelové nádrže. Praha, SNTL, 1989. ISBN 80-03-00092-0.
- [99] Lai P. C. C., Lam P. K. S. Major pathways for nitrogen removal in waste water stabilization ponds. *Water, Air, and Soil Pollution* 94 (1997) 125–136.
- [100] Camargo Valero M. A., Read L. F., Mara D. D., Newton R. J., Curtis T. P., Davenport R. J. Nitrification-denitrification in waste stabilisation ponds: a mechanism for permanent nitrogen removal in maturation ponds. *Water Science & Technology – WST* 61, 5 (2010) 1137–1146.
- [101] Hargreaves J. A. Nitrogen biogeochemistry of aquaculture ponds. *Aquaculture* 166 (1998) 181–212.

- [102] Joye S. B., Beer D., Cook P. L. M. Biogeochemical dynamics of coastal tidal flats. In: Perillo G. M. E., et al. Coastal wetlands – an integrated ecosystem approach. Elsevier, 2009. ISBN 978-0-444-53103-2.
- [103] Senzia M. A., Mayo A. W., Mbwette T. S. A., Katima J., Jorgensen S. E. et al. Modelling nitrogen transformation and removal in primary facultative ponds. *Ecological Modelling* 154 (2002) 207–215.
- [104] Mlejnská J., Rozkošný M., Baudišová D., Váňa M., Wanner F., Kučera J. Extenzivní způsoby čištění odpadních vod. Praha, Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, 2009. ISBN 978-80-85900-92-7.
- [105] Šálek, J. Přírodní způsoby čištění odpadních vod. Brno, Vysoké učení technické v Brně, 1995. ISBN 80-214-0712-3.
- [106] Horáková, M. Analytika vody. Praha, Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-520-6.
- [107] Karban, P. Separace dusičnanů z odpadních vod v podmínkách rybníční akvakultury. Závěrečná zpráva. Stráž pod Ralskem, 2010.
- [108] Slezák, M., Palarčík, J., Erbanová, E. Návrh a dozor nad chodem poloprovozní jednotky denitrifikace vod z NDS6 v areálu Pustý. Výzkumná zpráva. Pardubice – Stráž pod Ralskem, 2011.
- [109] NP reducing biopellets. [online]. [cit. 2011-9-21]. Dostupné z <<http://npbiopellets.dvh-import.com>>
- [110] Slezák, M., Palarčík, J., Erbanová, E. Návrh a dozor nad chodem poloprovozní jednotky denitrifikace vod z NDS6 v areálu Pustý 2012. Výzkumná zpráva. Pardubice – Stráž pod Ralskem, 2012.
- [111] Vlačihová J. *Vliv vybraných faktorů na aktivovaný kal*. Pardubice, 2013. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, FChT.
- [112] Slezák, M., Palarčík, J., Erbanová, E. Návrh a dozor nad chodem poloprovozní jednotky denitrifikace vod z NDS6 v areálu Pustý 2013. Výzkumná zpráva. Pardubice – Stráž pod Ralskem, 2013.
- [113] Musilová B. *Metody stanovení iontů dusíku ve vodě – stabilita výsledných hodnot*. Brno, 2015. Diplomová práce. Mendelova Univerzita, Agronomická fakulta.
- [114] Ambus P. Control of denitrification enzyme activity in a streamside soil. *FEMS Microbiology Ecology* 102 (1993) 225–234.

- [115] Chen R., Deng M., He X. and Hou J. Enhancing nitrate removal from freshwater pond by regulating carbon/nitrogen ratio. *Frontiers in Microbiology* 8 (2017) doi: 10.3389/fmicb.2017.01712.
- [116] Pungrasmi W., Playchoom C., Powtongsook S. Optimization and evaluation of a bottom substrate denitrification tank for nitrate removal from a recirculating aquaculture system. *Journal of Environmental Sciences* 25(8) (2013) 1557–1564.
- [117] Si Z., Peng Y., Yang A., Zhang S., Li B., Wang B., Wang S. Rapid nitrite production via partial denitrification: pilot-scale operation and microbial community analysis. *Environmental Science: Water Research & Technology* 4 (1) (2018) 80–86.
- [118] Li R., Feng C., Chen N., Zhang B., Hao C., Peng T., Zhu X. A bench-scale denitrification wall for simulating the in-situ treatment of nitrate-contaminated groundwater. *Ecological Engineering* 73 (2014) 536–544.
- [119] Li R., Feng C., Xi B., Chen N., Jiang Y., Zhao Y., Li M., Dang Q., Zhao B. Nitrate removal efficiency of a mixotrophic denitrification wall for nitrate-polluted groundwater in situ remediation. *Ecological Engineering* 106 (2017) 523–531.
- [120] Pokorná D., Máca J., Zábranská J., Čechovská L. Odstraňování vysokých koncentrací dusičnanů z odpadních vod pomocí imobilizované kultury. *SOVAK Časopis oboru vodovodů a kanalizací* 10 (2008) 12–14.
- [121] Foglar L., Briški F. Wastewater denitrification proces – the influence of methanol and kinetic analysis. *Process Biochemistry* 39 (2003) 95–103.

PŘÍLOHY

Příloha 1

Tabulka P1.1 Hodnoty ORP v průběhu odstraňování dusičnanů v lahvích RS2.1–RS2.15

Lahev	ORP (mV)							
	2. den	7. den	10. den	14. den	17. den	21. den	24. den	28. den
RS2.1	222,2	46,1	107,6	112,3	130,5	92,7	47,0	66,0
RS2.2	221,3	47,7	111,1	112,4	128,4	100,3	37,5	64,6
RS2.3	222,0	46,3	109,8	115,6	130,6	107,0	28,6	74,4
RS2.4	218,8	58,5	113,5	112,3	128,7	94,3	45,1	79,8
RS2.5	209,6	58,6	115,1	111,7	128,8	93,7	43,2	83,3
RS2.6	194,2	55,6	116,9	112,9	130,3	100,0	39,7	90,6
RS2.7	189,6	28,6	116,8	82,2	131,2	97,5	40,1	89,0
RS2.8	192,1	31,2	115,6	49,8	131,6	96,3	45,5	92,0
RS2.9	194,0	30,9	116,7	57,0	133,2	101,3	44,4	94,4
RS2.10	185,1	49,0	114,6	82,7	148,4	93,4	39,0	68,1
RS2.11	191,5	52,5	122,2	88,1	146,9	90,8	48,8	80,5
RS2.12	188,0	25,6	121,8	41,4	142,6	93,4	64,8	81,4
RS2.13	195,0	103,2	131,3	22,2	159,6	126,4	86,0	104,9
RS2.14	195,7	106,5	138,8	37,2	175,7	133,4	92,3	116,8
RS2.15	194,3	105,6	139,9	41,5	176,5	117,6	95,9	115,3

Tabulka P1.2 Hodnoty pH v průběhu odstraňování dusičnanů v lahvích RS2.1–RS2.15

Lahev	pH							
	2. den	7. den	10. den	14. den	17. den	21. den	24. den	28. den
RS2.1	7,75	7,92	8,25	8,44	8,45	8,45	8,25	8,67
RS2.2	7,69	7,92	8,16	8,44	8,61	8,41	8,25	8,53
RS2.3	7,62	8,04	8,18	8,31	8,48	8,35	8,18	8,59
RS2.4	7,24	7,59	7,91	8,32	8,45	8,42	7,64	8,33
RS2.5	7,21	7,54	7,89	8,36	8,45	8,44	7,44	8,32
RS2.6	7,20	7,50	7,79	8,29	8,36	8,32	7,44	8,26
RS2.7	7,50	7,40	7,77	8,00	8,54	8,37	7,58	8,29
RS2.8	7,48	7,37	7,86	7,94	8,23	8,38	7,70	8,19
RS2.9	7,34	7,34	7,81	8,02	8,36	8,28	7,61	8,29
RS2.10	7,62	8,09	8,13	8,34	8,64	8,50	8,28	8,57
RS2.11	7,34	7,63	7,93	8,22	8,42	8,37	7,81	8,28
RS2.12	7,46	7,53	7,92	7,89	8,26	8,31	7,57	8,24
RS2.13	7,76	7,64	8,22	8,26	8,54	8,27	8,12	8,16
RS2.14	7,73	7,46	7,70	7,50	7,75	7,98	7,84	7,60
RS2.15	7,75	7,58	7,49	7,26	7,49	7,75	7,63	7,43

Tabulka P1.3 Koncentrace rozpuštěného kyslíku v lahvích RS2.1–RS2.15

Lahev	c O ₂ (mg.l ⁻¹)							
	2. den	7. den	10. den	14. den	17. den	21. den	24. den	28. den
RS2.1	7,92	1,11	3,91	3,35	3,51	-	0,20	3,50
RS2.2	5,65	0,94	3,92	1,85	3,56	-	0,18	1,42
RS2.3	3,24	1,19	3,61	1,08	3,51	-	0,25	2,19
RS2.4	0,64	0,75	3,82	2,29	4,04	-	0,22	1,69
RS2.5	0,62	0,76	3,73	2,35	4,05	-	0,23	2,37
RS2.6	0,68	0,71	2,97	1,84	3,97	-	0,13	2,08
RS2.7	5,55	0,73	2,65	0,84	3,79	-	0,38	2,00
RS2.8	4,41	0,94	4,26	2,24	2,59	-	0,37	1,47
RS2.9	1,34	0,73	3,44	1,07	3,12	-	0,44	2,37
RS2.10	7,86	1,12	4,62	3,64	4,62	-	0,16	1,63
RS2.11	0,62	0,87	3,73	4,24	4,43	-	0,43	2,33
RS2.12	7,21	0,83	4,68	1,87	3,81	-	0,44	1,79
RS2.13	9,43	6,52	0,88	0,74	0,75	-	0,77	1,77
RS2.14	7,65	0,91	0,83	0,89	1,76	-	0,67	1,07
RS2.15	10,03	5,27	0,96	1,33	1,37	-	0,14	2,05

Příloha 2

Tabulka P2.1 Hodnoty ORP v průběhu odstraňování dusičnanů v lahvích RS3.1–RS3.12

Čas (den)	ORP (mV)											
	RS3.1	RS3.2	RS3.3	RS3.4	RS3.5	RS3.6	RS3.7	RS3.8	RS3.9	RS3.10	RS3.11	RS3.12
0	198,4	198,5	199,4	199,0	195,0	195,9	198,8	195,4	198,5	198,7	199,9	200,1
3	-149,6	-389,0	-406,4	-326,0	33,0	24,3	-200,5	-168,4	122,0	131,8	133,9	135,6
5	-10,6	-126,2	-89,0	-130,2	-56,6	-10,1	-94,0	-7,90	133,1	165,9	110,4	127,5
7	-101,6	-222,5	-284,4	-231,3	-86,3	-141,1	-235,8	-261,4	-22,4	-26,5	-26,8	-32,6
10	-79,0	-84,2	-304,6	-319,4	-117,3	-122,3	-329,0	-142,7	-151,0	-97,7	-425,6	-39,6
11	-80,5	-107,5	-317,8	-330,9	-113,0	-104,2	-310,9	-155,7	-125,7	-52,2	-501,6	-64,3
12	-91,4	-98,5	-166,0	-207,6	-90,7	-97,9	-171,7	-164,7	-61,2	64,6	-142,2	32,2
13	-134,3	-154,9	-173,0	-207,4	-78,0	-157,8	-167,1	-205,0	-112,2	63,8	-126,3	63,4
14	-137,2	-162,1	-180,6	-216,3	-120,2	-195,8	-161,0	-227,2	-78,7	22,8	-118,9	19,6
17	-153,0	-155,7	-206,1	-257,2	-153,2	-130,1	-205,3	-246,1	-118,1	40,2	-78,9	38,1
19	-156,3	-158,9	-169,1	-260,8	-90,9	-104,1	-190,5	-271,5	-66,1	56,9	-99,5	53,8
21	-79,8	-85,9	-194,4	-258,1	-81,0	-89,9	-190,9	-253,4	-74,6	75,4	-122,9	72,9
25	-149,9	-157,7	-301,2	-300,5	-158,2	-207,8	-330,6	-261,4	-131,7	82,4	-186,8	78,9

Tabulka P2.2 Hodnoty pH v průběhu odstraňování dusičnanů v lahvích RS3.1–RS3.12

Čas (den)	pH											
	RS3.1	RS3.2	RS3.3	RS3.4	RS3.5	RS3.6	RS3.7	RS3.8	RS3.9	RS3.10	RS3.11	RS3.12
0	7,48	7,45	7,51	7,52	7,49	7,49	7,50	7,49	7,57	7,59	7,54	7,58
3	7,13	8,30	7,02	8,25	7,01	7,33	6,93	7,40	7,19	7,23	7,26	7,32
5	7,33	8,75	7,20	8,93	7,28	8,61	7,15	8,89	7,11	7,33	7,14	7,30
7	7,60	8,62	7,38	8,88	7,70	8,43	7,37	8,78	6,99	7,26	7,02	7,19
10	8,09	8,65	7,45	8,87	7,76	8,56	7,5	8,83	7,43	8,07	7,14	8,52
11	7,73	8,76	7,58	9,03	7,69	8,74	7,61	8,89	7,38	8,37	6,92	8,82
12	7,92	8,76	7,60	9,12	7,69	8,78	9,08	9,14	7,40	8,43	7,07	8,76
13	7,82	8,67	7,63	8,91	7,72	8,51	7,61	8,43	7,44	8,17	7,40	8,58
14	7,85	8,75	7,76	9,21	7,78	8,54	7,72	9,07	7,56	8,22	7,55	8,61
17	7,98	8,85	7,94	9,10	8,03	8,81	7,82	9,20	7,65	8,32	7,71	8,63
19	8,14	8,77	7,99	9,10	8,26	8,81	7,90	9,13	7,71	8,39	7,80	8,66
21	8,15	8,69	8,70	7,98	8,14	8,68	7,90	9,09	7,75	8,39	7,74	8,54
25	8,36	8,76	8,10	9,19	8,23	8,79	7,87	9,05	7,74	8,38	7,74	8,59

Tabulka P2.3 Koncentrace rozpuštěného kyslíku v lahvích RS3.1–RS3.12

Čas (den)	c O ₂ (mg.l ⁻¹)											
	RS3.1	RS3.2	RS3.3	RS3.4	RS3.5	RS3.6	RS3.7	RS3.8	RS3.9	RS3.10	RS3.11	RS3.12
0	3,31	3,79	3,81	3,35	4,90	4,04	4,64	4,00	6,39	6,28	5,70	6,07
3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	3,64	4,76	4,77	4,74
5	0,16	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	0,18	5,11	0,15	2,11
7	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00	0,06	0,08	0,23
10	0,23	0,14	0,00	0,00	0,09	0,09	0,00	0,20	0,00	0,12	0,00	0,00
11	0,04	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	0,28	0,02	0,43
12	0,06	0,02	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,05	0,06	0,03	0,01	0,08
13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,17	0,00	0,02
14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,08	0,09	0,00	0,09
17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,15	0,00	0,21
19	0,00	0,06	0,01	0,00	0,02	0,08	0,03	0,00	0,00	0,05	0,03	0,00
21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00

Příloha 3

Tabulka P3.1 Hodnoty ORP v průběhu odstraňování dusičnanů v lahvích RS4.1–RS4.8

Čas (den)	ORP (mV)							
	RS4.1	RS4.2	RS4.3	RS4.4	RS4.5	RS4.6	RS4.7	RS4.8
0	198,4	198,5	198,8	195,4	198,5	198,7	199,9	200,1
1	-44,7	-11,4	-45,8	-17,8	-39,3	-18,3	-34,8	9,4
2	-87,6	-109,8	-86,1	-97,1	-80,7	-105,3	-92,7	-109,2
3	-21,7	-25,6	-20,9	-113,9	6,9	-121,4	-85,1	-84,7
6	43,6	37,7	-21,2	-169,2	-135,2	-173,7	-144,8	-193,7
8	-23,9	-29,8	-213,8	-266,9	-197,9	-265,8	-197,7	-224,0
10	2,2	-17,4	-189,7	-340,2	-204,0	-321,3	-206,3	-328,6
13	72,5	65,5	-281,5	-357,5	-313,3	-378,4	-380,5	-361,3
15	-56,8	-57,7	-300,9	-440,2	-311,0	-380,5	-357,7	-465,9
17	-29,0	-56,6	-242,1	-380,5	-285,2	-328,2	-296,1	-459,0
20	-8,4	-24,3	-148,0	-382,0	-212,9	-357,4	-274,3	-376,3
22	-30,4	-35,9	-130,4	-401,6	-240,1	-295,4	-285,6	-348,5
24	-51,5	-54,6	-134,5	-279,0	-215,2	-251,3	-246,6	-288,4

Tabulka P3.2 Hodnoty pH v průběhu odstraňování dusičnanů v lahvích RS4.1–RS4.8

Čas (den)	pH							
	RS4.1	RS4.2	RS4.3	RS4.4	RS4.5	RS4.6	RS4.7	RS4.8
0	7,48	7,45	7,5	7,49	7,57	7,59	7,54	7,58
1	6,86	7,04	6,36	6,93	6,19	6,94	6,19	7,01
2	6,70	7,18	6,32	7,25	6,05	7,04	6,19	6,99
3	6,82	7,37	6,86	9,19	6,14	8,73	7,01	7,40
6	7,50	7,76	8,09	8,98	7,33	9,27	8,12	9,22
8	7,55	7,86	8,29	9,03	8,14	9,18	8,03	9,37
10	7,74	8,03	7,99	9,02	8,38	9,18	7,82	9,11
13	7,94	8,18	8,09	9,04	8,33	8,99	7,74	9,03
15	8,40	8,32	8,09	9,10	8,17	9,19	8,06	9,10
17	8,05	8,52	8,29	9,09	8,36	9,22	8,29	9,11
20	8,19	8,64	8,59	9,18	8,25	9,30	8,47	9,17
22	8,18	8,55	8,53	9,19	8,34	9,27	8,36	9,17
24	8,09	8,46	8,38	9,22	8,35	9,15	8,41	9,18

Tabulka P3.3 Koncentrace rozpuštěného kyslíku v lahvích RS4.1–RS4.8

Čas (den)	c O ₂ (mg.l ⁻¹)							
	RS4.1	RS4.2	RS4.3	RS4.4	RS4.5	RS4.6	RS4.7	RS4.8
0	3,31	3,79	4,64	4,00	3,31	3,79	3,81	3,35
1	0,30	0,34	0,13	0,21	0,12	0,13	0,15	1,35
2	0,00	0,02	0,28	0,07	0,12	0,04	0,04	0,08
3	0,14	0,07	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,79
6	0,06	0,04	0,16	0,10	0,10	0,06	0,05	0,04
8	0,72	0,46	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
10	1,48	1,09	0,23	0,12	0,07	0,01	0,10	0,00
13	0,84	0,89	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00
15	0,72	0,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
17	0,93	0,03	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	1,15	0,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,10
22	0,73	0,43	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,09
24	0,84	0,75	0,02	0,03	0,02	0,00	0,00	0,08

Příloha 4

Tabulka P4.1 Parametry denitrifikace ve fluidním biofiltru při počátečním testování

Čas (den)	ORP (mV)	pH	O ₂ (mg.l ⁻¹)	Teplota (°C)	Průtok (l.h ⁻¹)
	zásobník/přepad	zásobník/přepad	zásobník	zásobník	přepad
0	180,3 / 183,5	7,81 / 7,69	7,13	25,0	-
4	222,9 / 233,1	7,96 / 7,69	7,41	24,7	-
7	232,8 / 232,3	7,83 / 7,72	7,26	26,1	-
11	182,2 / 176,7	7,59 / 7,20	7,37	25,7	-
13	303,1 / 250,8	7,99 / 7,92	7,69	23,4	-
18	265,5 / 265,1	7,82 / 7,99	7,03	25,1	102,4
21	272,9 / 272,1	7,85 / 7,89	7,21	25,3	-
25	274,4 / 272,1	7,81 / 7,81	7,07	24,3	96,9
39	236,9 / 241,4	8,08 / 8,09	7,36	25,1	105,0

Tabulka P4.2 Parametry denitrifikace ve fluidním biofiltru 1. násada

Čas (den)	ORP (mV)	pH	O ₂ (mg.l ⁻¹)	Teplota (°C)	Průtok (l.h ⁻¹)
	zásobník/přepad	zásobník/přepad	zásobník	zásobník	přepad
0	-	-	-	-	-
6	245,0 / 243,0	7,49 / 7,51	7,10	24,6	83,1
13	251,9 / 251,6	7,53 / 7,56	7,19	25,2	95,9
20	246,5 / 249,7	7,58 / 7,69	7,29	24,7	118,8
27	240,3 / 240,2	7,74 / 7,81	7,67	24,3	99,8
34	263,8 / 264,0	7,70 / 7,87	7,50	24,2	91,3
42	262,9 / 261,3	7,64 / 7,80	6,76	24,7	108,3
48	281,6 / 277,3	7,50 / 7,63	5,13	25,5	98,8
55	256,5 / 261,3	7,91 / 7,82	7,96	24,9	72,0
61	254,6 / 257,2	7,43 / 7,63	6,80	22,9	93,7
69	244,3 / 274,0	7,42 / 7,48	5,50	23,5	91,1
78	174,1 / 185,5	7,27 / 7,39	0,87	26,1	29,4
84	177,7 / 150,8	7,67 / 7,79	0,31	26,2	27,0
89	-75,5 / -28,2	7,88 / 7,94	0,41	25,3	49,8

Tabulka P4.3 Parametry denitrifikace ve fluidním biofiltru 2. násada

Čas (den)	ORP (mV)	pH	O ₂ (mg.l ⁻¹)	Teplota (°C)	Průtok (l.h ⁻¹)
	zásobník/přepad	zásobník/přepad	zásobník	zásobník	přepad
0	155,5 / 167,1	7,89 / 7,81	0,51	25,3	59,2
9	147,6 / 137,9	7,85 / 7,70	0,44	25,2	56,6
14	186,2 / 192,5	7,89 / 7,88	0,43	25,9	79,8
21	220,3 / 223,4	8,02 / 7,92	0,78	25,6	83,0
28	193,5 / 196,0	8,09 / 8,08	0,87	27,8	73,1
35	152,3 / 154,9	8,17 / 8,07	0,39	29,0	93,1
42	181,0 / 176,9	8,43 / 8,43	1,50	26,6	90,3

Příloha 5

Tabulka P5.1 Parametry denitrifikace v sírovém denitrifikátoru při počátečním testování

Čas (den)	ORP (mV)	pH	O ₂ (mg.l ⁻¹)	Teplota (°C)	Průtok (l.h ⁻¹)
	zásobník/přepad	zásobník/přepad	zásobník	zásobník	přepad
0	118,3 / 137,8	6,71 / -	6,10	30,6	-
4	266,3 / 237,0	5,68 / 6,03	6,21	30,8	-
11	263,5 / 263,5	5,92 / 4,28	5,92	30,6	-
18	264,1 / 275,3	5,36 / 4,89	5,87	29,9	-
21	263,9 / 278,2	5,59 / 5,37	6,81	30,3	-
25	253,5 / 256,1	5,53 / 5,42	5,21	30,4	-
27	253,9 / 259,5	5,56 / 5,35	6,57	30,6	-
32	282,6 / 293,4	5,79 / 5,46	4,84	30,2	2,30
35	269,2 / -	5,59 / -	6,54	30,8	-
39	261,2 / 272,6	5,82 / 5,47	6,42	30,6	1,53
43	-	6,03 / 5,71	-	30,0	1,64
47	-	6,43 / 6,21	-	29,0	0,42
49	-	6,53 / 6,60	-	28,5	4,20
53	276,1 / 279,9	6,94 / 6,93	6,16	28,0	2,60

Tabulka P5.2 Parametry denitrifikace v sírovém denitrifikátoru 1. násada

Čas (den)	ORP (mV)	pH	O ₂ (mg.l ⁻¹)	Teplota (°C)	Průtok (l.h ⁻¹)
	zásobník/přepad	zásobník/přepad	zásobník	zásobník	přepad
0	-	-	-	-	-
6	282,6 / 310,2	6,02 / 5,57	6,62	30,1	-
13	303,9 / 302,7	5,54 / 5,32	5,50	29,6	3,97
20	229,4 / 258,6	6,39 / 3,18	6,53	31,6	0,10
27	285,5 / 286,5	7,16 / 7,03	6,60	28,9	0,96
34	285,7 / 326,5	6,41 / 4,90	6,65	29,0	0,40
42	277,3 / 341,4	6,54 / 5,04	6,63	31,2	0,25
47	277,8 / 363,9	6,21 / 4,75	6,95	31,6	0,14
55	276,0 / 288,2	6,53 / 4,90	6,90	31,8	1,76
62	275,7 / 279,0	5,04 / 4,76	-	31,1	0,96
69	258,6 / 287,4	4,93 / 4,48	5,89	31,6	1,40
76	204,6 / 311,3	6,85 / 4,58	6,12	33,1	0,78
83	237,1 / 253,6	4,88 / 4,79	4,70	31,2	14,4
90	222,6 / 235,2	4,74 / 4,57	2,46	32,9	12,5
97	233,1 / 282,0	4,33 / 4,85	5,22	32,9	0,67
105	220,2 / 282,9	5,24 / 4,26	3,25	32,8	0,79
111	124,5 / 107,2	6,12 / 6,23	5,81	29,6	0,70
119	154,2 / 206,3	4,92 / 4,62	2,42	33,2	0,76

Tabulka P5.3 Parametry denitrifikace v sírovém denitrifikátoru 2. násada

Čas (den)	ORP (mV)	pH	O ₂ (mg.l ⁻¹)	Teplota (°C)	Průtok (l.h ⁻¹)
	zásobník/přepad	zásobník/přepad	zásobník	zásobník	přepad
0	-	-	-	-	-
7	215,0 / 273,3	5,32 / 4,51	4,52	32,8	-
14	156,6 / 146,0	5,57 / 4,96	2,10	32,4	-

Příloha 6

Tabulka P6.1 Hodnoty ORP v lahvích S2.1–S2.8 s rozdílnou počáteční koncentrací NO₃⁻

Čas (den)	ORP (mV)							
	Počáteční koncentrace NO ₃ ⁻ (mg.l ⁻¹)							
	10	50	100	150	200	250	300	350
0	240,7	249,7	254,6	257,7	255,9	267,3	267,2	271,7
7	258,0	242,2	267,7	283,3	339,4	329,0	326,6	324,6
15	326,6	339,2	356,2	351,7	355,3	356,2	356,4	357,0
22	348,7	353,5	382,6	384,2	385,9	384,3	384,7	384,5
28	330,4	354,4	371,4	366,6	366,4	368,8	368,3	70,4
35	159,5	68,2	100,3	41,1	74,4	73,0	70,2	96,9
43	113,3	-348,9	-86,3	-199,6	-136,5	-130,1	-90,3	-88,1
54	189,5	-156,3	-104,0	-117,1	-52,1	-53,2	-35,1	10,6
62	157,1	-60,9	-192,6	-40,1	-16,5	3,3	7,9	29,5

Tabulka P6.2 Hodnoty pH v lahvích S2.1–S2.8 s rozdílnou počáteční koncentrací NO₃⁻

Čas (den)	pH							
	Počáteční koncentrace NO ₃ ⁻ (mg.l ⁻¹)							
	10	50	100	150	200	250	300	350
0	6,13	6,20	6,23	6,38	6,35	6,33	6,39	6,35
7	4,55	5,55	5,65	5,15	5,10	5,47	5,79	5,91
15	-	-	-	-	-	-	-	-
22	4,39	4,41	4,33	4,38	4,36	4,45	4,47	4,55
28	4,26	4,32	4,26	4,31	4,34	4,40	4,35	4,47
35	5,47	6,69	6,61	6,63	6,67	6,67	6,65	6,56
43	5,19	6,63	6,84	6,75	6,87	6,90	6,89	6,91
54	4,38	6,41	6,88	7,03	7,18	7,23	7,15	7,17
62	4,63	6,17	6,56	7,12	7,12	7,10	7,02	7,17

Tabulka P6.3 Koncentrace rozpuštěného kyslíku v lahvích S2.1–S2.8 s rozdílnou počáteční koncentrací NO_3^-

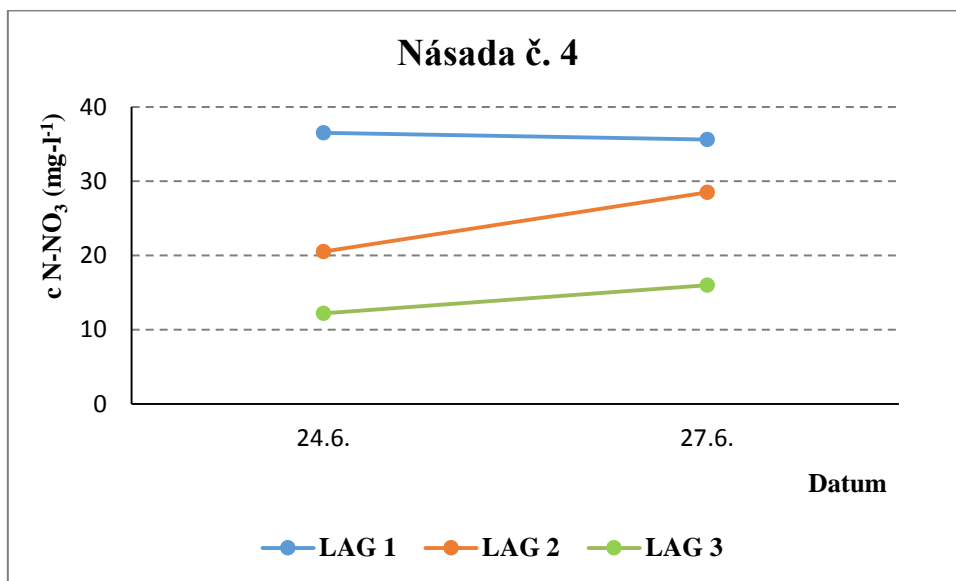
Čas (den)	c O_2 (mg.l ⁻¹)							
	Počáteční koncentrace NO_3^- (mg.l ⁻¹)							
	10	50	100	150	200	250	300	350
0	7,40	7,49	7,55	7,45	7,43	7,41	7,49	7,24
7	7,03	7,08	7,36	7,23	6,91	7,08	7,26	6,99
15	-	-	-	-	-	-	-	-
22	6,66	6,37	6,53	6,61	6,51	6,67	6,71	6,92
28	5,92	6,32	6,73	6,60	6,81	6,78	6,65	6,56
35	0,09	0,06	0,05	0,05	0,04	0,05	0,04	0,06
43	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,08	0,07
54	2,83	0,85	0,04	0,06	0,88	0,63	0,56	1,12
62	0,59	0,62	0,69	1,32	1,24	0,98	0,68	1,74

Příloha 7

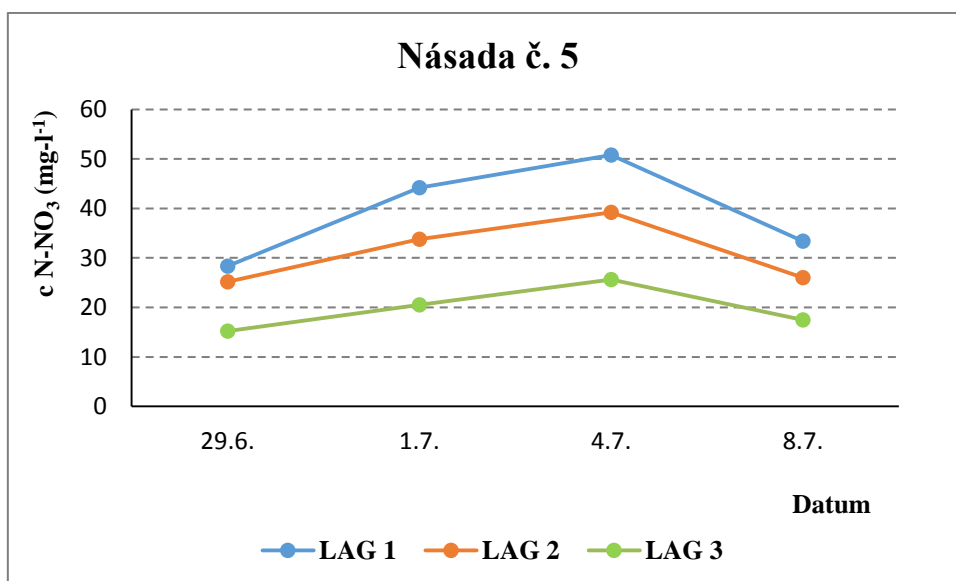
Tabulka P7.1 Parametry denitrifikace pro nádržky s Kaly 1–3

Čas (den)	ORP (mV)	pH	O ₂ (mg.l ⁻¹)	Teplota (°C)
Nádržka 1 – Kal 1				
1	90,4	6,55	7,80	20,4
5	78,3	6,40	2,56	19,6
7	54,7	7,17	0,61	19,1
12	57,7	7,24	0,54	18,9
16	59,6	7,26	0,52	19,1
20	54,4	7,39	0,48	19,2
21	42,9	7,53	0,57	19,0
22	74,7	8,08	0,47	19,6
23	-157,0	7,33	0,90	20,1
27	-221,6	7,28	0,57	20,0
29	-29,5	7,80	0,58	21,9
30	-76,2	8,48	0,49	22,5
34	-145,8	8,82	0,56	19,5
36	-118,0	8,48	0,97	18,6
41	-115,9	8,43	0,70	18,9
Nádržka 2 – Kal 2				
2	88,9	6,82	0,53	19,5
6	-234,6	7,20	0,47	18,6
13	-209,4	8,15	0,52	19,0
Nádržka 3 – Kal 3				
2	198,1	6,65	5,95	19,5
6	225,6	6,96	5,56	18,6
13	90,5	7,24	10,77	19,1

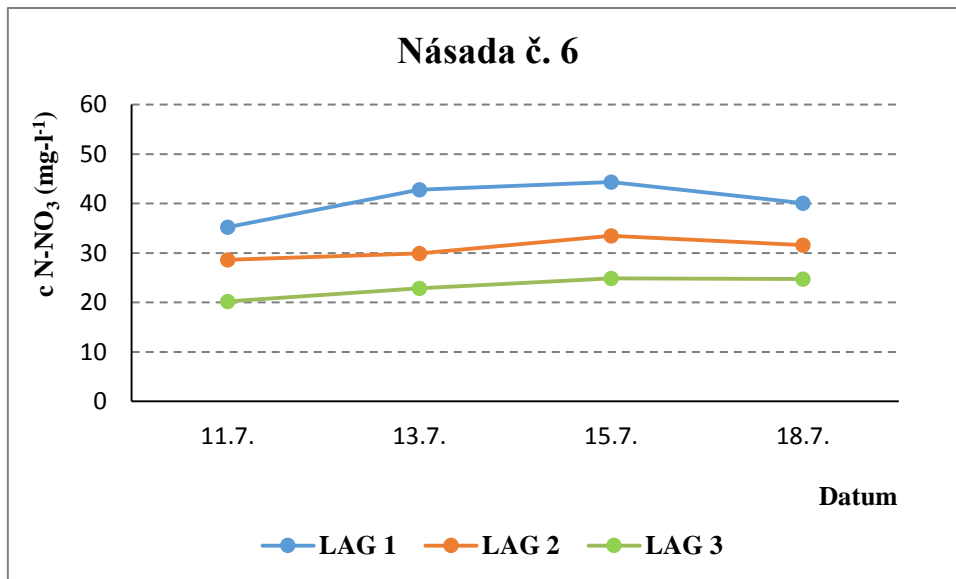
Příloha 8



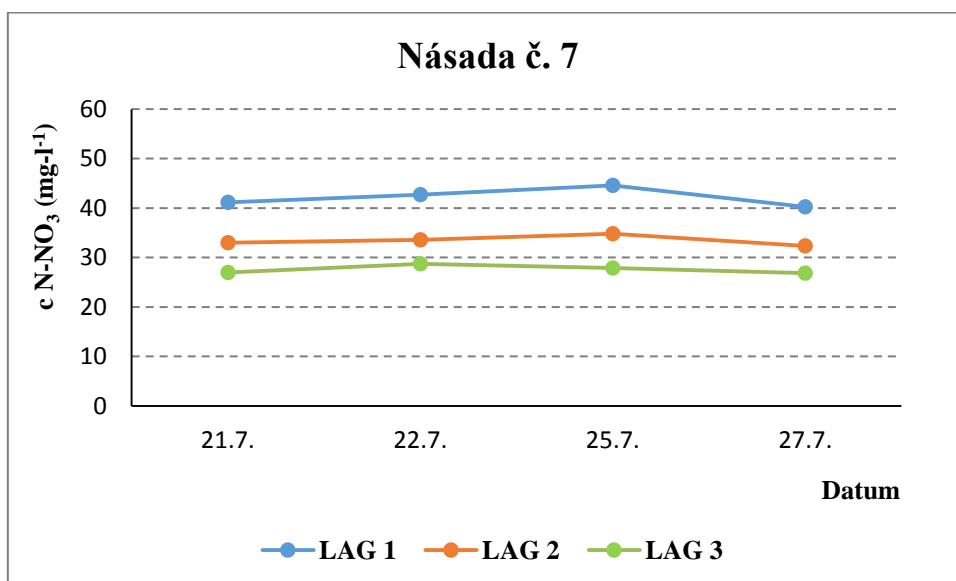
Obr. P8.1 Časový průběh koncentrace $N-NO_3$ u násady č. 4, 22.6.2011 dávkována počáteční koncentrace $42,2 \text{ mg.l}^{-1} N-NO_3$



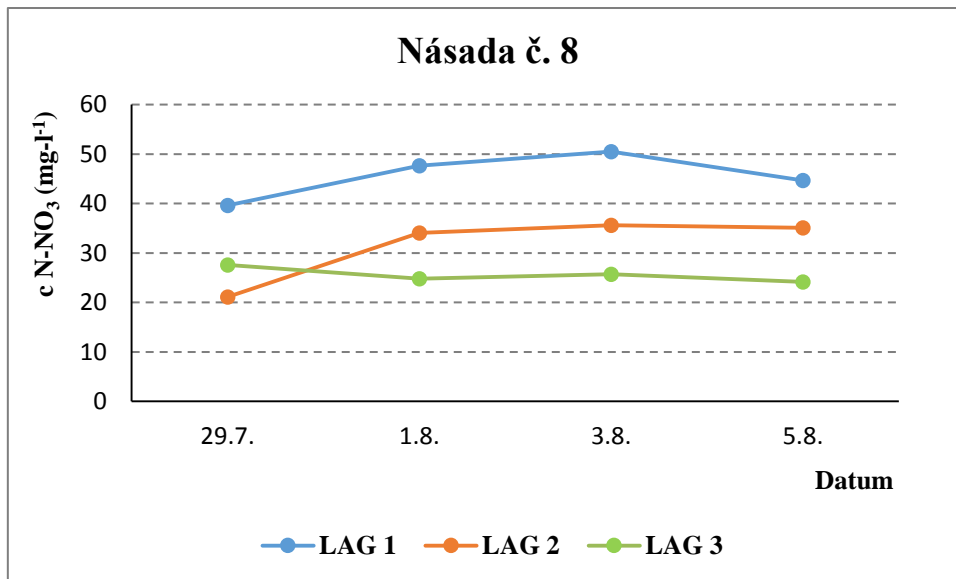
Obr. P8.2 Časový průběh koncentrace $N-NO_3$ u násady č. 5, 29.6.2011 dávkována počáteční koncentrace $62,6 \text{ mg.l}^{-1} N-NO_3$



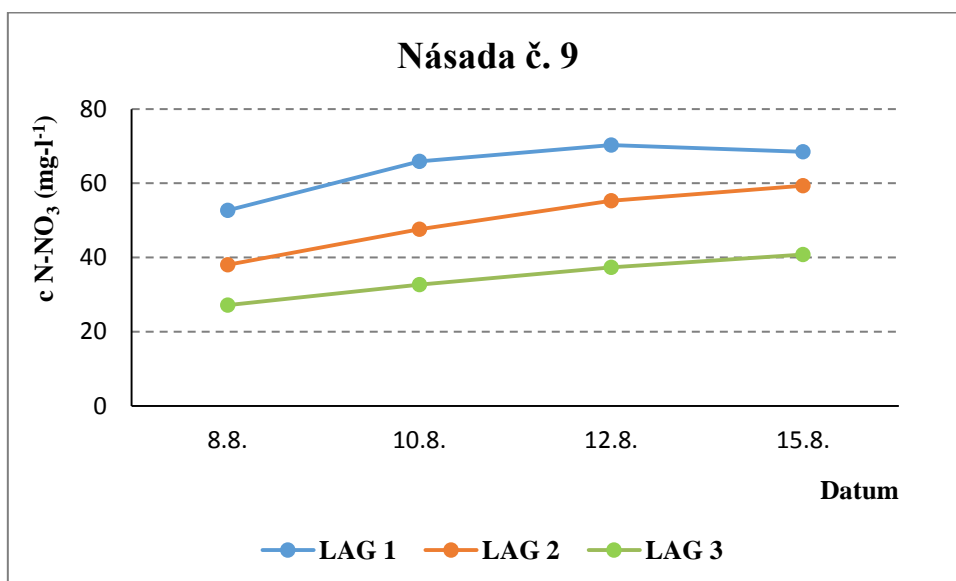
Obr. P8.3 Časový průběh koncentrace $N-NO_3$ u násady č. 6, 11.7.2011 dávkována počáteční koncentrace $51,3 \text{ mg.l}^{-1} N-NO_3$



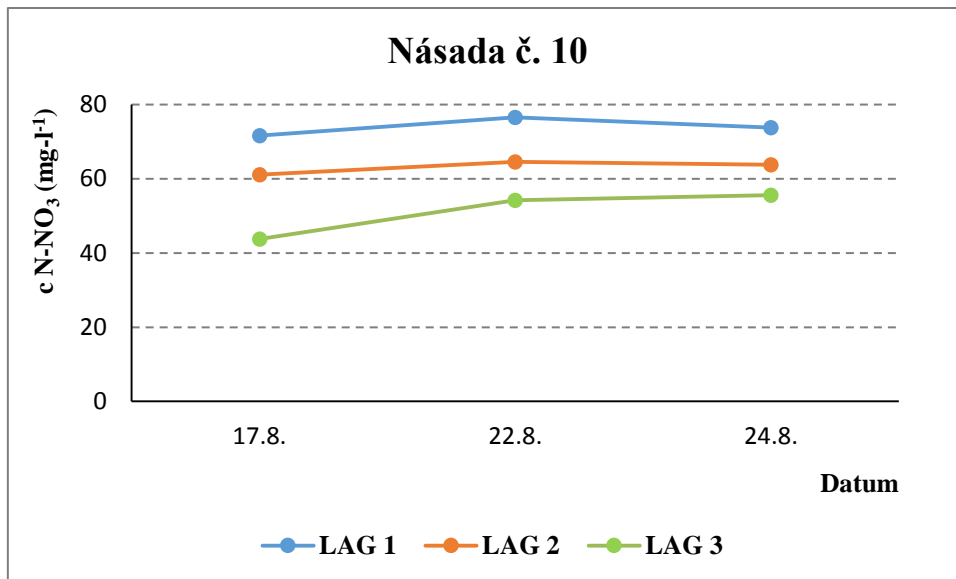
Obr. P8.4 Časový průběh koncentrace $N-NO_3$ u násady č. 7, 19.7.2011 dávkována počáteční koncentrace $54,5 \text{ mg.l}^{-1} N-NO_3$



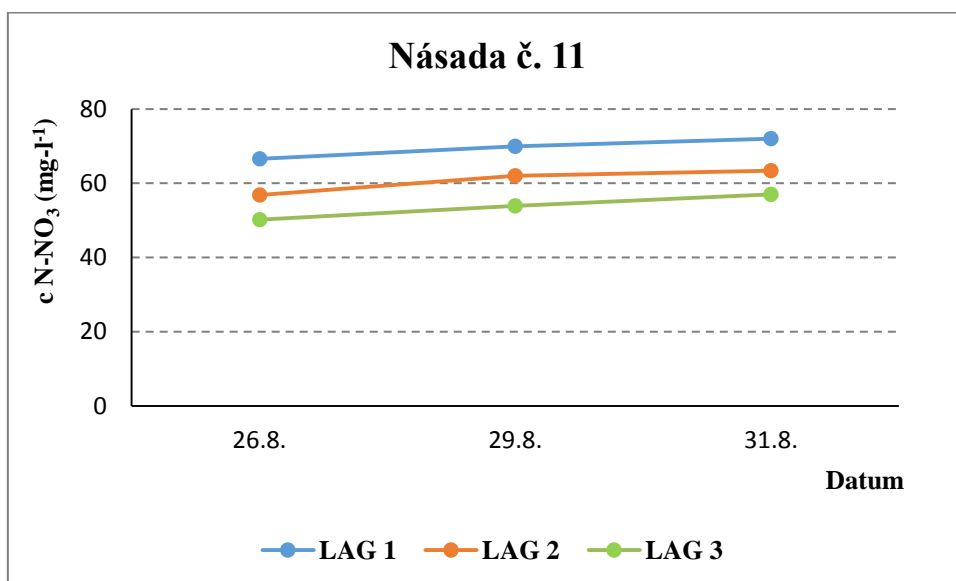
Obr. P8.5 Časový průběh koncentrace $N-NO_3$ u násady č. 8, 29.7.2011 dávkována počáteční koncentrace $67,7 \text{ mg.l}^{-1} N-NO_3$



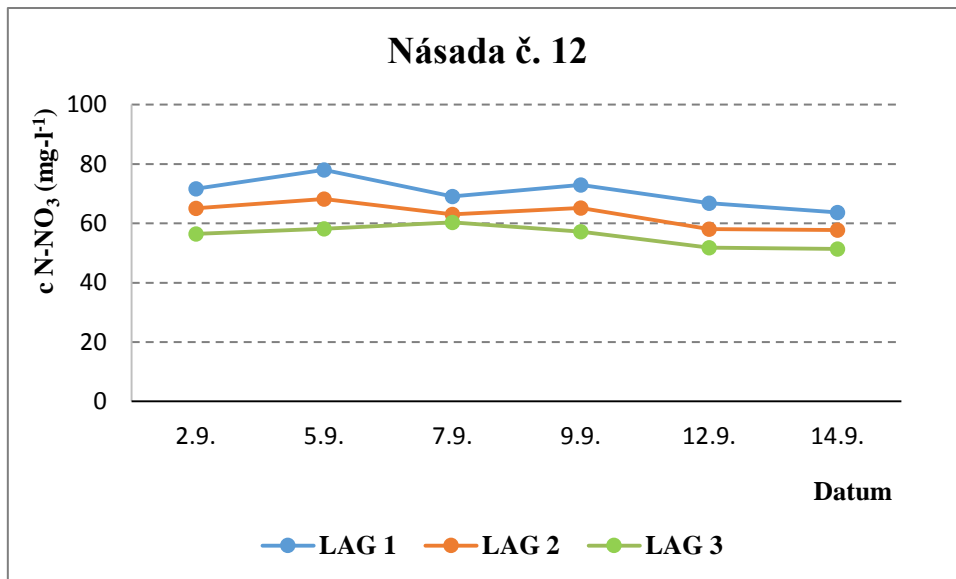
Obr. P8.6 Časový průběh koncentrace $N-NO_3$ u násady č. 9, 8.8.2011 dávkována počáteční koncentrace $95,3 \text{ mg.l}^{-1} N-NO_3$



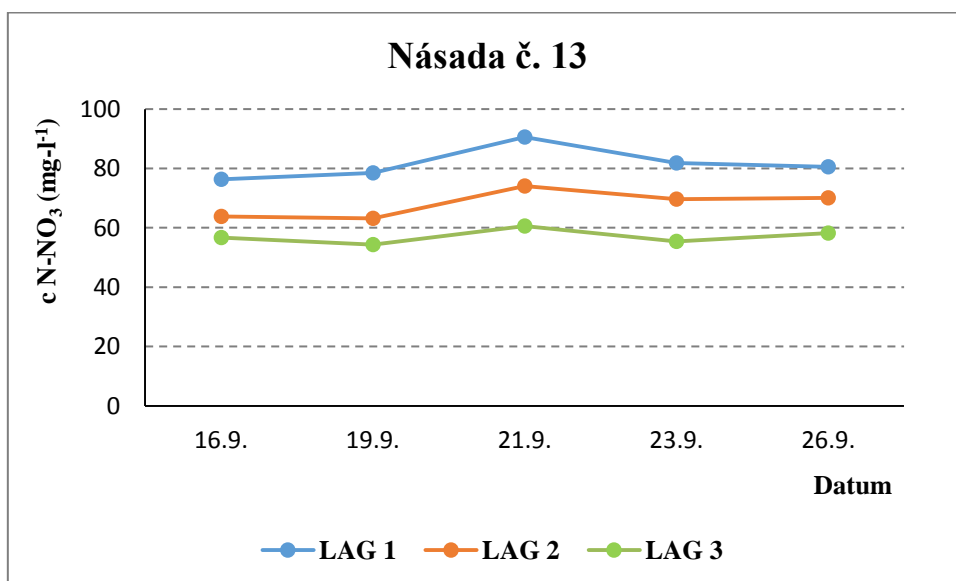
Obr. P8.7 Časový průběh koncentrace $N\text{-NO}_3$ u násady č. 10, 16.8.2011 dávkována počáteční koncentrace $102,0 \text{ mg.l}^{-1} N\text{-NO}_3$



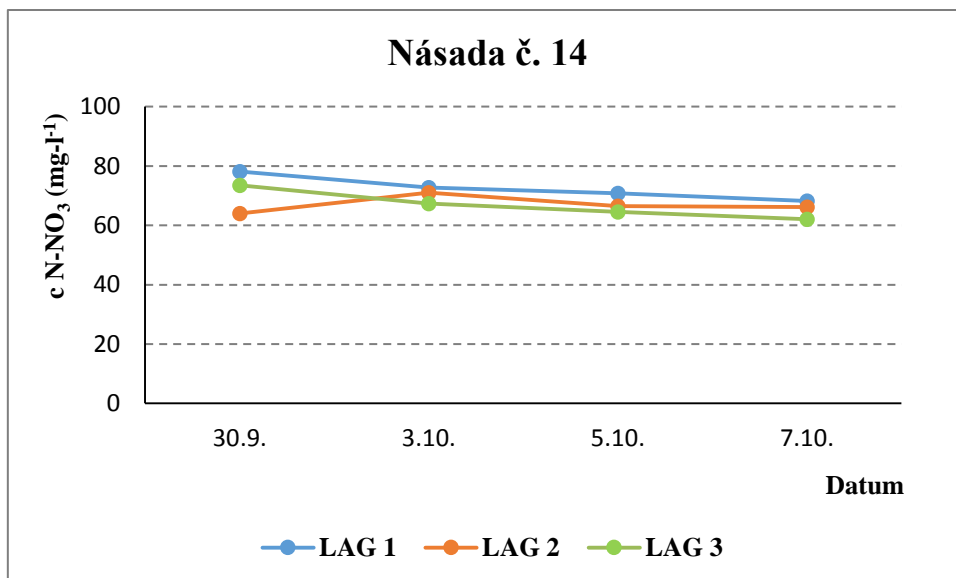
Obr. P8.8 Časový průběh koncentrace $N\text{-NO}_3$ u násady č. 11, 26.8.2011 dávkována počáteční koncentrace $87,1 \text{ mg.l}^{-1} N\text{-NO}_3$



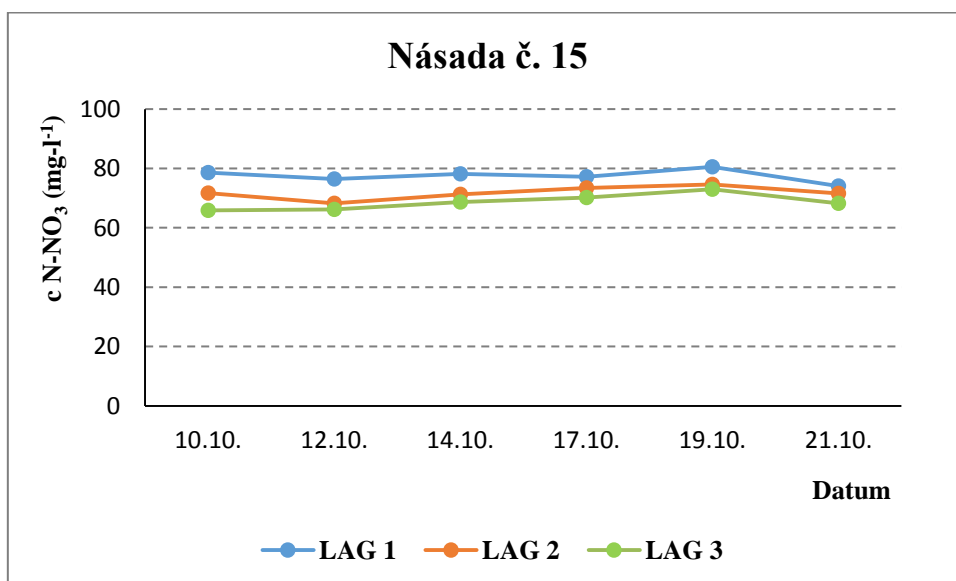
Obr. P8.9 Časový průběh koncentrace $N-NO_3$ u násady č. 12, 2.9.2011 dávkována počáteční koncentrace $78,9 \text{ mg.l}^{-1} N-NO_3$



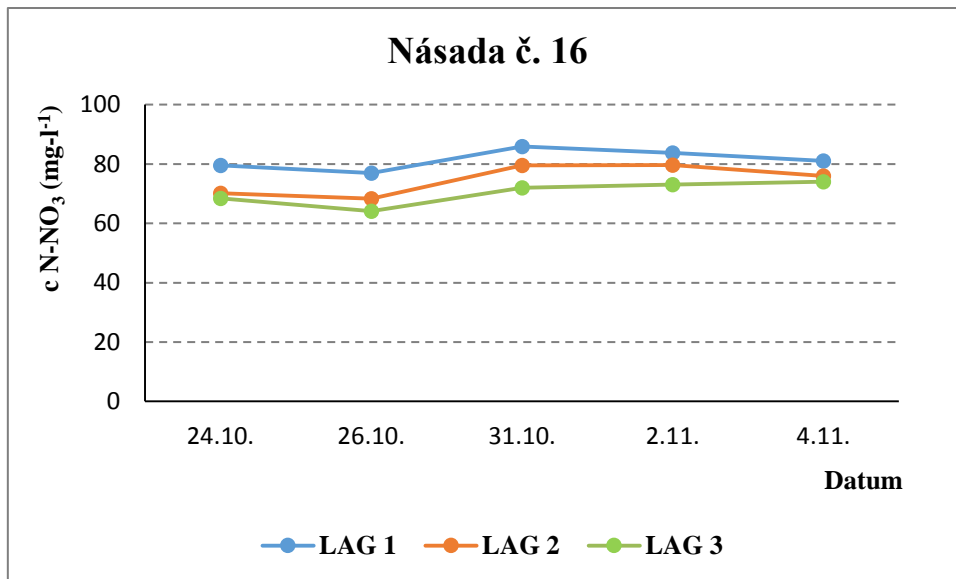
Obr. P8.10 Časový průběh koncentrace $N-NO_3$ u násady č. 13, 16.9.2011 dávkována počáteční koncentrace $106,8 \text{ mg.l}^{-1} N-NO_3$



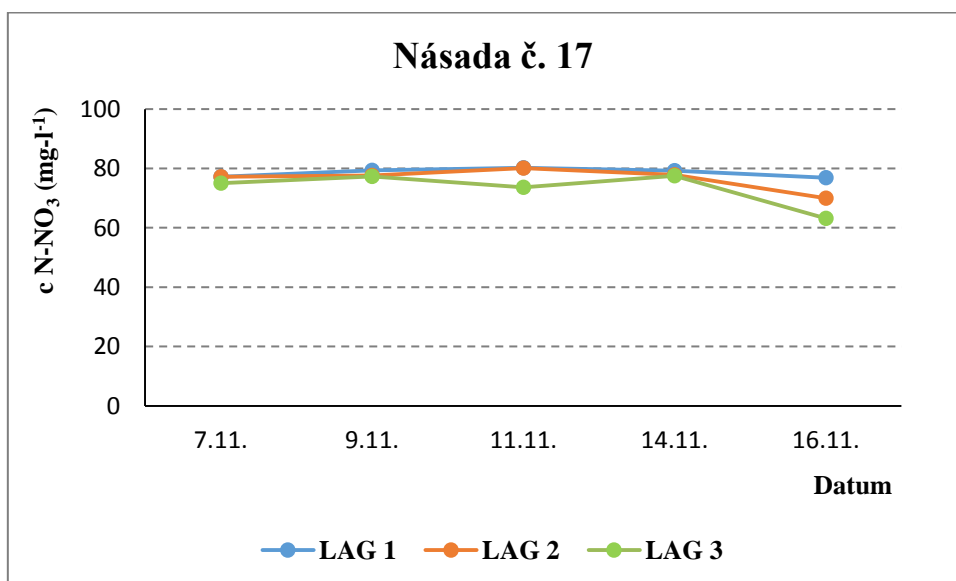
Obr. P8.11 Časový průběh koncentrace $N-NO_3$ u násady č. 14, 27.9.2011 dávkována počáteční koncentrace $70,3 \text{ mg.l}^{-1} N-NO_3$



Obr. P8.12 Časový průběh koncentrace $N-NO_3$ u násady č. 15, 7.10.2011 dávkována počáteční koncentrace $77,7 \text{ mg.l}^{-1} N-NO_3$



Obr. P8.13 Časový průběh koncentrace $N-NO_3$ u násady č. 16, 21.10.2011 dávkována počáteční koncentrace $95,7 \text{ mg.l}^{-1} N-NO_3$



Obr. P8.14 Časový průběh koncentrace $N-NO_3$ u násady č. 17, 4.11.2011 dávkována počáteční koncentrace $65,6 \text{ mg.l}^{-1} N-NO_3$