Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin

Biologické čištění skládkového výluhu za účelem odstranění dusíkatého znečištění

Diplomová práce

Autor práce: Bc. Eva Došková

Obor studia: Odpady a jejich využití

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

© 2019 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci Biologické odstranění skládkového výluhu za účelem odstranění dusíkatého znečištění-jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 12.4.2019 _____

Poděkování

Ráda bych touto formou chtěla poděkovat Ing. Pavlu Švehlovi, Ph. D. za jeho ochotu, připomínky a vstřícnost při konzultacích a vypracování diplomové práce. Ráda bych poděkovala Ing. Pavlu Míchalovi, Ph.D. za pomoc při praktické části této práce.

Výzkum realizovaný v rámci diplomové práce byl součástí aktivit spojených s řešením projektu podporovaného MZe ČR v rámci NAZV, registrační číslo projektu QK1710176. Děkujeme poskytovateli dotace za finanční podporu výzkumu.

Souhrn: Biologické čištění skládkového výluhu za účelem odstranění dusíkatého znečištění

Aplikace zkrácené nitrifikace (nitritace) a anaerobní oxidace amoniaku (anammox) je jednou z variant čištění odpadní vody s vysokým zatížením dusíkem. Tento systém je jednou z možností, jak nejefektivněji odstranit N-amon z odpadních vod. Typickými odpadními vodami s vysokým obsahem N-amon jsou skládkový výluh a kalová voda. Ty zatěžují čistírny odpadních vod (ČOV) dusíkem a vytvářejí problémy svým zpracováním. Mohou způsobovat nedodržení legislativních limitů na odtoku z ČOV. Tento laboratorní pokus je zaměřený na předčištění směsi kalové vody a skládkového výluhu. Snahou je snížit co nejvíce provozní náklady a omezit zatížení aktivačního procesu ČOV dusíkem.

Pokus probíhal ve dvou reaktorech na sebe navazujících po dobu 365 dnů. První model byl reaktor se semikontinuálním průtokem (SBR) ve kterém byla udržována nitritace. Model byl provozován ve 4 cyklech za 24 hodin. Udržení nitritace bylo dosaženo inhibičním vlivem volného amoniaku společně s volnou kyselinou dusitou. Vstupní odpadní vodou byl skládkový výluh ředěný 3:1 kalovou vodou, obě odpadní vody byly dováženy z Biologické čistírny odpadních vod Pardubice (BČOV). Průměrné koncentrace ve vstupní vodě činily u N-amon 800 mg/l, CHSK 2000mg/l. Reaktor byl provozován při průměrné teplotě 23±**1,5** °C, průměrné koncentrace kyslíku v nitritačním reaktoru byly rozdílné na začátku 6,7±**1,5** mg/l a na konci procesu 5,4±**1,5 mg/l**. Cílem byla částečná oxidace amoniakálního dusíku N-amon společně s akumulací dusitanu ($N\text{-}NO_2^-$), bez další oxidace na dusičnany ($N\text{-}NO_3^-$). Výstupní voda z reaktoru slouží jako vstupní do navazujícího reaktoru s procesem anammox. Anammox proces probíhal po stejnou dobu jako nitritace v kontinuálně protékáném reaktoru (CSTR) se směšovací aktivací při nízkých koncentracích kyslíku, které průměrně dosahovaly 0,24±**0,26** mg/l. Teplota se pohybovala průměrně okolo 23±**2,5** °C. Průměrné koncentrace ve vstupní vodě činily u N-amon 380 mg/1, $N\text{-}NO_2^-$ 500 mg/l a CHSK 1700 mg/l.

Po dobu jednoho roku byla pozorována čistící účinnost postupu nitritace/ anammox na vysoce znečištěnou odpadní vodu. Snahou bylo dosáhnout účinného odstranění N-amon z předčištěné odpadní vody. Výsledky naznačují, že je možné provozovat nitritaci/ anammox na tento typ skládkového výluhu a kalové vody. Snahou je přizpůsobit celý proces podmínkám ve kterých je tento režim možné provozovat na ČOV. Vstupní voda do nitritačního reaktoru měla průměrné koncentrace N-amon= 750mg/l a ve výstupní vodě se snížily na N-amon =280mg/l, $N\text{-}NO_2^-$ = 570 mg/l a $N\text{-}NO_3^-$ = 41 mg/l. Účinnost odstraněného dusíku v anammox reaktoru dosahovala až 100 %.

Klíčová slova: skládkový výluh; odstraňování dusíku; nitrifikace; nitritace; inhibice

Biological Treatment of Landfill Leachate with the Aim to Remove Nitrogenous Pollution

Application of short-cut nitrification (nitritation) and anaerobic oxidation of ammonia (anammox) is one of the variants of wastewater treatment with high nitrogen load. This system is one of the most effective ways to remove total ammonia nitrogen (TAN) from wastewater. Typical wastewater with high TAN concentration is landfill leachate and reject water. They burden the wastewater treatment plants (WWTPs) with nitrogen and create problems by their treatment. They may cause non-compliance with legislative limits at the outflow from the WWTP. This laboratory experiment is focused on pretreatment of reject water and landfill leachate. The aim is to reduce operating costs as much as possible and reduce nitrogen load on the WWTP activation process.

The experiment took place in two consecutive reactors for 365 days. The first model was a semi-continuous flow reactor (SBR) in which nitritation was maintained. The model was operated in 4 cycles per 24 hours. Maintenance of nitritation was achieved by the free ammonia and free nitrous acid inhibitory effect. The input waste water was a landfill leachate diluted 3: 1 with reject water, both waste waters were imported from the Biological Wastewater Treatment Plant Pardubice (BČOV). Average concentrations in the inlet water were TAN 800 mg/l, COD 2000 mg/l. The reactor was operated at an average temperature of 23±1,5 °C, the average oxygen concentrations in the nitrite reactor were different at the start of the 6,7±1,5 mg/l and at the end of the proces 5,4±1,5 mg/l. The aim was to partially oxidize the TAN to nitrite ($N\text{-}NO_2^-$), without further oxidation to nitrates ($N\text{-}NO_3^-$). The outlet water from the reactor serves as an inlet to the completely stirred tank reactor applying anammox process at low oxygen concentrations, reaching 0,24±0,26 mg/l on average. The temperature reached 23±2,5 °C on average. Mean concentrations in the feed water reached 380 mg/l, 500 mg / l and 1700mg/l for TAN and $N\text{-}NO_2^-$COD, respectively.

The efficiency of the nitrite / anammox process for highly contaminated waste water was monitored for one year. Efforts have been made to effectively remove the TAN from the pretreated wastewater. The results indicate that nitritation / anammox can be operated on this type of landfill leachate and reject water. The aim is to adapt the whole process to the conditions in which this regime can be operated at the WWTP. The inlet water to the nitration reactor shows a concentration of TAN reaching 750mg/l on average which was decreased to 280 mg/l in the effluent, $N\text{-}NO_2$ and $N\text{-}NO_3^-$ concentration reached 570 mg/l and 41 mg/l in the effluent from nitritation reactor. 41 mg / L. The efficiency of the removed nitrogen in the anammox reactor was up to 100%.

Keywords: landfill leachate; nitrogen removal; nitrification; nitritation; inhibition

1. Obsah

1. Úvod 8

2. Cíl práce 9

3. Literární rešerše 10
3.1. Skládkování 10
3.2. Průběh rozkladu organické hmoty v tělese skládky 11
3.2.1. Hydrolýza 12
3.2.2. Hydrolýza/fermentace 12
3.2.3. Acetogeneze 12
3.2.4. Metanogeneze 12
3.2.5. Oxidace 13
3.2.6. Změna výluhu v 5 stadiích rozkladu 13
3.3. Vody s vysokým obsahem dusíku 14
3.3.1. Skládkový výluh 14
3.3.2. Kalová voda 14
3.4. Problematika čištění skládkového výluhu 15
3.4.1. Fyzikálně-chemické procesy 16
3.4.1.1. Reverzní osmóza 16
3.4.1.2. Adsorpce 17
3.4.1.3. Srážení, flokulace 17
3.4.2. Biologické procesy 17
3.5. Technické provedení reaktorů 23

3. Materiál a metody 25

4.1. Založení pokusu 25
4.1.1. Nitritační reaktor (SBR) 25
4.1.2. Anammox reaktor 27
4.1.3. Průměrné vlastnosti vstupní vody 28
4.1.3.1. Nitritační reaktor 28
4.1.3.2. Kalová voda z BČOV 29
4.1.3.3. Skládkový výluh-skládka KO Zdechovice 29
4.1.3.4. Reaktor anammox 30
4.2. Stanovení fyzikálně-chemických vlastností 30
4.2.1. Stanovení koncentrace N-amon 30
4.2.2. Stanovení koncentrace N-NO_3^- 30
4.2.3. Stanovení koncentrace N-NO_2^- 31
4.2.4. Stanovení koncentrace CHSK 31
4.2.5. Stanovení veškerých (VL), rozpuštěných (RL) a nerozpuštěných látek (NL), stanovení ztrát žíháním 31

4.3. Výpočty 32
4.3.2. Koncentrace volného amoniaku (FA) (mg/l) 32
4.3.3. Koncentrace kyseliny dusité (FNA) (mg/l) 32
5. Výsledky 33
5.1. Nitritační reaktor 33
5.1.1. Teplota 33
5.1.2. Hodnota pH 33
5.1.3. Koncentrace O_2 34
5.1.4. Koncentrace N-amon 34
5.1.5. Účinnost odstranění N-amon 35
5.1.6. Porovnání dusíkatých forem 36
5.1.7. Koncentrace volného amoniaku (FA) 37
5.2. Anammox reaktor 37
5.2.1. Teplota 37
5.2.2. Hodnota pH 38
5.2.3. Koncentrace O_2 38
5.2.4. Koncentrace N-amon 39
5.2.5. Koncentrace N-NO_2^- 40
5.2.6. Účinnost odstranění N-amon, N-NO_2^-, ... 40
6. Diskuze 42
6.1. Vliv teploty 42
6.2. Vliv koncentrace O_2 44
6.3. Vliv hodnoty pH 44
6.4. Průběh odstranění N-amon 45
6.5. Koncentrace FA a FNA 46
6.6. Realizace na BČOV 46
7. Závěr 49
8. Seznam literatury 50
9. Seznam zkratek 59

1. Úvod

Zvyšováním kvality lidského života se zvyšuje i produkce komunálních odpadů. Jeden ze způsobu jejich likvidace je konečné ukládání na půdu, skládkování. To sebou nese mimo jiné problém spočívající v tvorbě velkého množství skládkového výluhu, který musí být likvidován. Jednoduchou variantou jeho likvidace je odvoz na čistírnu odpadních vod (ČOV), kde tato voda způsobuje problémy svým vysokým obsahem N-amon na čistící systém. Procesy na čištění skládkového výluhu jsou nákladné a cílem ČOV je tyto náklady snížit a dodržet legislativní limity na odtoku z ČOV. Jednou z možností, jak snížit zatížení ČOV dusíkem je skládkový výluh předčistit před vpuštěním do systému.

Na odpadní vody s vysokými koncentraci N-amon se ve světě používá kombinace čištění nitritace/denitritace nebo navazující proces nitritace/ anammox, který byl použit v tomto laboratorním pokusu. Společně se skládkovým výluhem bylo v procesu čištění použita kalová voda, která vzniká na ČOV povětšinou ve stabilním množství s minimálním časovými výkyvy a jejím zředěním se snižuje inhibice skládkového výluhu na mikroorganismy.

Pro provozní aplikace nitritace/anammox je zatím největší překážkou teplota potřebná pro správnou funkci anammox bakterií. Optimální teplotní podmínky pro proces anaerobní oxidace amoniaku jsou od 30 do 40 °C, což jsou teploty nereálné k provozování anammox procesu na ČOV v České republice. Snahou většiny experimentů je udržet aktivitu těchto organismů i při podstatně nižší teplotě.

2. Cíl práce

Cílem práce je prokázat čistící účinnost postupu nitritace/anammox aplikovaného na směs skládkového výluhu ze skládky komunálního odpadu ve Zdechovicích a kalové vody z Biologické čistírny odpadních vod v Pardubicích (BČOV). Nejprve se musí samotný proces adaptovat a snahou je dosáhnout ideálních podmínek a rovnováhy mezi nitritačním reaktorem a anammox reaktorem. Použité odpadní vody pocházejí z BČOV, kde se v provozních podmínkách do budoucna počítá s aplikací tohoto systému předčištění. Úkolem je snížení vysokých koncentrací N-amon v těchto odpadních vodách. Dalším krokem pokusu je snaha o dosažení podmínek reálných v samotném provozu BČOV.

3. Literární rešerše

3.1. Skládkování

Zvyšování populace obyvatelstva, rychlá urbanizace a snadný přístup ke spotřebnímu zboží vedly k mnoha environmentálním problémům (Gouvenia, 2012). Jedním dlouhodobějším problémem je velké množství vznikajícího komunálního odpadu (KO) a jeho způsob likvidace. Konečnou likvidací KO v mnoha zemích stalo ukládání odpadu na půdu, tedy skládkování (Mor a kol., 2006). Tuhý odpad uložený na půdě podléhá přeměnám, tím vznikají vedlejší produkty jako je skládkový plyn a skládková výluh (SV) (Baun a kol., 2003). Vznikající produkty skládky se mohou při nesprávné manipulaci dostávat do prostředí, průsakem vody nebo únikem plynu. Ty mohou znečišťovat okolí skládky a způsobovat zdravotní a ekologické problémy. V minulosti probíhalo skládkování volně bez větších ochranných zásahů. V 90. letech dvacátého století došlo k zásadním změnám ochrany skládky před únikem SV a skládkového plynu. Vznikají řízené skládky. Ty musí být navrženy tak, aby nedocházelo k ohrožení lidského zdraví. Zároveň nesmí vytvářet riziko pro vodu, půdu, ovzduší, rostliny a zvířata. Stavba skládky musí být realizována tak, aby neobtěžovala své okolí hlukem/ pachy a nepříznivě neovlivnila krajinu. Omezování produktů skládky je zamezeno výstavbou ochranných bariér. Při výstavbě skládky se nejprve buduje drenážní systém, kterým je skládkový výluh zachycen a odváděn do jímek, odtud se transportuje k dalšímu zpracování. Skládkový plyn je zachycován porézním potrubím v tělese skládky a čištěn pomocí biofiltrů. Předčištěný plyn je zpracováván v areálu skládky, slouží jako palivo pro výrobu energie a tepla. Nejlepší dostupné techniky a požadované normy se snaží minimalizovat negativní dopady skládkování pomocí účinného monitorování a řízení skládky. Skládkování představuje dlouhodobě potencionální riziko ohrožení a toto riziko může snížit několik faktorů již před samotnou výstavbou: umístění skládky, monitorování po celou dobu životnosti, provozování a navržení ochranných barier (Wang, 2013; Dajić a kol., 2016; EPA 2000).

Vznikající skládkový výluh je významným přenašečem kontaminace do okolí skládky. Z toho důvodu je důležité jeho monitorování a sledovaní celkového objemu vod, které se dostávají dovnitř a ven z tělesa skládky společně s kontrolou její kvality. Veškeré informace později pomáhají odhadnout celkový vliv na okolí, pokud dojde k porušení ochranných bariér a k uniku výluhu do okolí (Filip, 2006).

Skládkování s sebou nese spoustu negativních dopadů na okolí úletem lehkých odpadů (plastů, papíru) či vznik zápachu při degradaci odpadu. Samotné zařízení skládky je spojeno se záborem plochy a množstvím nevyužité energie uložené v odpadech. I přes všechna rizika a

nevýhody ztráty materiálu je skládkování ekonomicky jednou z nejlevnějších a nejdostupnějších variant konečné likvidace odpadů. Výhodou je například i jednoduchost odvozu a samotné ukládání odpadu na skládky. Jiné zpracování odpadu v konečném důsledku vyžaduje likvidaci zbytků na skládky. Příkladem je popílek po spalování odpadu.

3.2. Průběh rozkladu organické hmoty v tělese skládky

Principem skládkování je ukládání odpadu na půdu a jeho rozšíření do tenkých vrstev (buněk). Každá vrstva se zhutní, aby se snížil její objem. Přikládají se další vrstvy, po vyčerpání kapacit skládky se vrchní a konečná vrstva, ta je pokryje krycím materiálem, zeminou a skládka je rekultivována (Castrillón a kol., 2010).

Takto uložený tuhý odpad na skládce podléhá fyzikální(zvětrávání), chemické (desorpce) a biologické degradaci, kombinací těchto procesů se vytváří skládkový plyn a SV (Baun a kol., 2003).

Degradací organické frakce odpadu na skládce společně s perkolovanou dešťovou vodou se vytváří vysoce kontaminovaný SV (Castrillón a kol., 2010). Chemické složení výluhu se liší mezi jednotlivými skládkami odpadu a je ovlivněno mnoha faktory: stářím skládky, stupněm zhutnění, vlhkostí odpadu, složením odpadu, stupněm degradace, mikrobiální florou a okolním prostředí (Malina a kol., 1996; Im a kol., 2001).

Proces rozkladu odpadu se mění podle stáří skládky a rozděluje se podle jednoduššího vysvětlení do 4 fází aerobní, anaerobní, metanogenní a fáze stabilizace. Proces degradace organické hmoty odpadu probíhá činností mikroorganismů typických pro danou fázi rozkladu. Těleso skládky je heterogenní povahy, jednotlivé fáze degradace mohou probíhat společně nebo postupně na sebe navazovat (Kjeldsen a kol., 2002). Po dosažení poslední fáze je dosaženo celkové stabilizace skládky (Williams, 2005). Odpad se nejčastěji skládá z těchto základních skupin látek: biologicky odbouratelných, biologicky nerozložitelných, rozpustných, nerozpustných, organických, anorganických, kapalných, pevných, toxických a netoxických (Chofgi a kol., 2004).

Nejprve podléhá degradaci biologicky rozložitelná organická hmota, mezi tyto odpady na skládce KO nejčastěji patří kuchyňský a zahradní odpad, lepenka, papír a některé textilie. Podíl biologicky rozložitelného odpadu na skládce KO je přibližně 66 %. Mezi základní organické látky na skládce patří proteiny, sacharidy, lipidy nebo tuky. Nejrozšířenější sacharidy zahrnují celulózu, škrob a cukry. Proteiny jsou složené z tisícovek aminokyselin a lipidy nebo tuky se skládají především z mastných kyselin (Kjeldsen a kol., 2002).

Podle Williamse (2005) má proces biodegradace odpadu pět fází: Hydrolýza, hydrolýza/ fermentace, acetogeneze, metanogeneze a oxidace.

3.2.1. Hydrolýza

Hydrolýza je první stupeň degradace, probíhá pomocí činnosti aerobních mikroorganismů, které vyžadují v prostředí přítomnost kyslíku. Kyslík se v odpadu vyskytuje ihned po jeho uložení. Hydrolýza probíhá především po dobu přítomnosti kyslíku, proto není přesně stanovena její délka. Délka je ovlivněna technikou ukládaní odpadu, jeho zhutněním a složením. Mikroorganismy metabolizují dostupný kyslík a organické frakce odpadu na oxid uhličitý, jednodušší uhlovodíky a vodu za vzniku tepla (McBean a kol., 1995). Hlavní produkty jsou potom voda a oxid uhličitý, který buď uniká jako plyn nebo se absorbuje do vody za vzniku kyseliny uhličité, která způsobuje okyselení skládkového výluhu (Williams, 2005).

Hydrolýza je exotermní proces, ve kterém jedna molekula glukózy dokáže poskytnou až 2,82 MJ tepla (Kuraš, 2008). Vzniklá teplota v této fázi dosahuje 70-90 °C (McBean a kol., 1995).

Aerobní stádium trvá podle dostupnosti kyslíku několik dní až týdnů. Postupným hutněním odpadu klesá obsah kyslíku a degradace pozvolna přechází do anaerobní fáze (Williams, 2005).

3.2.2. Hydrolýza/fermentace

Proces hydrolýzy vede k vyčerpání kyslíku a dochází k vytvoření anaerobních podmínek, kde se dominantními stávají fakultativně anaerobní mikroorganismy. Ty tolerují snížené množství kyslíku v prostředí. Mikroorganismy rozkládají sacharidy, bílkoviny a tuky (hydrolyzují) na oxid uhličitý, vodík, amoniakální dusík ($N\text{-}NH_4^+$) a organické kyseliny (kys. propionová, máselná, mléčná). Teplota v této fázi klesá na 30-50 °C (Williams, 2005).

3.2.3. Acetogeneze

Dlouhodobé anaerobní podmínky způsobují v acetogenní fázi rozklad organických kyselin na kyselinu octovou, oxid uhličitý, vodík a její deriváty. Vznik kyselin snižuje pH vodného výluhu a zvyšuje rozpustnost kovových iontů, dochází ke zvýšené koncentraci kovů ve výluhu. Ve vysoké koncentraci se tvoří další organické kyseliny, chloridové ionty, amonné ionty a fosfátové ionty, které snadno tvoří komplexy s kovovými ionty což zvyšuje solubilizaci kovů (Christensen a kol., 1994). Přítomností síry a kovových iontů v roztoku způsobuje vznik sulfidů kovu. Přítomnost organických kyselin vytváří velmi kyselé prostředí, hodnoty mohou dosahovat pH méně než 4 (Moss, 1997). Během této fáze je podstatné především vysoké uvolňování amoniaku do vodného roztoku. Poklesem pH se vytvářejí ideální podmínky pro nastoupení další anaerobní metanogeneze (Williams, 2005).

3.2.4. Metanogeneze

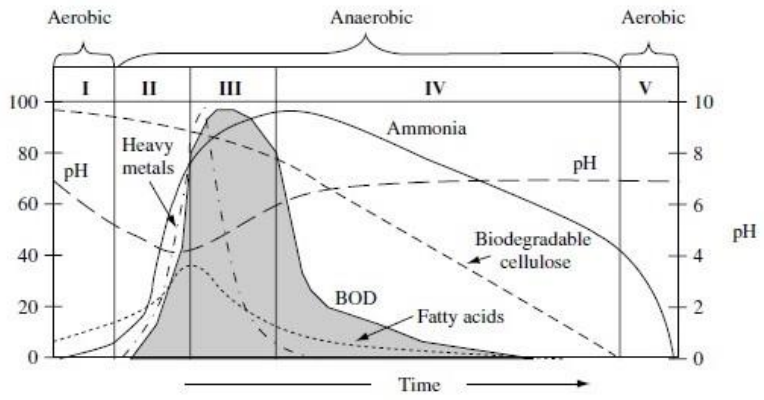
Hlavní fáze k tvorbě skládkového plynu, který se skládá z 60 % metanu a 40 % oxidu uhličitého. Udržují se anaerobní podmínky trvající až několik let, probíhající reakce jsou pomalé. Mikroorganismy vytvářejí z organických kyselin metan, oxid uhličitý a deriváty kyselin (acetát). vyčerpáním kyselin se pH zvyšuje na hodnoty 7-8, ideální pH pro metagonení mikroorganismy je v rozmezí 6,8-7,8. Skládkový plyn se vytváří klidně i 30 let po uložení odpadu, nejdelší fáze rozkladu odpadů (pokyny pro rozvoj skládkových plynů, 1996). Teploty uvnitř skládky se snižují na ustálené hodnoty 35-50 °C, ty jsou nejvhodnější pro rozvoj plynu. V této fázi metanogeny a acidogeny v rovnováze a spotřebovávají veškeré mastné kyseliny (Kuraš, 2008).

3.2.5. Oxidace

Oxidace je konečná fáze degradace kdy aerobní organismy nahrazují anaerobní a obnovují aerobní podmínky. Mikroorganismy převádějí zbylý metan na oxid uhličitý a vodu (Williams, 2005). Skládka se mění z nebezpečného znečišťovatele vod v účinný přírodní biofiltr.

3.2.6. Změna výluhu v 5 stadiích rozkladu

Celulóza reaguje v průběhu všech pěti fázích degradace. Ve fázi hydrolýzy a fermantace v anaerobních podmínkách vznikají z celulózy mastné kyseliny, které se v metanogenní fázi vyčerpávají a přeměňují na metan a oxid uhličitý. Vznikem organických kyselin v druhé etapě rozkladu se výluh stává kyselým a usnadňuje se uvolňování těžkých kovů do výluhu. Mezi hlavní uvolňované kovy se uvádí chrom, železo a mangan. Při vyčerpání kyselin v metanogenní fázi stoupá hodnota pH a těžké kovu se v roztoku sráží na sulfidy, hydroxidy a uhličitany. Největší množství CHSK ve výluhu je ve druhé a třetí anaerobní fázi, později její množství opět klesá. Na počátků anaerobních fází dochází k největšímu uvolňování $N\text{-}NH_4^+$ do výluhu, po stabilizaci skládky se jeho obsah snižuje (McBean a kol., 1995; Fifield a Haines, 1995).



Obrázek č. 1: Složení výluhu ve vztahu k degradaci biologicky rozložitelného odpadu (Waste Management Paper 26 B, 1995).

3.3. Vody s vysokým obsahem dusíku

3.3.1. Skládkový výluh

Je těžké určit složení odpadu uloženého na skládce. Z tohoto důvodu není ani možné přesně identifikovat jaké látky a sloučeniny se mohou ve SV vyskytovat a interagovat mezi sebou. Chemické složení výluhu je dáno typem odpadu vyskytujícím se na skládce. Běžný typ skládky komunálního odpadu obsahuje průmyslový odpad, a není možné vyloučit výskyt i chemického odpadu (Chofgi a kol., 2004). Obsah škodlivin ve vodě ovlivňuje čas, teplota a mikrobiální proces, který právě v tělese skládky probíhá (Di Palma, 2010). Složení SV je většinou popsané pouze všeobecně, jejich přesné složení se určuje u každé vody jednotlivě laboratorním rozborem.

Výluh je všeobecně tmavě zbarvená kapalina, zapáchající, která je silně znečištěná a toxická. Vodný roztok obsahuje čtyři základní druhy znečištění: rozpuštěné organické látky (těkavé mastné kyseliny, mastné kyseliny, fulvové a huminové kyseliny), anorganické sloučeniny (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}), těžké kovy (Cd^{2+}, Cr^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{+}), xenobiotické organické znečištění pocházející z chemických a domácích zbytků (aromatické uhlovodíky, fenoly, pesticidy) (Christensen a Kjeldsen, 1991). SV obsahuje také vyšší znečištění AOX a vysoký obsah organických solí.

Anorganické makrosložky převažují nad organickými. Síra se nejčastěji vyskytuje v anorganické formě sulfidů a sulfátů, mezi organické látky obsahující síru patří např. thioalkoholy, sirné heterocyklické sloučeniny a jejich deriváty (Kuraš,1994).

SV vzniká především anaerobním rozkladem organické hmoty v tělese skládky. Při degradaci odpadu většina organického uhlíku přechází do skládkového plynu ve formě CH_4, v menší míře přechází na CO_2, z toho důvodu je SV na množství organického uhlíku chudý. Voda naopak obsahuje velké množství dusíkatých látek převažující ve formě N-amon. Forma amoniakálního dusíku je ovlivněna hodnotou pH, teplotou a dalšími faktory. Tím je určen i výskyt N-amon.

3.3.2. Kalová voda

Na ČOV vznikají dva druhy kalu primární a přebytečný aktivovaný kal. Směs těchto kalů (tzv. surový kal) se nejčastěji zpracovává anaerobní stabilizací. Po stabilizaci kalu a jeho následném odvodnění vzniká odvodněný anaerobně stabilizovaný kal a kalová voda (KV). KV je dalším příkladem odpadní vody s nízkým koncentračním poměrem CHSK: N.

KV je nejčastěji vracena k čištění zpět do procesu ČOV na mechanický (primární) stupeň čištění, občas před biologický (sekundární) stupeň. Vysoká koncentrace N-amon k malému

množství CHSK způsobuje problémy s čištěním KV. Jejím vstupem do procesu ČOV se zvyšuje zatížení dusíkem a dochází k problémům s dodržením koncentračních limitů dusíku na odtoku z ČOV.

Problém s odstraněním dusíku z KV se dá vyřešit samostatným předčištěním kalové vody před jejím vpuštěním do čistícího procesu ČOV. Cílem je odstranění části N-amon a poté vypouštění vody do hlavní linky ČOV.

Jednou z účinných variant odstranění N-amon jsou biochemické postupy založené na akumulaci dusitanů, tedy na nitritaci. Jedná se o stejný princip čištění jako se SV.

V kalové vodě se nachází přibližně 15-30 % celkového zatížení ČOV dusíkem (Muller a kol., 1998).

3.4. Problematika čištění skládkového výluhu

SV je drenážním systémem odveden do jímky mimo těleso skládky, odkud je zpětně rozstřikován (recirkulovan) na těleso skládky. Zde se část vody odpaří a část projde skládkou. Zpětná recirkulace urychluje procesy rozpadu odpadu a tvorbu bioplynu. Nerozpustné částice se zachytí ve vrstvě odpadu a skládka slouží jako filtr (Altmann, 1996). Přebytečný SV se dále vede jako odpadní voda a je čištěna.

Silné znečištění SV způsobuje problém ve výběru správné metody čištění a likvidaci vody, celkový proces je ovlivněn vysokým obsahem solí, těžkých kovů, amonného dusíku, patogenních látek a nižším obsahem organického uhlíku. Výběr metody zpracování je velmi složitý a podstatný úkol, který je ovlivněn kapacitami dané skládky. Nejčastějšími technologiemi zpracování výluhu jsou procesy biologické nebo fyzikálně-chemické. V určité situaci je vhodná jejich kombinace, závisí především na kvalitě, kterou je potřeba splnit a ekonomické možnosti daného zařízení. Hlavní důvody, které se berou v úvahu při výběru správné technologie čištění, je odstranění hlavních kontaminantů, kapacita dekontaminačního zařízení, ekonomické faktory a ohledy na případné další použití upravené vody (Oller a kol., 2011).

K biologickému odstranění kontaminantů patří aerobní a anoxické procesy. Mezi fyzikálně-chemické procesy patří oxidace, adsorpce, srážení, membránová separace (například reverzní osmóza) nebo stripování. Možnost čištění SV je buď přímo na místě skládky nebo externí odvoz vody a její čištění na jiných zařízení jako je například čistírna odpadních vod (ČOV).

3.4.1. Fyzikálně-chemické procesy

Fyzikálně-chemické úpravy vod jsou vhodné spíše pro stabilizované SV, což splňují především výluhy ze starších skládek. Staré skládky nejčastěji obsahují výluhy s nízkou chemickou spotřebou kyslíku (CHSK) a jsou mírně zásadité (Kurniawan a kol., 2006).

Účinnost fyzikálně-chemických procesů je negativně ovlivněna ekonomickou náročností, pro řadu provozovatelů skládek, je jednoduší skládkovou vodu předat do jiného zařízení, např. ČOV. Většina těchto procesů má vyšší počáteční a provozní náklady. Ty jsou zvýšeny přidáváním různých chemických činidel.

3.4.1.1. Reverzní osmóza

Většinou v předčištění SV objevuje právě reverzní osmóza (RO), která má nejvyšší účinnost odstranění kontaminantů z vody, ta je vykoupená vysokými provozními náklady. Principem je vedení znečištěné odpadní vody pod vhodným tlakem přes membránu, na které se zachytí koncentrovaná voda (koncentrát) s vysokým obsahem nerozpuštěných látek. Membránou projde čistá voda (permeát). Mikro porézní membrána dovoluje průchod jen molekulám vody a některým nízkomolekulárním látkám, větší molekuly a ionty jsou zadržovány.

RO dokáže celkově zadržet až 98 % množství polutantů. Nejčastěji probíhá v kombinaci více procesů a je zařazena až jako poslední stupěň čištění vody. Kombinuje se nejčastěji s nanofiltrací nebo se zařazuje za biologický stupeň po separaci biomasy, je důležité odstranění nerozpuštěných látek před vstupem vody na RO. Permeát z RO je nejčastěji vypouštěn rovnou do recipientu. Znečištění je zachyceno v koncetrátu a jeho produkce tvoří 10-20 % celkového objemu čištěné vody. Zpracování koncentrátu je různé, může být uloženo zpět na skládku, nebo je odstraněn spalováním. Nevýhodou reverzní osmózy je potřebný vysoký tlak a vysoké ekonomické náklady (Svojitka, 2009).

Účinnost RO byla již mnohokrát ověřena jak v laboratoři, tak i v průmyslovém měřítku, kde RO prokázala odlučování znečišťujících látek z výluhu. Snížení koncentrace těžkých kovů a amoniakálního dusíku bylo až o 98 %. (Lince a Jönsson, 1995).

Příklad účinnosti RO je i z České Republiky, kde Šír a kol. (2012) použil tento čistící proces na skládkový výluh ze skládky v severních Čechách. Tento skládkový výluh obsahoval velké množství rozpuštěných anorganických solí, těžké kovy, arzen, N-amon a různé organické láky-především chlorované sloučeniny. Čistící účinnost byla prokázaná na 94 %.

3.4.1.2. Adsorpce

Adsorpce slouží k zachycení znečištění na nějakém sorpčním materiálu. Při čištění SV se běžně používá jako sorpční materiál aktivní uhlí, které zachycuje organické znečištění včetně AOX. Důležitým faktorem adsorpce je přítok vody bez nerozpuštěných látek proto je nejčastěji zařazována jako poslední stupeň dočištění. Použité aktivní uhlí se termicky upravuje a znovu využívá (Svojitka, 2009).

3.4.1.3. Srážení, flokulace

Srážením se snižuje množství těžkých kovů a CHSK, dochází ke zlepšení poměru CHSK: BSK a zvyšuje se biologická čistitelnost vody. Mezi běžně používaná srážecí činidla patří soli železa nebo hliníku a přidávají se flokulanty k lepšímu usazení.

Tento proces nedokáže vodu vyčistit tak, aby mohla být rovnou vypuštěna do recipientu (Svojitka, 2009).

3.4.2. Biologické procesy

Dusík a fosfor jsou makrobiogenní prvky, které jsou nezbytné pro rozvoj mikroorganismů. Jejich zvýšené hodnoty při vypouštění odpadní vody z ČOV do recipientu, mají nepříznivý vliv na životní prostředí, jejich koncentrace jsou sledovány a při překročení povolených limitů zpoplatněny. K odstranění N-amon se na ČOV nejčastěji používá nitrifikace/denitrifikace, při které je pro odstranění N-amon zapotřebí dostatečně množství C-org, které SV postrádá. Nedostatečné množství organických látek způsobuje inhibici čistícího procesu, z důvodu nedostatku přístupného substrátu pro denitrifikační bakterie.

Nejvíce problematické při zpracování SV biologickými procesy je velké množství dusíku v amoniakální formě. I přes to je biologické odstraňování dusíku ekonomicky výhodnější alternativou oproti vysoce nákladným fyzikálně/chemickým variantám. (Boaventura, 2001).

3.4.2.1. Nitrifikace

Nitrifikace probíhá ve dvou aerobních fázích plynule navazujících na sebe. V první části bakterie oxidující N-amon (AOB) rody *Nitrosomonas* a *Nitrobacter*, které transformují amoniak, resp. $N\text{-}NH_4^+$, na dusitany ($N\text{-}NO_2^-$). Tato fáze se nazývá nitritace.

$$2\ NH_3 + 3\ O_2 \rightarrow 2\ NO_2^- + 2\ H^+ + 2\ H_2O \text{ (Pitter 2015)}$$

Při navazujícím procesu (nitrataci) přeměňují bakterie oxidující dusitany (NOB) rodu *Nitrobacter* a *Nitrospira*, dusitanový dusík ($N\text{-}NO_2^-$) na dusičnanový dusík ($N\text{-}NO_3^-$).

$$2\ NO_2^- + 2\ O_2 \rightarrow 2\ NO_3^-$$ (Pitter 2015)

Nitrifikační bakterie jsou chemolitotrofní využívají CO_2 jako zdroj uhlíku pro tvorbu biomasy a zdrojem energie je amoniakální dusík (oxidace amoniakálního dusíku). Při nitrifikaci dochází k uvolňování vodíkových iontů (H^+), které okyselují prostředí, pokud klesne hodnota pH pod 6 může dojít až k inhibici nitrifikace. Ideální podmínky pro průběh nitrifikace jsou teploty 20-30 °C a hodnoty pH v rozmezí 7-8,5 (Pitter 2015).

3.4.2.2. Denitrifikace

Při denitrifikačním procesu dochází v anoxických podmínkách k redukci dusičnanu a dusitanu na elementární dusík (N_2) nebo oxidy dusíku (oxid dusnatý NO, oxid dusný N_2O) za pomocí organotrofních bakterií. Bakterie rodů *Micrococcus* a *Pseudomonas* pro správný průběh procesu denitrifikace jako zdroj energie potřebují dostatečné množství organického substrátu, který je při procesu oxidován. Akceptorem elektronů pro tyto mikroorganismy je dusičnanový ($N\text{-}NO_3^-$) nebo dusitanový ($N\text{-}NO_2^-$) dusík. Při denitrifikaci se do vodného prostředí uvolňují hydroxydové ionty OH^-, ty zvyšují pH vody (Rodŕiguez a kol.,2011).

Pro methanol a redukující se dusičnany je rovnice:

$$5\ CH_3OH + 6\ NO_3^- \rightarrow 5\ CO_2 + 7\ H_2O + 6\ OH^- + 3\ N_2$$ (Pitter 2015)

3.4.2.3. Problematika nitrifikace a denitrifikace

Problém při klasickém biologickém čistícím procesu je již zmiňovaný vysoký obsah N-amon ve skládkovém výluhu, který je potřebný z vody odstranit a zároveň nízký obsah organického uhlíku, který je důležitým substrátem pro proces denitrifikace. Pro ČOV je tento typ vod s vysokým poměrem C: N velice zátěžový svým znečištěním a nutností přidávání externího substrátu. Tento problém se dá řešit předčištěním vody před samotným vypuštěním do čistícího procesu ČOV, jednou z variant je stále více ve světě oblíbený postup zkrácené nitrifikace (nitritace) a anaerobní oxidace amoniaku (anammox). Nejenže dochází ke snížení zátěže ČOV, ale snižují se provozní náklady na čistící systém samotný, snížením potřebného kyslíku pro nitritaci a zároveň se snižuje potřeba substrátu a tím i vzniká menší množství kalu.

Nitritace/ anammox je ve světe využívaná pro vody s vyššími koncentracemi N-amon nad 500mg/l jako je například právě u skládkového výluhu nebo kalové vody po anaerobní stabilizaci kalu (Lackner a kol., 2014).

Jedná se o proces založený na zkrácené nitrifikaci, kdy konečným produktem je dusitanový dusík, který vytváří akceptor elektronů pro anammox. Aby celý systém fungoval správně musí být nitrifikace zastavena ve správný čas a musí být nastaveny ideální podmínky pro mikroorganismy anammox.

Tento systém není zatím v České republice provozován v reálných podmínkách, ale zatím pouze v laboratorním měřítku a je to především ze strachu z náročnosti na provedení samotného procesu a nutnosti oddělených nádrží. Mikroorganismy nitritace a anammox potřebují odlišné podmínky a jsou ovlivňovány různými inhibičními faktory, které mohou být pro celý proces rizikové. Tento problém je řešen dvěma reaktory, což může být pro některé ČOV problematické, z důvodu nedostatku místa.

3.4.2.4. Nitritace

Klasický proces nitrifikace a denitrifikace je spojen s následujícími problémy: pomalý růst mikroorganismů odpovědných za tyto biologické procesy, vysoké požadavky na uhlík a kyslík, současné řízení procesu nitrifikace a denitrifikace. Překonání těchto problémů se v uplynulých letech intenzivně studovalo a řešením je zkrácená biologická likvidace dusíku. Proces je založen na tom, že dusitanový dusík tvoří intermediální sloučeninu mezi nitrifikací a denitrifikací. Oxidace N-amon je zastavena na dusitanovém stupni, který může být redukován na plynný dusík denitritací nebo anammox procesem. Procesem nitritace-denitritace/anammox se snižuje spotřeba kyslíku v aerobní fázi o 25 % důsledkem dalšího potlačení stupně nitrifikace, oxidace dusitanu. Snižuje se spotřeba energie až od 60 % pro aeraci a dochází také ke snížení množství kalu v procesech (Peng a Zhu, 2006).

Klíč k dosažení nitritace je potlačení druhého stupně nitrifikace, oxidace dusitanů na dusičnany, bez inhibičního účinku na dřívější oxidace N-amon a tvorbu dusitanů. Cílem je zachování AOB (bakterie oxidující amoniak) a potlačení nebo vymývání NOB (bakterie oxidující dusitanový dusík) (Liu a kol., 2017). Záleží na znalostech mikrobiálních charakteristik a kinetických parametrů, které mohou ovlivňovat inhibici nebo akumulaci jednotlivých druhů MO.

Zkrácená nitrifikace se může ovlivnit rozpuštěným kyslíkem (Zeng a kol.,2009), volným amoniakem a kyselinou dusitou (Soliman a Eldgasti, 2018), přerušovaným provzdušňováním (Akizuki a Toda, 2018), teplotou (Soliman a Eldgasti, 2018), hodnotou pH (He a kol.,2012) a množstvím C-anorg (Zhou a kol., 2018).

Dlouhá doba rozběhu nitritace je nevýhodou pro využití několika na sebe navazujících procesů odstranění dusíku jako například nitritace/anammox (Liu a kol., 2017). Yang a kol. (2007) potřebovali k dosažení nitritace v semikontinuálním reaktoru 76 dní.

3.4.2.4.1. Teplota

Teplota má vysoký vliv na průběh nitrifikace, především na oxidaci N-amon, která se nejlépe vyvíjí v teplém ročním období (Kim a Lee, 2011). Je potvrzeno že od 24 °C a více mají AOB vyšší tempo růstu oproti NOB, zatímco nízké teploty vedou k nadvládě NOB (Rodriguez-Sanchez a kol., 2014). Nejlépe k potvrzení toho faktu je rod *Nitrobacter* (NOB), ten je dominantní v teplotách v rozhraní 10-20 °C při nitrifikaci, kdy se zvyšuje oxidace dusitanů a dochází k akumulaci NOB. Oproti tomu zvýšení teploty na 20-25 °C vede k aktivaci oxidace N-amon a zvýšeného nárůstu AOB, spolu se snížením oxidace dusitanů. Vzrůst teploty na 30-35 °C měl za následek pokles koncentrace dusičnanů v odtoku společně se zvýšeným množstvím dusitanů (Bougard a kol., 2006). Zkrácená nitrifikace, resp. Nitritace může probíhat při nízkých teplotách, pokud bude dosaženo ideálních podmínek (pH, koncentrace kyslíku) pro AOB a zároveň se přeruší ideální podmínky pro NOB (Ge a kol., 2014).

Vliv teploty na proces nitritace potvrdil Yu a kol. (2018). Ty vyzkoušeli v SBR modelu vliv teploty na bakterie rodu *Nitrosomonas* (AOB), které při poklesu teploty z 22 °C na 12 °C snižily svojí aktivitu. To potvrzuje jejich ideální teplotní rozmezí od 20-25 °C. Oproti tomu rod *Nitrobacter* (NOB) se začal akumulovat při teplotách 12 °C a jeho aktivita se snížila při 22 °C.

3.4.2.4.2. Hodnota pH, volný amoniak, volná kyselina dusitá

V minulosti byl prokázaný vliv hodnoty pH na rovnováhu mezi volným amoniakem a volnou kyselinou dusitou, které mají inhibiční účinky na AOB a NOB. Regulace pH se používá k ovlivnění regulace částečné nitrifikace. Koncentrace volného amoniaku ovlivňuje NOB, které jsou více citlivé na volný amoniak a dochází k jeho inhibici již při hodnotách 0,1-1,0 mg/l, zatímco AOB zvládají koncentrace volného amoniaku při 10-150 mg/l (Anthonisen a kol., 1976). Tento rozsah byl již několikrát potvrzen v jiných studiích, kde NOB byly inhibovány při koncentracích 0,1- 0,4 mg/l volného amoniaku, rozsah byl potvrzen ve vsádkových reaktorech. V anaerobně-aerobních reaktorech byla inhibice prokázaná při koncentracích 1-5 mg/l, zatímco AOB byly inhibovány ve stejných podmínkách při koncentracích 7-20 mg/l volného amoniaku (Abeling a Seyfried, 1992).

Spolu s koncentrací volného amoniaku jsou NOB citlivé i na přítomnost kyseliny dusité. Ke snížení aktivity AOB vedly koncentrace kyseliny dusité v rozmezí 0,42-1,72 mg/l. Zatímco NOB začaly být inhibovány již při koncentracích 0,01-0,07 mg/l.

Forma výskytu NH_4^+ a NH_3, je ovlivněna hodnotou pH a teplotou vody. Zvyšující teplota podporuje disociaci NH_4^+ na NH_3. Čím vyšší hodnoty pH tím vyšší výskyt NH_3 oproti NH_4^+,

který klesá. N-amon udává množství jednotlivých forem dusíku. Jejich poměr mezi sebou je určen právě teplotou a pH (Pitter, 2015).

Ideální rozmezí hodnot pH pro proces zkrácené nitrifikace je 7,5-8,5. Rozmezí hodnot pH pro inhibici NOB je 7,5-8,5, ideální stav pro jejich rozvoj a akumulaci je 7,2-7,6. Oproti tomu AOB mají ideální rozmezí růstu mezi 7,9-8,2 (Alleman, 1985). Villaverde v roce 1997 potvrdil akumulaci dusitanů při hodnotě pH již 7,5 při zvýšení pH na 8,5 vzrostla akumulace dusitanů až na 85 %.

3.4.2.4.3. Koncentrace rozpuštěného kyslíku

Řízené koncentrace rozpuštěného kyslíku (O_2) v reaktoru mohou určitým způsobem ovlivnit hromadění AOB a zvýšit koncentraci dusitanů (Wiesmann, 1994). Hanaki a kol. 1990 prokázali že nízké koncentrace O_2 0,5 mg/l nemají žádný vliv na oxidaci amoniaku, zatímco oxidace dusitanů byla silně inhibována. Nízké hladiny O_2 zvyšují růstový výnos AOB až o dvojnásobek. Při koncentraci 0,4-0,5 mg/l dochází k 96 % akumulaci dusitanů a ke zvýšení populace AOB. Úplná nitrifikace byla získána při koncentraci O_2 od 1,5-2,5 mg/l.

Řízení doby provzdušňování je jednou z možností pro dosažení odstranění dusíku na dusitanu (Zeng a kol., 2009). Pro snadnější ovlivnění tohoto faktoru se pro proces nitritace využívají sekvenční dávkovací reaktory (SBR) se systémem kontinuálního střídaní aerobní a anaerobní fáze. Střídání fází podporuje tvorbu dusitanů. Většina studií zaměřených na nitritaci využívá právě SBR (Zeng a kol., 2009; Guo a kol., 2009).

Zeng a kol., 2009 provedl experiment, kdy odpadní voda protékala aerobní a anoxickou fází. Proces byl udržován na teplotě 22°C. Aerační fáze trvala 5 hodin a anoxická část 3 hodiny. Po 36 dnech kdy byla koncentrace O_2 udržována na vysokých koncentracích 1,5-2,5 mg/l docházelo ke kompletní nitrifikaci / denitrifikaci, tudíž i k nulové akumulaci dusitanů. Od 37 dne se snížila hodnota O_2 na 0,1-0,3 mg/l pro potlačení NOB. Výsledkem bylo i potlačení AOB a omezení účinnosti oxidace N-amon na 30 % bez hromadění dusitanů. Ideální průběh nitritace probíhal při hodnotách 0,5-0,8 mg/l. Mezi další selekční faktor NOB byla využita rychlost a délka průtoku reaktorem. Při snížení doby v aerační fázi se zvýšilo i množství akumulovaných dusitanů.

3.4.2.5. Anaerobní oxidace amoniaku-Anammox

Chemická reakce popisující proces anammox začíná oxidací N-NH_4^+spojenou s redukcí dusitanů (NO_2^-), za vzniku hlavního produktu N_2. Meziproduktem je hydrazin, který vede až k vzniku N_2 (van der Star a kol., 2007; Kuenen 2008). Jedním z meziproduktů anammox se za poslední dobu uvádí i oxid dusný (N_2O) (Kartal a kol., 2011).

Proces Anammox je katalyzován chemolitoautotrofními bakteriemi z rodů *Brocadia*, *Kuenenia*, *Anammoxoglobus*, *Jettenia* a *Scalindua* patří do kmene *planktomycetes.* (Strous a kol., 1999 a, Harhangi a kol., 2011).

Spolu s tímto objevem bylo nutné tuto reakci vysvětlit pomocí chemických rovnic. jednoduchá rovnice:

$$NH_4^+ + NO_2^- \rightarrow N_2 + 2\,H_2O$$

Ekologicky a nákladově výhodný proces anammox má nevýhodu v citlivosti bakterií, které snadněji podléhají inhibici. Oproti jiným bakteriím mají anammox bakterie navíc pomalejší rychlost růstu a zdvojení, kolem10-12 dnů. Dochází k delší době obnovy a nárůstů bakterií (Strous a kol., 1997, van der Star a kol., 2007). Celý proces anammox je ovlivněn citlivostí použitého mikroorganismu, všeobecně se uvádí největší citlivost na změny hodnot pH, koncentraci O_2 a koncentraci $N\text{-}NH_4^+$, dusitanu a hydrazinu.

Carvajal-Arroyo (2012) provedl několik pokusů na inhibici anammox bakterií rodu *Brocadia*, anammox aktivita byla měřena na základě množství vyprodukovaného N_2. Nejvíce byl celý proces ovlivněn hodnotou pH, ideální hodnota se uvádí v rozmezí 6,5-8,3. Nejvyšší hodnota anammox aktivity byla dosažena při hodnotách pH 7,5-7,3 při menším vychýlení aktivita klesala o 20 %. Klesne-li hodnota pH pod 7,2, dochází ke strmému poklesu aktivity bakterií až k jejímu úplnému zastavení (van der Star a kol., 2007). Změna pH je ovlivněna tvorbou forem HNO_2 a NH_3, které mohou být toxické, způsobují změny v pH a omezují reakce (Anthonisen a kol., 1976 , Fernandez a kol., 2012). Rozdílný vliv mají formy amoniaku. Proces ovlivňuje nejvíce volný amoniak NH_3 jako skutečný inhibitor dokáže proces ovlivnit až o 50 % při koncentracích 46mg/l. Oproti tomu volně disociaovaná forma amoniaku NH_4^+ je důležitým vstupním produktem ale jeho zvýšené hodnoty dokáží proces ovlivnit (Dapena-Mora a kol., 2007; Fernandez a kol., 2012). Carvajal-Arroyo(2012) uvádí ovlivnění NH_4^+ na minimální, přibližně kolem 16 % při uvedení 6,5 mg/l NH_4^+. Na rozdíl od amoniaku se očekává, že nedisociovaný amoniak difunduje přes mikrobiální buněčnou membránu.

Hydrazin jako meziprodukt ovlivňuje reakce pouze při zvýšeném množství(Kartal a kol., 2011). Carvajal-Arroyo(2012) zaznamenal největší změny v rychlosti procesu při hodnotách hydrazinu nad 2,7 mg/l aktivita klesala.

O_2 se považuje za silný inhibitor anammox procesu. I když vysoce ovlivňuje celý proces stále existuje řada procesů, kdy nitritace a anammox mohou probíhat v jednom reaktoru (Strous a kol., 1997).

Některé průmyslové odpadní vody a SV mají vysoký obsah solí. Proto je důležité podle druhu odpadní vody vybrat i správný rod anammox bakterií. Carvajal-Arroyo (2012) provedl pokus s bakteriemi rodu *Brocardia*, které jsou podle pokusů méně vhodné k ošetření slaných vod. Se zvyšujícím množství solí se zvyšovala inhibice procesu. Oproti tomu rod *Candidatus* se prokázal jako relativně tolerantní k vysoké slanosti. Pokusy jsou provedeny s různými koncentracemi solí v rozsahu 50-300 mg/l s použitím NaCl (Kartal a kol., 2006, Dapena-Mora a kol., 2007).

Jedním z rozhodujících parametrů ovlivňujících anammox proces, jeho rychlost a celkový průběh je koncentrace dusitanů. Dusitan je nezbytným substrátem pro reakci, který dokáže při zvýšeném množství inhibovat, zároveň je jeho přítomnost podstatná ale omezená v množství. Při dlouhodobém působení dusitanů Fuxa a kol. (2002) použili koncentraci dusitanů 30-50 mg/l po dobu 6 dnů, došlo k vysoké inhibici bakterií s následným dlouhým obdobím zotavení.

3.5. Technické provedení reaktorů

K provedení procesu nitritace byl využit reaktor se semikontinuálním průtokem.

SBR (reaktor se semikontinuálním průtokem) patří mezi úspěšné metody čištění komunálních a průmyslových odpadních vod s vysokým dusíkatým znečištěním. Především odpadní vody (OV) bohaté na N-amon a s proměnlivým zatížením dusíku. V podstatě pracují za provozu, který zahrnuje operace: naplnění, reagování (aerace), sedimentace, dekantace a anoxické reakce. SBR vykazují velký úspěch při dosažení akumulace dusitanového dusíku. Na rozdíl od klasických procesů zde všechny procesy probíhají v jednom reaktoru za použití řízení časové frekvence. Jiné procesy mají separátní reaktory pro zpracování a usazování. Výhodou je snadnější kontrola O_2, množství akumulace volného amoniaku nebo kyseliny dusité které patří mezi klíčové faktory udržení nitritace.

Tento proces často slouží jako první krok nitritace /denitritace, anammox. Složkový poměr $N\text{-}NH_4^+$: $N\text{-}NO_2^-$ 1:1,32 je podstatný úkol pro anammoxové reaktory. Z toho vyplývá že více než polovina amoniaku v OV musí být oxidována na dusitan a zároveň nesmí dojít k další oxidaci dusitanu na dusičnan (Ganigue a kol., 2007).

Nitritace v SBR byla vyzkoušena se skládkovým výluhem, který byl ředěný syntetickou odpadní vodou. Voda obsahovala $N\text{-}NH_4^+$ 1650 mg/l a CHSK 4500 mg/l. Proces probíhal při teplotě 36 °C a pH 6,8-7,1. Cyklus aerace trval 8 hodin. Pokusem bylo dosaženo 40-60% podílu dusitanu a hodnoty se blížily k poměru 1:1. Navzdory tomu bylo ale pozorováno, že při zvyšujícímu se množství $N\text{-}NH_4^+$ na vstupu bylo i nižší množství oxidovaného $N\text{-}NH_4^+$ a nízká koncentrace dusitanů. Systém se opět obnovil po ustálení hodnot $N\text{-}NH_4^+$ na vstupu. Tento skok

je vysvětlitelný velkou citlivostí AOB na změny v koncentracích $N\text{-}NH_4^+$ (Ganigue a kol., 2007).

Anammox proces probíhal v reaktoru s kontinuálním systémem a ideálním promícháváním (CSTR-continuously stirred tank reactor). Reaktor pracuje na odděleném přítoku odpadní vody a recirkulovaného kalu. V reaktoru dojde k ideálnímu promíchání a homogenizaci, v celém objemu jsou stejné koncentrace odpadní vody a substrátu. Nevýhodou je pomalý start modelu, uvádí se až 82 dnů (Chudoba a kol., 1991; Bagchi a kol.,2010).

Procesy nitritace a anammoxu mají možnost provedení v jednom reaktoru nebo v oddělených reaktorech (Ali a Okabe, 2015). Konfigurace dvou reaktorů usnadňuje manipulaci a vytvoření optimálních podmínek pro jednotlivé procesy zvlášť. Konfigurace dvou reaktorů byla zvažována v mnoha studiích (Isanta a kol., 2015 , Jianlong a Ning, 2004 , Blackburne a kol., 2008 , Jubany a kol., 2009). Kyslík je typickým selekčním faktorem v mezidruhové konkurenci (Wu a kol., 2016). Důkladné studie poukazují na teoretickou podstatu procesu a popisují základní podmínky pro jednotlivé druhy mikroorganismu. Studují se různé extrémní podmínky, které dokáží mikroorganimy vydržet a ve kterých proces ještě probíhá.

3. Materiál a metody

4.1. Založení pokusu

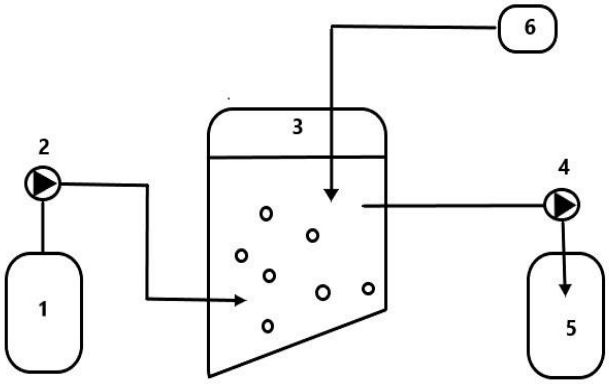
V roce 2017 byl na katedře agroenviromentální chemie a výživy rostlin založen pokus odstranění dusíku z odpadních vod s vysokými koncentracemi N-amon, mezi ty patří skládkový výluh a kalová voda. Pokus v této práci trval 365 dnů. Navazuje na práce předchozích pokusů založených na čištění kalové vody v SBR a anammox reaktoru ve kterém probíhaly zkoušky na změny teplot.

Tato laboratorní aplikace měla simulovat dvoufázové technologické řešení odstranění dusíku z vod s obsahem N-amon nad 500mg/l. V první části se jednalo o transformaci N-amon v SBR ve kterém probíhaly biochemické procesy odstranění N-amon pomocí nitritace. Takto předupravená voda vstupovala do anammox reaktoru.

Obrázek č: 2 Schéma laboratorních modelů SBR-anammox

4.1.1. Nitritační reaktor (SBR)

Proces probíhal v reaktoru válcového tvaru v diskontinuálním režimu (SBR) o objemu 2000ml. Směs odpadní vody (přibližně 250ml za cyklus) byla přiváděna z kanystru do spodní části reaktoru hadičkou pomocí peristaltického čerpadla. Po načerpání odpadní vody byl do reaktoru pomocí aeračního zařízení několik hodin (viz tab.č.1) vháněn kyslík. Po ukončení aerace přichází anoxická fáze, kde reaktor slouží jako dosazovací nádrž a nerozpuštěné látky sedimentují, celý proces sedimentace trval přibližně 30 minut. Po sedimentaci je svrchní část pomocí peristaltického čerpadla a hadičky odsáta do kanystru na sběr výstupní vody. Ke snadnější sedimentaci má reaktor skosené dno. Kal lépe usedá a nedochází k tak velkému odčerpání nerozpuštěných látek ve výstupní vodě. Odčerpáno je přibližně 250 ml za jeden cyklus pomocí peristaltického čerpadla a hadičky, která je nastavena uprostřed reaktoru, aby došlo k přesnému odměření vody. Celý proces je řízen pomocí časovačů spouštějících, resp. vypínajících, aerátor a čerpadla.



Obrázek č: 3 SBR (1: kanystr se vstupní odpadní vodou; 2: peristaltické čerpadlo; 3: válcový reaktor; 4: peristaltické čerpadlo; 5: kanystr na sběr výstupní vody; 6: aerační zařízení)

Pro správné fungování reaktoru má každá fáze předepsanou délku trvání. Je důležité reaktor průběžně monitorovat a kontrolovat správné fungování

	cyklus	**čas**
1	odtok	8:55-9:05
	přítok	9:10-9:20
	aerace	9:25-14:35
2	odtok	14:55-15:05
	přítok	15:10-15:20
	aerace	15:25-20:35
3	odtok	20:55-21:05
	přítok	21:10-21:20
	aerace	21:25-2:35
4	odtok	2:55-3:05
	přítok	3:10-3:20
	aerace	3:25-8:35

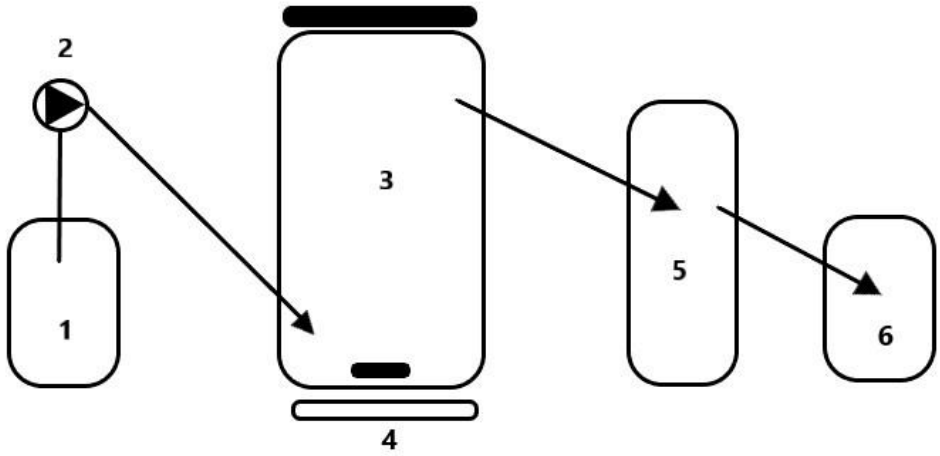
Odtok: odsátí svrchní části vody bez kalu
Přítok: přítok nové vody
Aerace: vhánění kyslíku do reaktoru

Tab. č. 1: Délka trvání odtok, pířtok, aerace

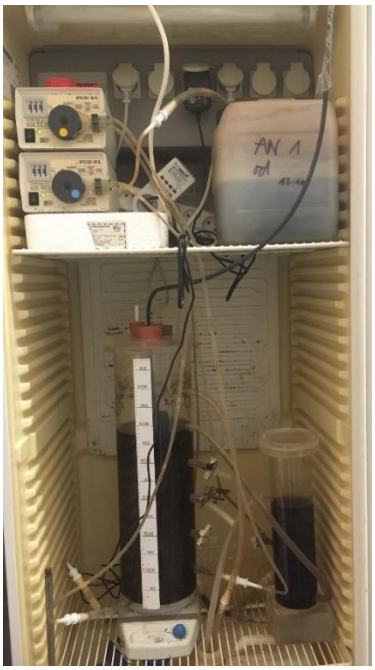
Obrázek č: 4 Model SBR v laboratoři

4.1.2. Anammox reaktor

Proces anammox probíhal ve válcovém reaktoru o objemu 5000ml se směšovací aktivací s ideálním promíchávání (CSTR). Dosazovací nádrž měla celkový objem 2000ml. Vstupní odpadní voda byla přiváděna z kanystru hadičkou pomocí peristaltického čerpadla do spodní části reaktoru. Reaktor byl udržován v anoxických podmínkách s promícháváním kalu, pomocí válcovitého magnetického míchadla umístěného na dně reaktoru. Míchadlo zajišťovalo promíchávání kalu a udržovalo ho ve vznosu. Výstupní voda byla samospádem odváděna z reaktoru do dosazovací nádrže. Pomocí peristaltického čerpadla byl ze spodní části dosazovací nádrže nepřetržitě recyklován kal zpět do reaktoru. Vyčištěná odpadní voda byla samospádem odváděna z dosazovací nádrže do kanystru. Reaktor a dosazovací nádrž byly uzavřeny víkem, aby nedocházelo k přístupu vzduchu. Celý model byl umístěn v termostatové skříni kde se regulovala teplota.



Obr.č. 5: anammox (1: Kanystr na vstupní odpadní vodu; 2: Peristaltické čerpadlo; 3: Hlavní reaktor; 4: Magnetické míchadlo; 5: Dosazovací nádrž; 6: Kanystr na sběr předčištěné odpadní vody)



Obrázek č: 6 Model anammox v laboratoři

4.1.3. Průměrné vlastnosti vstupní vody

4.1.3.1. Nitritační reaktor

Při zahájení experimentu byl do reaktoru přiváděn pouze samostatný skládkový výluh, ve kterém po několik dnech nitritace neproběhla. Samostatný SV obsahoval vysoké koncentrace N-amon až 1600 mg/l. SV výluh nejspíše obsahoval inhibiční látky, které zabraňovaly

nitritační reakci. Proces byl ukončen a zahájen znovu s jinou odpadní vodou. SV byl naředěn 1:3 kalovou vodou. Ta měla snížit inhibiční vlastnosti skládkového výluhu na nitritační bakterie. Společně s kalovou vodou bylo přiváděno alespoň nějaké množství přístupné CHSK. Odpadní vody byly dováženy z Biologické čistírny odpadních vod v Pardubicích (BČOV Pardubice).

	pH	CHSK-Cr (mg/l)	Nerozpuštěné látky (mg/l)	N-amon (mg/l)
Vstup SBR KV+SV	7,6	1900	530	850

Tab.č. 2: Průměrné vlastnosti upravené vstupní odpadní vody do SBR, kalová voda + skládkový výluh (3:1)

4.1.3.2. Kalová voda z BČOV

Kalová voda na BČOV vzniká z odstředění směsi primárního a přebytečného biologického kalu v množství cca 180 m^3/den. Její produkce je celoročně přibližně konstantní. Veškeré výsledky koncentrací jsou z průměrných hodnot naměřených za rok 2018 v laboratoři na BČOV.

	pH	CHSK-Cr (mg/l)	Nerozpuštěné látky (mg/l)	N-amon (mg/l)	$N\text{-}NO_3^-$ (mg/l)	$N\text{-}NO^{2-}$ (mg/l)	N-anorg. (mg/l)	N-celk. (mg/l)	$P\text{-}PO_4^{-3}$ (mg/l)
Kalová voda	8	600	300	600	4,8	1,8	200	700	35

Tab.č. 3: Průměrné vlastnosti kalové vody z BČOV Pardubice

4.1.3.3. Skládkový výluh-skládka KO Zdechovice

Skládkový výluh je na BČOV dovážen ze skládky KO ve Zdechovicích. Její množství je dáno celoročními srážkami. Každý rok je jiná produkce. V roce 2017 bylo dovezeno 9400 m^3 oproti roku 2018, kdy bylo dovezeno 3200 m^3. Veškeré výsledky jsou průměrem hodnot naměřených za rok 2017/2018 v laboratoři na BČOV, vzorky byly odebrány z cisteren s přiváženou vodou.

	pH	CHSK-Cr (mg/l)	Nerozpuštěné látky (mg/l)	N-amon (mg/l)	$N\text{-}NO_3^-$ (mg/l)	N-anorg. (mg/l)
Skládkový výluh	8,4	6200	700	1200	22	1222

Tab.č. 4: Průměrné vlastnosti skládkového výluhu ze skládky KO ve Zdechovicích

4.1.3.4. Reaktor anammox

Voda vstupovala do reaktoru anammox předupravená z přechozího nitritačního modelu, kde se část N-amon nitrifikovala na dusitany a dusičnany v minimálních koncentracích.

Do odpadní vody bylo před vstupem do anammox reaktoru nutné přidání NH_4Cl, pro optimalizaci poměru N-NO_2^-a N-amon pro dodržení stechiometrického poměru 1:1,32.

	pH	CHSK-Cr (mg/l)	Nerozpuštěné látky (mg/l)	N-amon (mg/l)	N-NO_3^- (mg/l)	N-NO^2 (mg/l)	N-anorg. (mg/l)
Vstup anammox	7,6	1700	560	300	33	500	830

Tab.č. 5**:** Průměrné vlastnosti vstupní odpadní vody do anammox reaktoru

4.2. Stanovení fyzikálně-chemických vlastností

Každý týden po dobu celého výzkumu byly v obou modelech sledovány základní ukazatele průběhu procesu. V reaktorech byla sledována teplota pomocí skleněného laboratorního teploměru, děleného po 0,5°C. Hodnota pH byla měřena přenosným přístrojem WTW pH 340i s elektrodou WTW SenTix 21. Koncentrace kyslíku se měřila přenosným oximetrem WTW Oxi 340i s elektrodou Cellox 325. Tyto parametry byly u anammox reaktoru měřeny bodově, ale u SBR se obě hodnoty měřily 10 minut před ukončením aerace a 10 minut po začátku aerace, tedy na začátku a na konci cyklu. Hodnota před ukončením aerace je pro zjednodušení nazývaná PŘED a hodnota na začátku aerace je PO. Ve vstupní a výstupní vodě obou reaktorů byly měřeny koncentrace v mg/l N-amon**,** N-NO_2^-, N-NO_3^-, CHSK. Jednou za 14 dní byly stanoveny veškeré, rozpuštěné a nerozpuštěné látky a stanovení ztráty žíháním.

4.2.1. Stanovení koncentrace N-amon

N-amon je stanovován indofenolovou metodou, založenou na reakci amoniaku, chlornanu a salicylanu za vzniku sloučeniny indofenolového typu. Vzniklá látka je v alkalickém prostředí disociována na intenzivní modré indofenolové barvivo, které je spektrofotometricky stanovitelné. Vybarvení vzorku probíhalo hodinu po přidání činidla. Měření ve spektrofotometru bylo prováděno ve skleněných kyvetách (průměr 1 cm) o vlnové délce λ = 655 mm (Horáková a kol., 2003).

4.2.2. Stanovení koncentrace N-NO_3^-

Při stanovení N-NO_3^-, reagují dusičnany přítomný ve vzorku s 2, 6 - dimethylfenolem v prostředí se silně koncentrovanou kyselinou sírovou a kyselinou dusičnou za vzniku červeného

4 - nitro - 2, 6 – dimethylfenolu. Červené zbarvení je spektrofotometricky měřitelné při vlnové délce λ = 324 mm. Přítomnost dusitanů ve vzorku způsobuje rušivý vliv při měření, tento faktor je eliminován přidáním kyseliny amidosírové aplikované jako první. Po10ti minutovém působení činidel probíhalo měření absorbance (Horáková a kol., 2003).

4.2.3. Stanovení koncentrace $N\text{-}NO_2^-$

Spektrofotometricky je měřeno červené zbarvení, které vzniká reakcí NED-dihydrochloridu s diazoniovou solí, tato sůl vznikla v okyseleném prostředí kyselinou fosforečnou z amidu kyseliny sulfanilové a kyseliny dusité. Koncentrace dusitanů je měřena v jednopalcových kyvetách při vlnové délce λ = 540 mm. Činidla se nechají působit minimálně 20 minut po jejich aplikaci (Horáková a kol., 2003).

4.2.4. Stanovení koncentrace CHSK

Stanovení CHSK proběhla semimikro metodou dichromanem draselným. V kyselém prostředí kyseliny sírové dochází k oxidaci organických látek obsažených ve vzorku odpadní vody dichromanem draselným. Oxidace probíhá ve zkumavkách se závitem dvě hodiny při teplotě 150 °C v mineralizačním boxu HACH DRB 200. Jako katalyzátor oxidace působily Ag^+ ionty přidáním síranu stříbrného a pro maskování chloridů se přidával síran rtuťnatý. Chromité ionty vzniklé redukcí z dichromanu draselného odpovídají koncentraci organických látek ve vzorku. Koncentrace iontů je stanovena při vlnové délce λ = 600 mm. Od výsledku CHSK bylo nutné odečíst koncentraci $N\text{-}NO_2^-$vynásobenou poměrem jejich relativních atomových hmotností (1,1422) (Horáková a kol., 2003).

4.2.5. Stanovení veškerých (VL), rozpuštěných (RL) a nerozpuštěných látek (NL), stanovení ztrát žíháním

Stanovení probíhalo ve vzorku vstupní a výstupní odpadní vody a přímo v reaktoru. Do předem vytvořených a zvážených hliníkových mističek se převedlo z každého vzorku 10ml odstředěného vzorku a 10 ml neodstředěného vzorku. Voda v mističkách se ve vodní lázni na plotýnce

CB 500 odpařila. Dále byly vzorky po dobu dvou hodin sušeny v sušárně BMT Ecocell při 105 °C do konstantní hmotnosti. Ze sušárny byly přesunuty do exsikátoru a po vyrovnání teplot opět zváženy. Pak se hliníkové mističky s odparkem umístily do muflové pece na 1 hodinu při 550 °C, po ochlazení a vyrovnání teplot v exsikátoru se mističky opět zvážily (Horáková a kol., 2003).

4.3. Výpočty

Z Chudoby a kol. (1991) byla vypočtená účinnost odstranění zněčištujících látek. Koncetrace volného amoniaku (FA) a kyseliny dusité (FNA) byla vypočtena pomocí uvedených v Corral a kol. (2005). K výpočtům a k vytvoření grafu byl použit software Microsoft Excel.

4.3.1. Účinnost odstranění znečišťujících látek (%)

$E = \frac{C1-C2}{C1} x100$

C1= koncentrace látky ve vstupní vodě (mg/l)

C2= koncentrace látky ve výstupní vodě (mg/l)

4.3.2. Koncentrace volného amoniaku (FA) (mg/l)

$$C(FA) = \frac{17}{14} \frac{C(N-NH4-)10^{pH}}{\left(exp\left(\frac{6334}{273+t}\right)\right) + 10^{pH}}$$

4.3.3. Koncentrace kyseliny dusité (FNA) (mg/l)

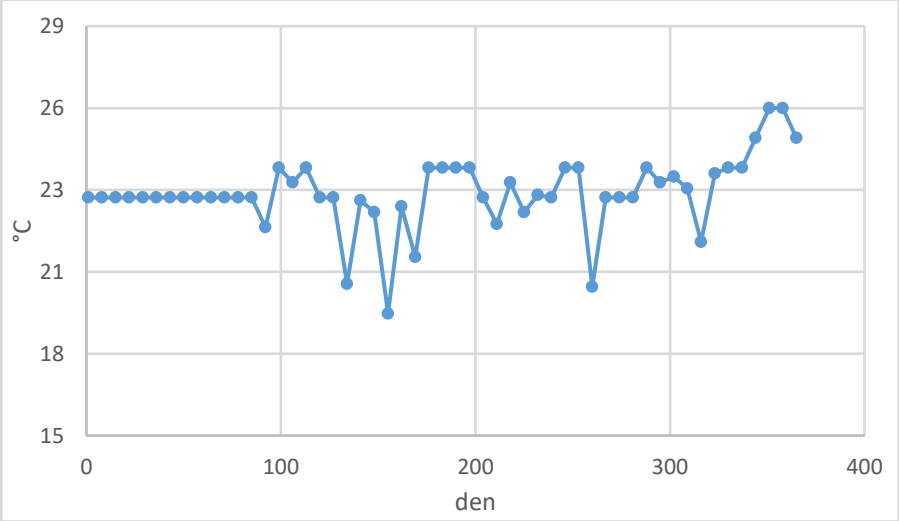
$$C(FNA) = \frac{47}{14} \frac{C(N-NO2-)}{\left[\left(exp\left(\frac{-2300}{273+t}\right)\right) + 10^{pH}\right] + 1}$$

5. Výsledky

5.1. Nitritační reaktor

5.1.1. Teplota

Teplota v reaktoru nebyla technicky udržována a odpovídala teplotě okolního prostředí. Podle naměřených hodnot bylo po celou dobu dosaženo ideální teplotní hranice pro růst AOB a zároveň se zvýšila inhibice NOB. Nejnižší naměřené hodnoty neklesly pod 19 °C a nejvíce bylo dosaženo teplot 26 °C. Průměrně se jednalo o 23± 1,5 °C.

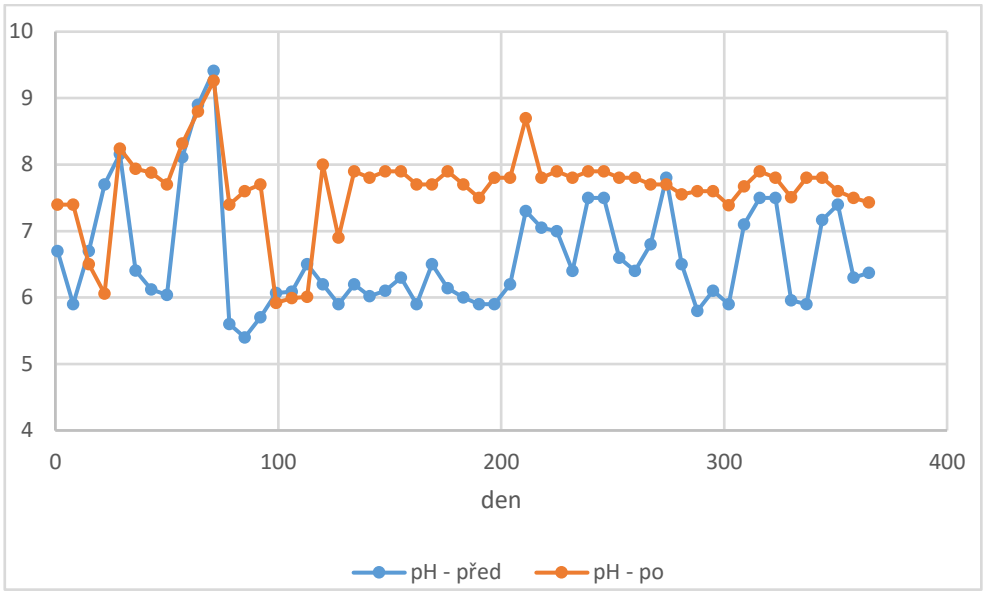


Graf č. 1 Teplota měřená v reaktoru

5.1.2. Hodnota pH

Na konci aerobní fáze je pH (před) průměrné okolo 6,6 ± 0,8. Po napuštění reaktoru se přidáním odpadní vody pH (po) zvýšilo na 7,6 ± 0,6. Kalová voda a skládkový výluh mají spíše slabě alkalické hodnoty pH až 8. pH (po) se od 120. dne ustálilo na hodnoty 7,8, oproti výsledkům do 120. dne, kdy se hodnoty pohybovaly od 6 až do 9,3. pH (před) dosahovalo větších odchylek od průměrné hodnoty.

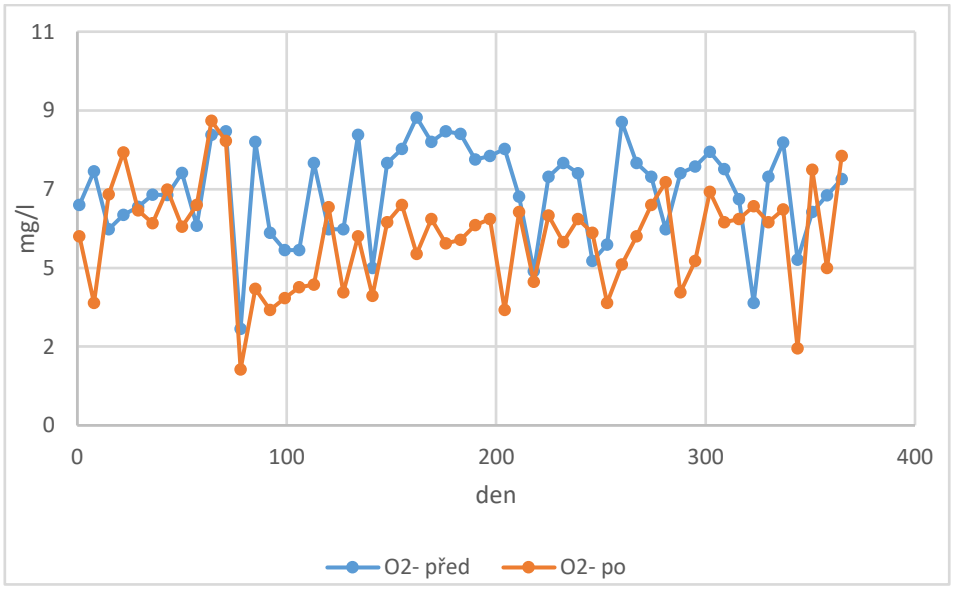
U obou měření byl největší rozdíl od 50. dne, kdy z pH 6 postupně stoupala hodnota až na 9,3 kde zůstala několik dní a opět klesla, pH (před) na 7,5 a pH (po) až na 5,5.



Graf č. 2 Hodnota pH meřena v reaktoru na konci aerační fáze a na začátku aerace.

5.1.3. Koncentrace O_2

Koncentrace O_2 před koncem aerace byly většinou o dvě jednotky nižší než na začátku aerace. Hodnoty PŘED dosahovaly koncentrací nad 7 ± 1,4 mg/l a koncentrace PO zase pod 7 ± 1,4 mg/l. Hodnoty O_2 byly dost variabilní a pohybovali se od nejnižších koncentrací 1,5 mg/l až do 9 mg/l.

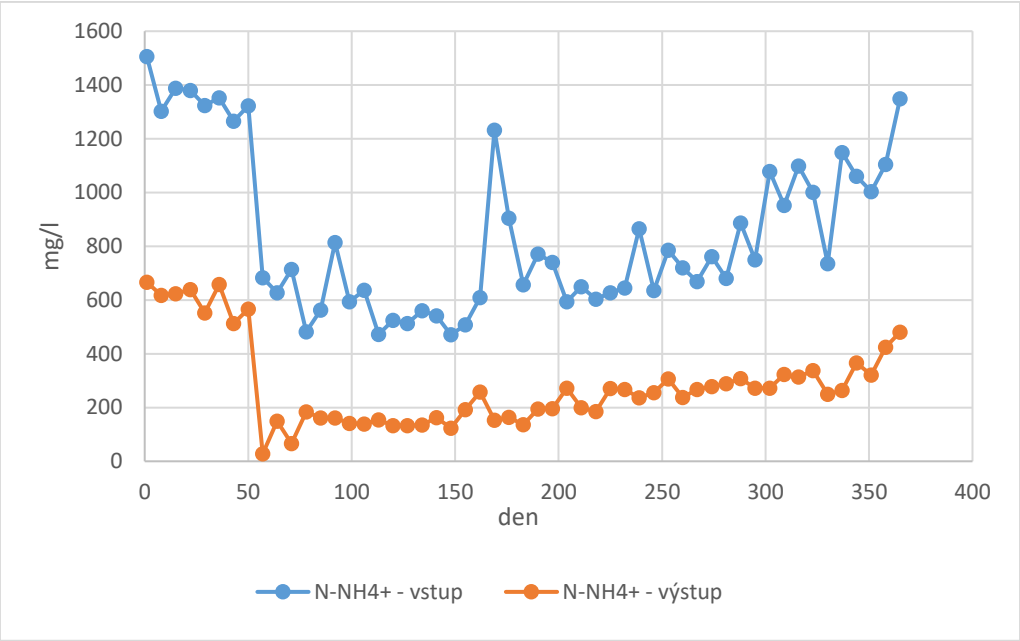


Graf č. 3 Koncentrace kyslíku meřená v reaktoru na konci aerační fáze a na začátku aerace.

5.1.4. Koncentrace N-amon

Koncentrace N-amon byla měřena ve vstupní a výstupní vodě. Kalová a skládková voda obsahuje hodnoty N-amon v koncentraci vyšší než 400 mg/l. Výstupní voda dosahovala koncentrací pod 400 mg/l. Nejvíce N-amon bylo ve vodě okolo 50. dne pokusu a pohybovaly

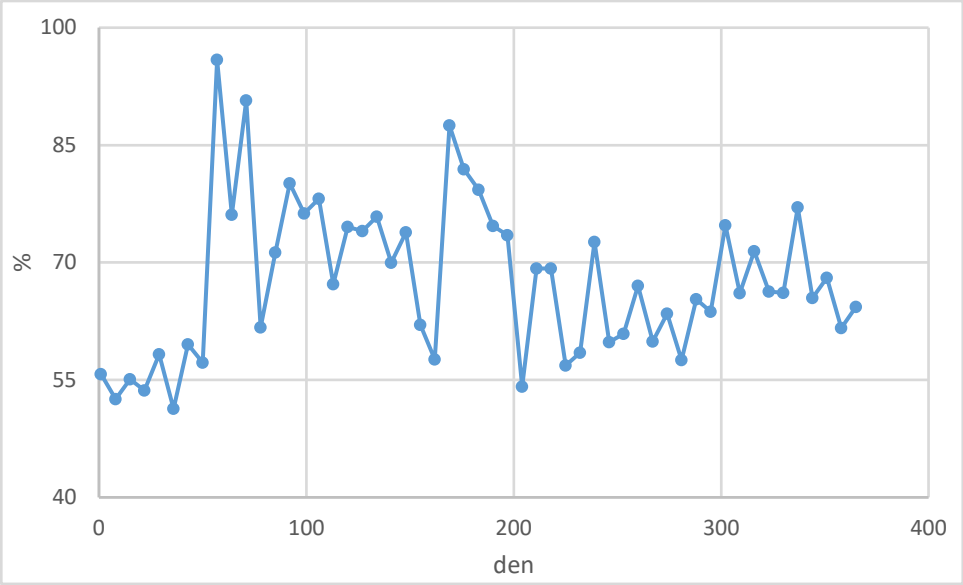
se od 1300-1500 mg/l, koncentrace ve výstupu z modelu klesly na 500-600 mg/l. Čím byly hodnoty ve vstupní vodě vyšší, tím více N-amon obsahoval výstup. Od 50. dne pokusu se vstupní hodnoty N-amon pohybovaly od 400-1300 mg/l. Ve výstupu klesly až na průměrných 200 mg/l od 50. dne až do 300. dne, kdy hodnoty vzrostly až na 300-400 mg/l.



Graf č. 4 Koncentrace N-amon měřené ve vstupní odpadní vodě do reaktoru a koncentrace ve zpracované vodě

5.1.5. Účinnost odstranění N-amon

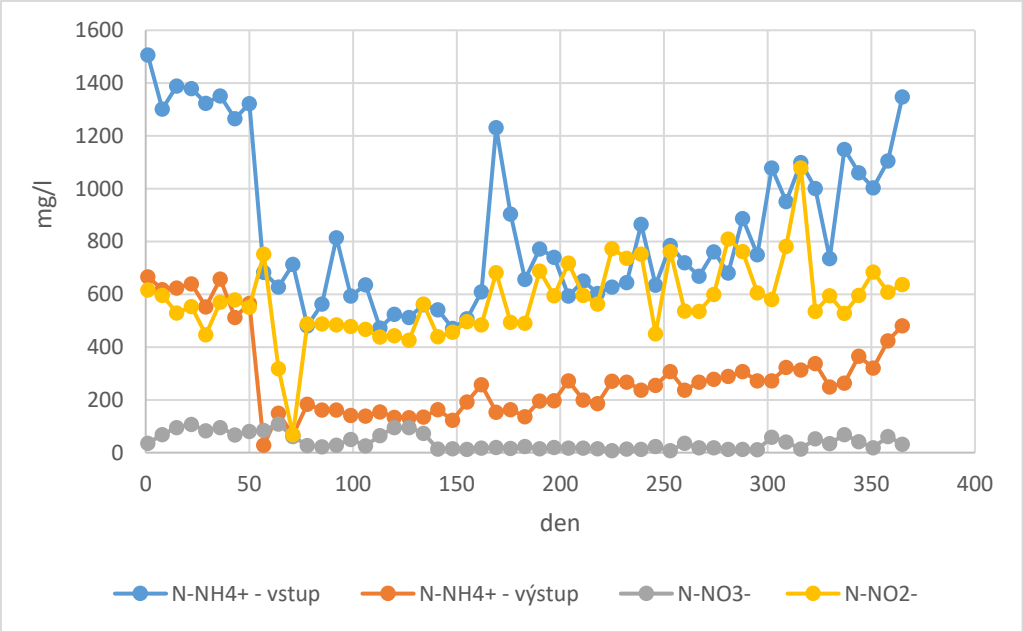
Průměrná účinnost odstranění odpovídala 70 ± 10 %. Nejvyšší účinnost odstranění byla až 96 % a jednalo se o koncentrace N-amon na vstupu kolem 680 mg/l a klesly až na 28 mg/l. Nejnižší procento odstranění bylo 36. den (pouze 51 %), kdy koncentrace N-amon na vstupu byla 1352 mg/l a klesla na 658 mg/l. Do 50. dne pokusu se koncentrace N-amon pohybovaly kolem od 1300 až do 1500 mg/l. Čím více N-amon vstoupilo tím menší bylo procento odstranění. Od 50 dne se vstupní koncentrace N-amon stabilizovala na 700 ± 200 mg/l a snížila se až na průměrné koncentrace 230 mg/l od 50.dne. Tím se stabilizovala účinnost odstranění na 70 %.



Graf č. 5 Vypočtená účinnost odstranění dusíku (N-amon) v reaktoru SBR

5.1.6. Porovnání dusíkatých forem

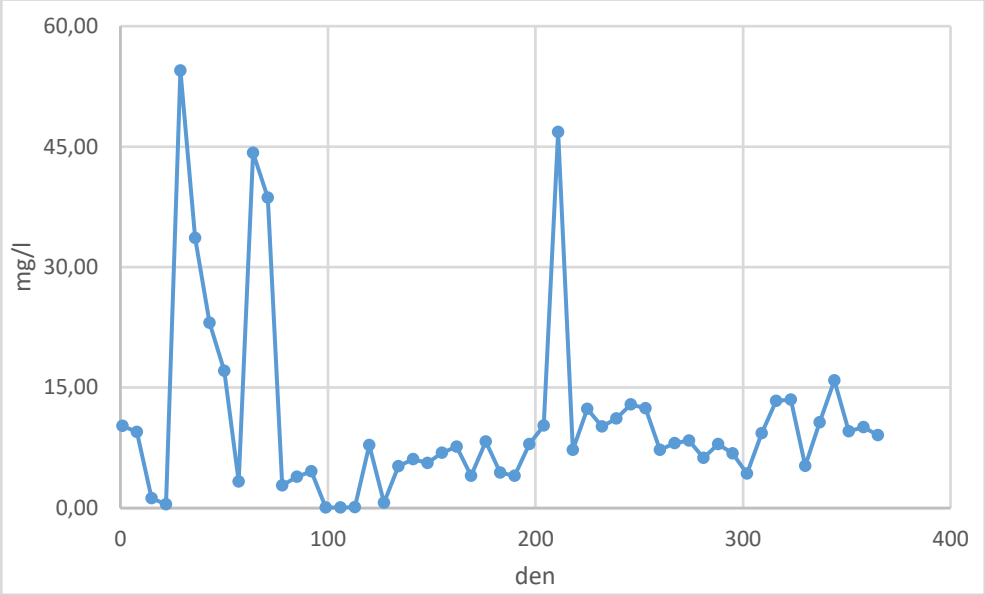
Výstupní voda obsahovala průměrně 41 ± 30 mg/l $N\text{-}NO_3^-$a zároveň koncentrace $N\text{-}NO_2^-$ dosahovaly 600 ± 140 mg/l. Výsledky odpovídají minimálnímu výskytu $N\text{-}NO_3^-$. Při koncentraci 1200mg/l N-amon na vstupu bylo docíleno jeho snížení na výstupu na 150 mg/l a voda obsahovalo koncentrace $N\text{-}NO_2^-$ 700 mg/l a 21mg/l $N\text{-}NO_3^-$. Nejvíce N-amon do reaktoru vstoupilo 1550 mg/l což je vidět na grafu v počáteční fázi pokusu. Část N-amon byla tedy oxidována na $N\text{-}NO_2^-$, což je žádoucí oproti kumulaci $N\text{-}NO_3^-$. Nižší hodnoty $N\text{-}NO_3^-$ odpovídají nízké aktivitě NOB.



Graf č. 6 Porovnání dusíkatých forem ve výstupní k vstupní vodě s N-amon

5.1.7. Koncentrace volného amoniaku (FA)

Průměrné koncentrace volného amoniaku v průběhu celého pokusu se pohybovaly v 11 ± 10 mg/l. Největší kolísání probíhalo do 100. dne pokusu, kdy nejvyšší koncentrace FA byly až 55 mg/l. Od 100. dne se koncentrace pohybovaly v rozmezí 1-15 mg/l, jedinou vyjímkou byla koncentrace 211. dne, kdy byla zaznamenána hodnota 45 mg/l.

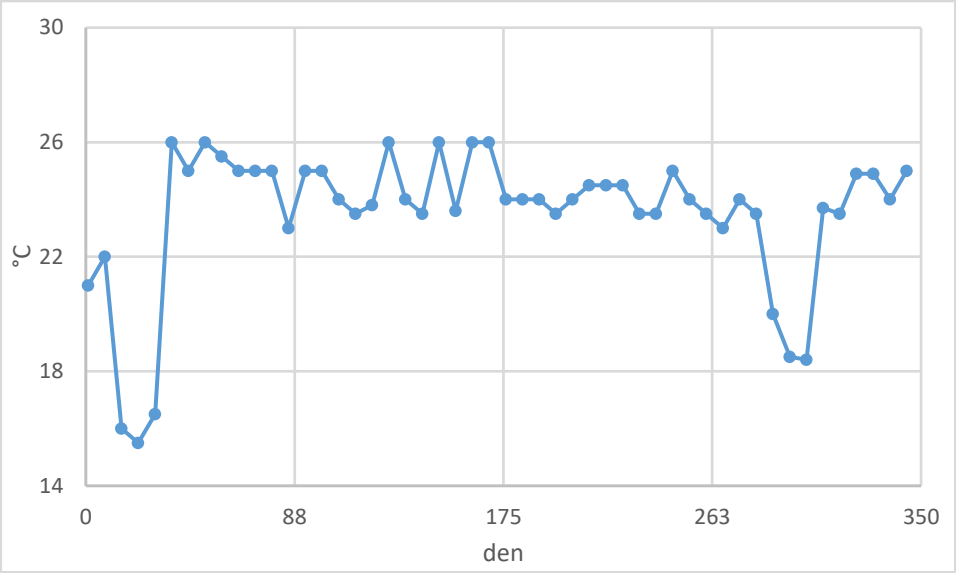


Graf č. 7 Koncentrace volného amoniaku vypočítaná podle vzorce z koncentrace N-amon

5.2. Anammox reaktor

5.2.1. Teplota

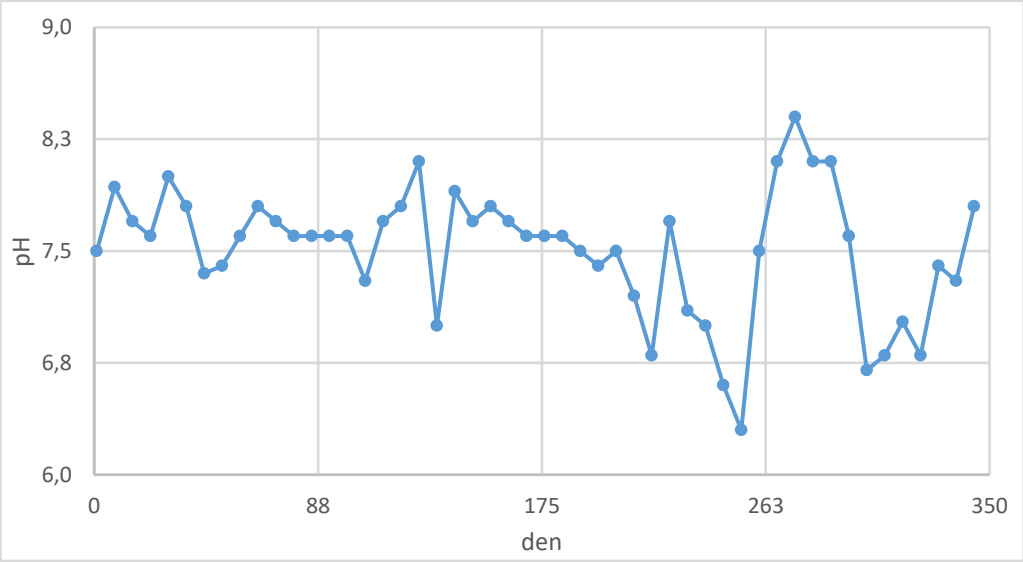
Teplotní rozmezí bylo drženo stabilně pomocí termostatu, ve kterém byl reaktor umístěný. V počáteční fázi pokusu byla teplota v anammox reaktoru držena pod 20 °C, po třech týdnech se teplota zvýšila a držela se v průměru okolo 24 ± 2 °C. Jeden výkyv byl v 300 dnu pokusu, kde podle grafu č. 12 byl viditelný celkový kolaps reaktoru. Snížila se účinnost odstranění N-amon, pokus musel být pozastaven a po krátké odstávce se znovu uvedl do provozu.



Graf č. 8 Teplota v anammox reaktoru

5.2.2. Hodnota pH

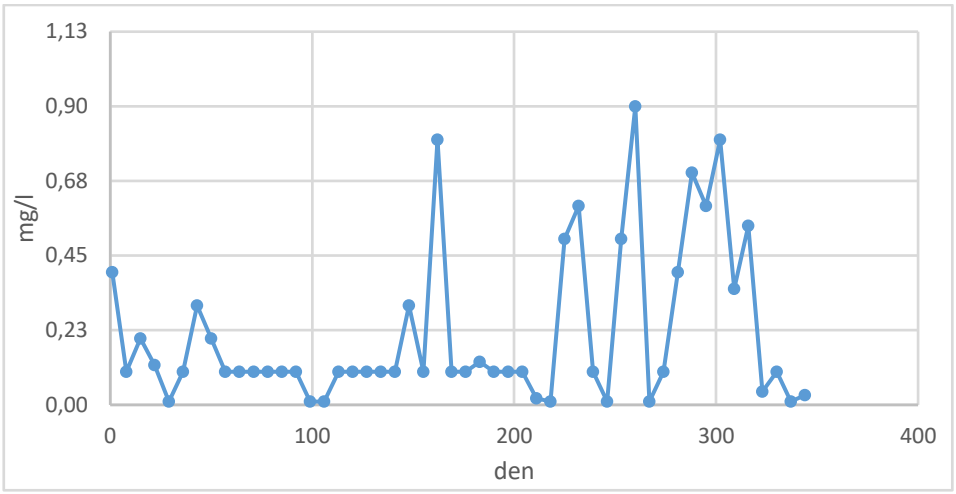
Problém s pH byl ve stejný čas jako pokles teploty, jednalo se o selhání pokusu. Po krátké odstávce se hodnota pH srovnala. Do 200 dne pokusu se hodnoty pH pohybovali od minimálních 7 do maximálních 8,1. Od 200 dne přišlo kolísání od pH 6,3 až do 8,4. Průměrné hodnoty pH byly po celou dobu pokusu 7,5.



Graf č. 9 Hodnota pH v anammox reaktoru

5.2.3. Koncentrace O_2

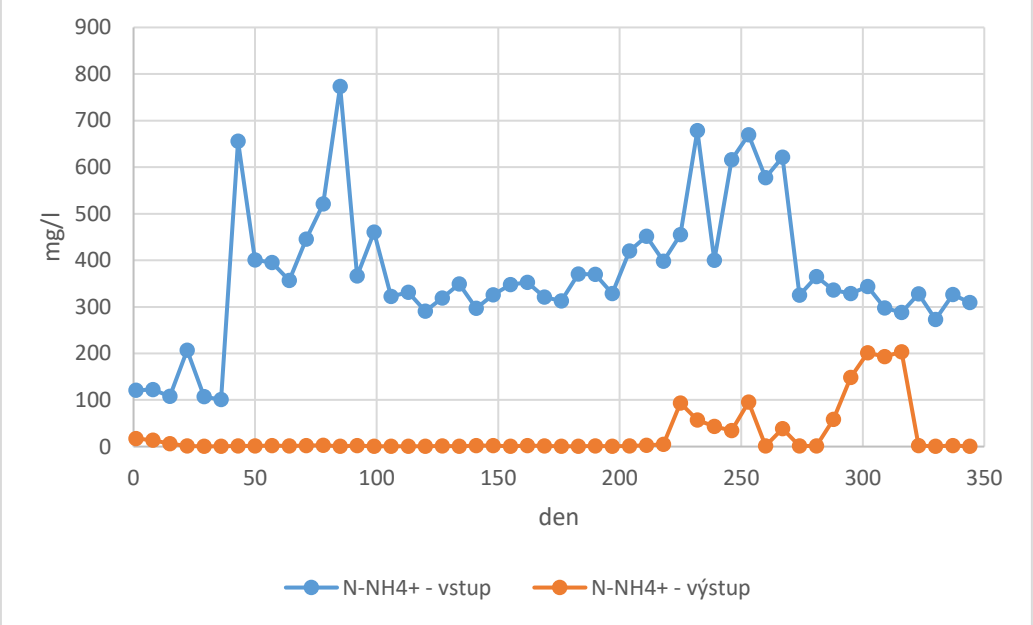
Průměrně se v reaktoru vyskytovaly koncentrace O_2 0,24 ± 0,26 mg/l. Od 280 dne se koncentrace O_2 zvýšila nad 0,5 mg/l, což mohlo způsobit problémy v anammox reaktoru. Nejvyšší koncentrace O_2 bylo dosaženo 260. dne pokusu, kdy se zvýšily až na 0,9 mg/l a nejnižší koncentrace byla 0,1 mg/l, která se za celé období provozu reaktoru vyskytla 8x.



Graf č. 10 Koncentrace kyslíku v reaktoru anammox

5.2.4. Koncentrace N-amon

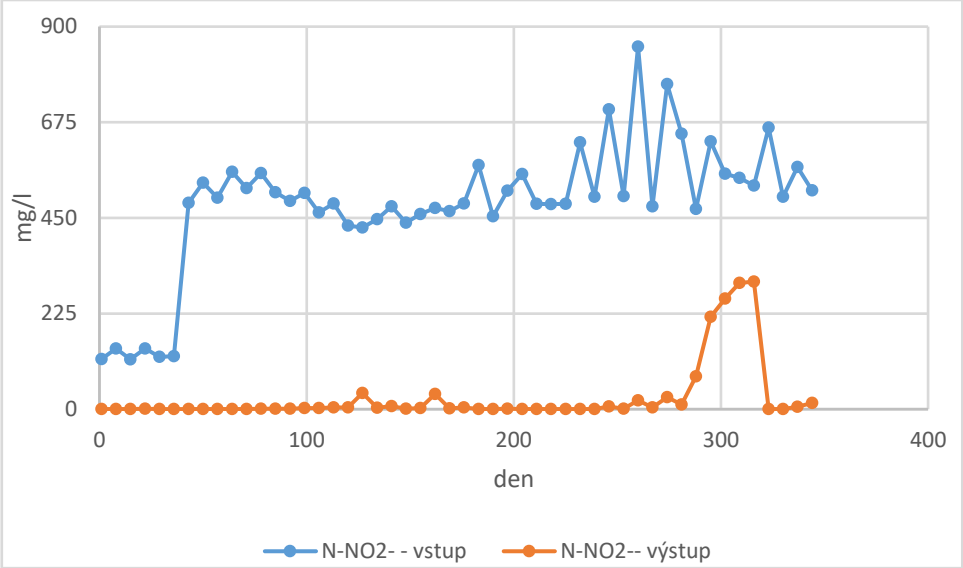
Vstupní voda do anammox reaktoru obsahovala průměrné koncentrace N-amon 370 mg/l. Nejvyšší dosažené hodnoty N-amon ve vstupní vodě jsou 700-800 mg/l (4x výskyt těchto hodnot), po průchodu vody reaktorem se hodnoty snižují ke koncentraci 0 mg/l. Při koncentracích N-amon ve vstupní vodě 100-500 mg/l se koncentrace ve výstupní vodě snížily až na průměrných 27 mg/l. Stejný problémem jako u všech hodnot byl v období kolem 280. dne, kdy se proces zpomalil a odstraňování amoniaku bylo pozastavené.



Graf č. 11 Koncentrace N-amon ve vstupní a výstupní vodě

5.2.5. Koncentrace $N\text{-}NO_2^-$

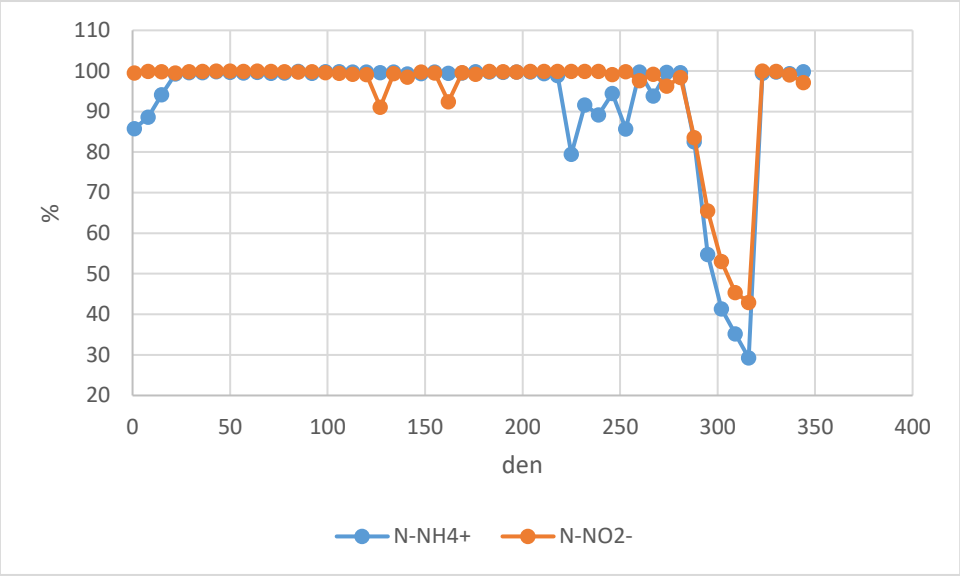
N-amon byl v reaktoru SBR částečně oxidován na $N\text{-}NO_2^-$, který pak vstupoval do anammox reaktoru v průměrných koncentracích 480 mg/l. Výstupní voda obsahovala $N\text{-}NO_2^-$ průměrně 27 mg/l. Většinou ale výstupní koncentrace byly průměrně kolem 1 mg/l, vyšší roční průměr byl zvýšen již zmíněným obdobím kolem 280. dne, kdy se jednalo o vyšší hodnoty kolem 300 mg/l ve výstupní vodě. Se zvýšenou koncentrací N-amon kolem 50 dne se zvýšila i koncentrace $N\text{-}NO_2^-$z původních 100mg/l až na 500mg/l, ta se ustálila až do 250.dne kdy se postupně koncentrace zvyšovaly až na maximálních 850 mg/l, kdy došlo k selhání modelu.



Graf č. 12 Koncentrace $N\text{-}NO_2^-$ ve vstupní a výstupní vodě

5.2.6. Účinnost odstranění N-amon, $N\text{-}NO_2^-$,

Procentuální účinnost odstranění dosahovala přibližně 95-100 %. Nejvyšší účinnost odstranění N-amon byla 100 % přibližně 24x opakovaná za celou dobu pokusu. $N\text{-}NO_2^-$byl ve 100 % odstraněn za rok 27x. Opět okolo 280 dne se procenta snížila na 30 a 40 %. Vysokým procentuálním odstraněním dusíku se prokázalo využití N-amon a $N\text{-}NO_2^-$jako vstupní látky do anammox procesu.



Graf č. 13 Procentuálně vypočítaná účinnost odstranění N-amon a $N\text{-}NO_2^-$

6. Diskuze

Součástí této práce je vyhodnocení dat z časového úseku jednoho roku od 1. června 2017 do 31.června 2018. Pokus zkrácené nitrifikace probíhal na katedře již delší dobu, nejprve se jednalo o čištění kalové vody za účelem odstranění N-amon (Radechovská a kol., 2017; Švehla a ko., 2014). Z prvních pokusů se získaly informace, v jakých podmínkách je možné částěčnou nitritaci v laboratorním měřítku realizovat, tak aby se kumulovaly dusitany a množství dusičnanů bylo minimální.

Z reálné potřeby BČOV vznikl pokus na předčištění skládkového výluhu, který je na ČOV přivážen ze skládky KO ze Zdechovic s vysokým obsahem N-amon (>800mg/l).

Nejprve bylo nutné určit, jakým procesem bude možné na BČOV předčistit kalovou vodu a SV. Nejlepší variantou byla nitritace/anammox, které již několik let probíhají na katedře v laboratoři na kalové vodě. Hlavním cílem experimentu bylo vyzkoušet účinnost čištění skládkového výluhu pomocí nitritace/anammox. Ta bude později realizována na BČOV. V podmínkách BČOV takto předčištěná odpadní voda bude vstupovat do aktivačního procesu rovnou do denitrifikační části hlavní technologické linky(obr. č. 7).

Pokus začal výměnou kalové vody v SBR za skládkový výluh. Inhibiční látky ve výluhu neumožnily správný start reaktoru. V úvahu přišla možnost naředění výluhu kalovou vodou, která na BČOV vzniká v přibližně konstatním množství pohybujícím se okolo 180 m^3/den. Po vyzkoušení naředění se poměr ustálil na 3:1 kalová voda ke skládkovému výluhu. Naředěním se snižil toxický vliv na mikroorganismy společně s koncentrací N-amon. Při těchto poměrech se dostavila nitritace. Část N-amon byla oxidována a zároveň se akumuloval $N\text{-}NO_2^-$. Po stabilizaci modelu SBR se mohl dosadit reaktor anammox. Bylo tedy možné sledovat, jestli podmínky nastavené v laboratoři dokáží udržet nitritaci-anammox. Získaly se informace, zda modely zvládají různé koncentrace vstupního N-amon, jelikož na ČOV se dovážejí skládkové výluhy nárazově a jsou ovlivněny srážkovými úhrny. Každá cisterna se skládkovým výluhem obsahuje různé koncentrace N-amon od 800 do 1500 mg/l, úkolem těchto modelů je udržet proces čištění, a přitom vyzkoušet možné situace, kterým může být proces vystaven na BČOV. Odlišné množství SV může ovlivnit celý proces, především odlišnými koncentracemi N-amon ve vstupní vodě.

6.1. Vliv teploty

Teplota byla jedním z faktorů ovlivňujících nitritaci v modelu SBR. Pro správný nárůst AOB se uvádí teplotní rozhraní 20-25 °C společně s potlačením aktivity NOB. V modelu nebyla teplota udržována žádným termostatem, jednalo se teploty okolního prostředí, které se

v laboratoři aktuálně nacházely. Teplota byla držena nad 20 °C, většinou se pohybovala v rozmezí 20-26 °C (viz graf č. 1) a stala se jednou z inhibičních vlivu na NOB. Jednou nevýhod realizace toho systému je právě teplota. V podmínkách BČOV není reálné udržet tak vysoké teploty přes zimní období. Vstupující kalová voda po odstřední má teplotu 10 °C a dovážený skládkový výluh může v zimě dosahovat teplot odhadem okolo 2-4 °C. I když bude reaktor uzavřený není zatím možné prokázat účinnost čištění v tak nízkých podmínkách právě na tuto vodu.

Stejně jako model SBR vyžaduje model anammox pro správnou funkci teploty nad 20 °C. V druhé části předčištění skládkového výluhu se navázalo modelem anammox, který byl provozován v teplotním měřítku od 23 do 26 °C. Což jsou opět teploty vyšší, než je možné reálně udržet. Dříve byly v modelu annamox provedeny pokusy s teplotním kolísáním a snahou dokázat odstranění forem dusíku i přes nízké teploty (Schovánek, 2017). I tak nebylo dosaženo nižších teplot než 16 °C. Podle grafu č.7 je viditelný několikadenní pokles teploty na začátku pokusu, a i přes pokles na 16 °C nebyly viditelné změny v koncentracích odstraněného N-amon a $N\text{-}NO_2^-$. Tento výkyv ale trval pouze několik dní a není tedy možné přesně určit, jestli to mělo vliv na samotný proces ananerobní oxidace amoniaku.

Bylo prokázano že při teplotě nad 20 °C v modelu SBR probíhala nitritace bez problémů, a to stejné platí i pro model anammox ve kterém byly udržovány teploty nad 20 °C. Prokázala se účinnost odstranění N-amon ve skládkovém výluhu a kalové vodě při dodržení teplot nad 20 °C bylo dosaženo od 90 do 100 % účinnosti odstranění dusíku. Dalším krokem tedy musí následovat snaha v modelech snížit teploty na dosažitelné minimum, kdy proces čištění bude probíhat. Teplota bude jedním z faktorů, který na BČOV bude celý proces ovlivňovat a zároveň snižovat účinnost čištění.

Byla objevena aktivita anammox bakterií i v nízkých teplotách pod 20 °C. Ryssgard a kol. (2004) prokázal aktivitu anammox bakterií v sedimentech na pobřeží Grónska při 12 °C. Dalsgaard a kol. (2002) objevil anammox aktivitu v sedimentech z Baltského a Severního moře v blízkosti arktické oblasti. Po zopakování v laboratorních podmínkách se prokázala aktivita i pod 20 °C na čištění odpadní vody.

Těmito objevy je možné časem dokázat anammox i za nižších teplot v laboratorních podmínkách s použitím jiného druhu bakterie. Inokulací jinými druhy bakterií by se mohlo docílit čištění těchto vod i v nízkých teplotách. Problém by mohl opět nastat v teplém období kdy by se teplota vody zvýšila přes 20 °C.

6.2. Vliv koncentrace O_2

Nejčastěji se k potlačení nitratace používají nízké koncentrace rozpuštěného kyslíku a tím dochází k inhibici činnosti mikroorganismů oxidující dusitan na dusičnan (Mossakowska a kol., 1997). Proces nitritace bývá udržován sníženou koncentrací O_2, jednalo se většinou o hodnoty okolo 0,5 mg/l. Ty se uvádí jako ideální k potlačení NOB a v té koncentraci AOB dokáží částečně oxidovat N-amon a dochází k hromadění $N\text{-}NO_2^-$bez další oxidace na $N\text{-}NO_3^-$.

Při laboratorních testech bylo akumulací dusitanů dosaženo, během celého období bez větších zásahů do systému. Podle grafu č.3 jsou hodnoty mnohonásobně vyšší, než jaké jsou uváděné koncetrace okolo 0,5 mg/l O_2. Koncentrace O_2 byly v modelu udržovány od 3-9 mg/l. Před ukončením aerace byli hodnoty O_2 vyšší než při nátoku nové odpadní vody. To může být vysvětleno, že kyslík není již biologicky spotřebovaný a může tedy dosahovat až koncentrací 7 mg/l. Vysvětlením ideálního procesu nitritace i přes tak vysoké koncentrace O_2 je dáno vysokými koncentracemi volného amoniaku, které jsou inhibiční pro bakterie NOB.

V daných podmínkách se nepotvrdila nutná limitace nitratace koncentrací rozpuštěného kyslíku. V nitritačním reaktoru je možné dlouhodobě udržovat vysoké koncentrace kyslíku, a přitom udržet ideální poměr dusitanů k dusičnanům.

Oproti tomu anammox proces je udržován v anoxických podmínkách, což bylo v modelu dodrženo uzavřením reaktoru. Koncentrace v O_2 byly stále nízké a jednalo se o rozmezí 0,1-0,5 mg/l. Při koncentracích nad 0,5 mg/l ke kterým během pokusu došlo jsou hned viditelné změny na koncentracích dusíku. Kdy se zvyšují koncentrace $N\text{-}NO_2^-$a N-amon. Podle Kouby a kol., (2015) je inhibice anammox uváděna již při koncentracích 0,5 mg/l. Což bylo částečně potvrzeno právě změnou koncentrací dusíku na odtoku z reaktoru.

6.3. Vliv hodnoty pH

Hodnota pH nebyla během celého pokusu nijak upravována a v nitritačním reaktoru se pohybovala v rozmezí od 5-9. Tak velké rozhraní je dáno právě časem měření, při nátoku nové odpadní vody se hodnoty zvýšily. To potvrzují laboratorní rozbory kalové vody a skládkového výluhu, které mají pH průměrně kolem 8 a svým přítokem zvyšují hodnoty pH. Na konci nitritace se pH snižuje, to je způsobeno uvolňování H^+ při jejím průběhu.

Při oxidaci N-amon na $N\text{-}NO_2^-$se při této reakci uvolňují H^+ ionty, ty mohou při nedostatečné tlumivé kapacitě vody snížit pH až na 6 - 6,5. Při tak nízké hodnotě pH dochází k inhibici nitrifikace. Vzniklé vodíkové ionty ve vodě reagují s HCO_3^- za vzniku H_2CO_3 (Pitter 2015).

6.4. Průběh odstranění N-amon

Sledování koncentrací dusíku je nejvíce podstatné pro tuto práci, změnou koncentrací forem dusíku se dá poznat aktuální stav reaktoru.

Skládkový výluh přivážený na BČOV dosahuje maximálních koncentrací N-amon až 1200 mg/l, ty jsou sníženy naředěním kalovou vodu jejíž průměrné hodnoty N-amon jsou 600 mg/l. Naředěním se snižuje inhibice N-amon a toxických látek ze SV na mikroorganismy. Koncentrace se snižují na průměrných 850 mg/l N-amon vstupujících do SBR.

Od 50. dne se koncentrace N-amon na vstupu do nitritačního reaktoru pohybovaly v průměrných koncentracích kolem 750 mg/l a snížily se na průměrných 200mg/l N-amon za vzniku 600mg/l $N\text{-}NO_2^-$ v odtékané vodě. Množství forem dusíku ve výstupní vodě nesplňuje koncentrační poměr N-amon: $N\text{-}NO_2^-$ - 1,35:1 do anammox reaktoru. Z toho důvody bylo nutné vstupní vodu do anammox reaktoru upravit pomocí NH_4Cl, kdy se docílilo zvýšení N-amon až na průměrné koncentrace 400mg/l. V reálném provedení na BČOV by se tento poměr dal dodržet pomocí přidání surové kalové vody nebo skládkového výluhu přímo do toku odpadní vody do anammox bez předchozí úpravy nitritací.

Anammox může odstranit pouze 90 % přicházejícího dusíku N-amon a $N\text{-}NO_2^-$, zanechává asi 11 % dusíku ve formě $N\text{-}NO_3^-$ (Miao, 2014). Ve výstupní vodě z anammox reaktoru byl ze všech forem dusíku nejvíce zastoupený $N\text{-}NO_3^-$. Jeho koncentrace se za celou dobu pokusu pohybovaly průměrně okolo 60 mg/l. To je pro využití tohoto modelu v praxi zanedbatelný, takto předupravená voda na BČOV bude vstupovat do denitrifikační zóny aktivačního procesu hlavní linky BČOV.

$N\text{-}NO_3^-$vstupuje jako konečný akceptor elektronů pro denitrifikaci, ke svému zpracování potřebuje organický substrát (Pitter, 1999). Tento problém je na BČOV vyrovnáván přidáním organického substrátu do toku odpadní vody před denitrifikační část.

V 280. dnu došlo k úplnému kolapsu celého anammox modelu. Jedním z vlivů mělo snížení teploty společně s nárůstem koncentrace O_2, tím se snížila účinnost anammox procesu a zvýšil se výskyt toxických forem dusíku $N\text{-}NO_2^-$a NH_3. Došlo k ovlivnění mikroorganismů a snížila se efektivita procesu anammox. V reaktoru nebyl spotřebováván přítomný kyslík, a tím dochází k jeho zvýšení na inhibiční koncentrace 0,6 mg/l. Pro mikroorganismy došlo k několika inhibičním vlivům – zvýšení koncentrace N-amon a $N\text{-}NO_2^-$ve vstupní vodě, snížení teploty, zvýšení koncentrace O_2 a zvýšení NH_3.

Jedním z problémů je i špatná přizpůsobivost mikroorganismy na různé koncentrace dusíku ve vstupní vodě. Selhání může být způsobeno zvýšení koncentrace N-amon i $N\text{-}NO_2^-$ve

vstupní vodě, což by mohlo poukazovat na špatné přizpůsobení změn koncentrací ve vstupní vodě.

Při vysokých koncentracích N-amon ve vstupní vodě do nitritace byla účinnost jeho odstranění pouze 50 %. Při snížení koncentrace se účinnost odstranění zvýšila až na 70 % odstraněného N-amon.

Anammox měl vyšší procento odstranění, které dosahovalo až 100 % u N-amon, podobné to bylo i u $N\text{-}NO_2^-$. Na grafu č.12 je nejvíce viditelný kolaps reaktoru kde z 100 % odstranění kleslo až na 30 % u obou forem stejně.

6.5. Koncentrace FA a FNA

Koncentrace volného amoniaku (FA) byly průměrně 11 mg/l v SBR modelu, což by potvrzovalo inhibici NOB. Ty jsou inhibovány již při koncentraci 0,1-1,0 mg/l oproti AOB, které snesou koncentrace až 150 mg/l. Podmínky panující na začátku aeračního cyklu podporují tvorbu volného amoniaku, který vyžaduje vyšší teploty (nad 20 °C), a vzšší hodnoty pH. Čím jsou hodnoty pH vyšší tím více převažuje NH_3, pH na začátku fáze dosahovalo až 8. Tím docházelo k podpoření tvorby NH_3.

Největší vliv na udržení nitritace měly právě koncentrace volného amoniaku. Při působení koncentrací FA v průměru nad 5 mg/l prokázalo nižší koncentrace $N\text{-}NO_3^-$v odtokové vodě. Jakmile ale koncentrace FA byly nizké kolem 0,6 mg/l způsobilo to vliv na NOB a tím se i objevily větší koncentrace $N\text{-}NO_3^-$na odtoku, ty dosahovaly až 100 mg/l.

Pomocí vzorce na výpočet volné kyseliny dusité se zjistilo její zanedbatelné množství, to se pohybovaly až pod koncentrace možné k ovlivnění NOB. Jejich průměrné koncentrace dosahovaly maximálně 0,00007 mg/l a k ovlivnění NOB je zapotřebí minimálně 0,011 mg/l. Těchto koncentrací nebylo v průběhu celého pokusu dosaženo.

V průběhu pokusu došlo k několika rapidním snížení pH což mohlo mít za následek i částečný vliv kyseliny dusité na proces. I když výpočtem se její koncentrace potrvdily jako minimální v průběhu experimentu se pH několikrát snížilo až na hodnoty kolem 6. A tím může docházet k tvorbě volné kyseliny dusité vytvořením kyselé vody na konci aerace.

6.6. Realizace na BČOV

S procesem nitritace/anammox nejsou na území české republiky zatím žádné provozní zkušenosti. Kouba a kol., (2018) popisují použití reaktoru SBR s nitritací a reaktoru anammox s kalovou vodu na ČOV v Německu. Dvoustupňový proces, kde první proces je nitritační reaktor a ten je řízen v režimu s přerušovanou aerací (15 minut aerace s koncentrací 0,5-2 mg/l O_2). Následující anammox reaktor je udržován v anoxických podmínkách a je pouze míchán.

V reaktorech jsou zavedeny sondy na měření a k dosažení teploty 30 °C je v obou případech použito vyhřívání.

Podobný systém ale bez ohřevu, jaký úvádí Kouba a kol. (2018) bude v blízké době realizován i na BČOV.

Na Biologické čistírně odpadních vod v Pardubicích (BČOV) mají již zmíněný problém s dováženým skládkovým výluhem a zároveň jsou zde kapacity k možnému předčištění, umožněný volnou nádrží.

SV je na BČOV uskladňován v jedné z volných nádrží odkud je přečerpáván do vedlejší nádrže, která je provzdušňována a jednou za čas inokulována aktivovaným kalem. SV je zde aspoň trochu nitrifikován.

Plán do budoucna je vytvoření z jedné této nádrže dva reaktory jeden pro nitritaci a druhý pro anammox. Nádrž by byla uzavřená k vytvoření anoxických podmínek pro anammox. Tento roční pokus měl potvrdit, jestli je tento nápad možný a realizovatelný na BČOV s kalovou vodou a skládkovým výluhem.

Pokus v laboratoři potvrdil možnost předčištěný těchto vod v laboratorních podmínkách, udržení částečné nitrifikace pomocí koncentrace volného amoniaku a navazující provoz anammoxu. Na BČOV má tento proces několik problematických částí.

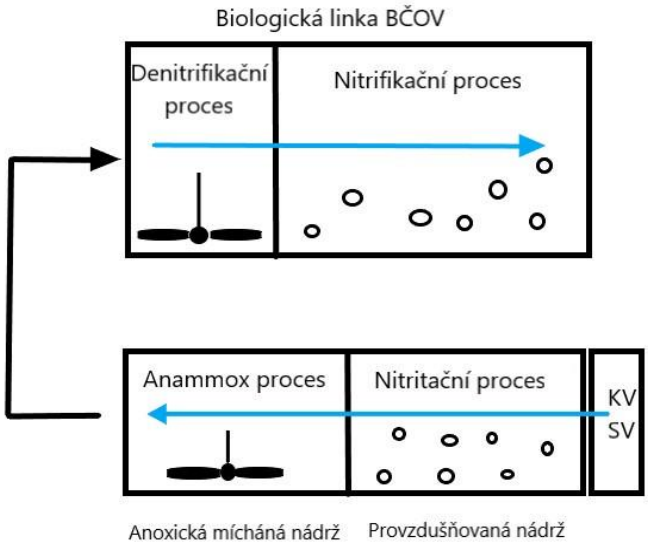
V laboratoři byly vody ředěny 3:1- KV: SV. Reálně by musel být tento poměr větší, protože na BČOV vznikne 65 700 m^3 kalové vody a za rok 2018 bylo dovezeno 3200 m^3 SV. Teoreticky by do reaktoru mohlo denně vstupovat 9 m^3 SV a 180 m^3 kalové vody.

Výhodou toho ředění je předčištění kalové vody, která na BČOV vzniká každý den, dojde ke snížení zátěže dusíkem. Zároveň dojde k zatížení nádrže, která má před rekonstrukcí objem přibližně 4500 m^3, což je více než dovezené množství za rok 2018. Takto nízkým objemem by nedošlo k vytížení nádrže, kde by byl předčištěn pouze SV.

Jeden z největších problému realizace jsou teploty. Pokus v laboratoři probíhal při teplotách nad 20 °C s minimálními výkyvy pod 20 °C. V zimním období kalová voda dosahuje maximálních teplot 10 °C a SV ještě méně a to kolem 3-4 °C. V zimním období by musely oba reaktory fungovat při teplotách kolem 10 °C. Tyto teploty by se mohly udržet uzavřením reaktorů, ale ani to nejde udržet přes celé zimní období. V laboratoři poklesem teploty v anammoxu na 18 °C došlo k jeho celkovému kolapsu. Tento problém potvrdil špatnou funkcí celého procesu při nižších teplotách, teploty 10 °C jsou zatím pro tento typ vod nereálné.

Nitritace a anammox mohou probíhat v ideálních podmínkách s kalovou vodou a SV, dalším krokem laboratorního pokusu je snížit provozní teploty obou modelů, a přitom udržet schopnost čištění.

Předčištění vod by probíhalo ve volných nádržích jedné z biologických linek na BČOV. Takto předupravená voda by vstupovala do aktivační nádrže do denitrifikačního stupně hlavní linky. Výstupní voda z anammoxu obsahuje největší koncentrace $N\text{-}NO_3^-$ze všech forem dusíku. Ten by se stal akceptorem elektronů pro denitrifikaci a tím byl odstraněn z odpadní vody, Nutností je pouze přídavek organického substrátu, který je ale na BČOV přidávám v zimním období do toku odpadní vody automaticky.



Obr. č. 7: Zařazení laboratorního pokusu na čistící linku BČOV

7. Závěr

Postup nitritace/ anammox je perspektivní variantou pro čištění odpadních vod s vysokým obsahem N-amon a zároveň nízkým obsahem organických látek. Dlouhodobý provoz laboratorního modelu simulující oddělené předčištění skládkového výluhu a kalové vody vznikající při odvodnění anaerobně stabilizovaného kalu na velkých ČOV prokázal, že v laboratorním měřítku je možné docílit úspěšné nitritace i při vysokých koncentracích O_2. Pokusem se docílilo uspokojivé vytvoření vztahu mezi SBR systémem s nitritací a anammox reaktorem pracujícím v režimu CSTR.

Nejvíce využitým faktorem k cílené akumulaci dusitanů byly koncentrace volného amoniaku a v menší míře i krátká doba zdržení biomasy a vyšší teplota.

Laboratorní model sloužil jako podkladem pro realizaci na BČOV, pro kterou byl tento experiment naplánovaný. Již samotné dosažení ideálního poměru ředění odpadních vod a potvrzení jejich účinnosti čištění je velkým úspěchem a dokazuje možnost vytvoření prvního technologického provedení v provozu na ČOV v České republice.

8. Seznam literatury

Abeling U., Seyfried C.F., 1992, Anaerobic-aerobic treatment of high-strength ammonium wastewater—Nitrogen removal via nitrite
Wat. Sci. Technol., 26, pp. 1007-1015.

Alleman J.E., 1984, Elevated nitrite occurrence in biological wastewater treatment systems
Wat. Sci. Technol., 17, pp. 409-41.

Ali M., Okabe S., 2015, Anammox-based technologies for nitrogen removal: advances in process start-up and remaining issues
Chemosphere, 141, pp. 144-153.

Akizuki S., Toda T., 2018, An anaerobic-aerobic sequential batch process with simultaneous methanogenesis and short-cut denitrification for the treatment of marine biofoulings, Waste Managment, 74, 168-176.

Altman, V., Růţička, M., 1996: Technologie a technika skládkového hospodářství. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Česká zemědělská univerzita v Praze, Praha. [83 pp.].

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

Baun, A., Lotte, A., Reitzel, L.A., Ledin, A., Christensen, T., Bjerg, P.L., 2003. Natural attenuation of xenobiotic organic compounds in a landfill leachate plume.
J. Contam. Hydrol. 65, 269–291.

Bagchi, S., Biswas, R., Nandy, T. 2010. Start-up and stabilization of an Anammox process from a non-acclimatized sludge in CSTR. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology. 37. 943 - 952.

Blackburne R., Yuan Z., Keller J., 2008, Partial nitrification to nitrite using low dissolved oxygen concentration as the main selection factor

Biodegradation, 19 (2), pp. 303-312.

Boaventura K.M., Roqueiro N., Coelho M.A.Z., Araújo O.Q.F., 2001, State observes for biological wastewater nitrogen removal proces in a sequential batch reactor, Bioresource Technology 79, 1-14.

Bougard D., Bernet N., Chéneby D., Delgenés J.-P., 2006, Nitrification of a high-strength wastewater in an inverse turbulent bed reactor: Effect of temperature on nitrite accumulation, Process Biochemistry, 41, 106-113.

Carvajal-Arroyo, J. M., Sun, W., Sierra-Alvarez, R., Field J. A. 2013, Inhibition of anaerobic ammonium oxidizing (anammox) enrichment cultures by substrates, metabolites and common wastewater constituents. Chemosphere. 91. 22-27.

Castrillón, L., Fernández-Nava, Y., Ulmanu, M., Anger, I., Mara˜nón, E., 2010, Physico-chemical and biological treatment of MSW landfill leachate. WasteManage. 30, 228–235.

Corral M.A., Gonzáles F., Compos J.L., Méndez R., 2005, Partial nitrification in SHARON reactor in the presence of salts and organic carbon compounds. Process Biochemistry, 40, 3109-3118.

Dajić A., Mihajlović M., Jovanović M., Karanac M., Stevanović D., Jovanović J.,2016, Landfill design: need for improvement of water and soil protection requirements in EU Landfill Directive Clean Technol. Environ. Policy, 18, pp. 753-764.

Dapena-Mora, A., Fernández, I., Campos, J. L., Corral, A. M., Méndez, R., Jetten, M. S. M. 2007. Evaluation of activity and inhibition effects on Anammox process by batch tests based on the nitrogen gas production. Enzyme and Microbial Technology. 40. 859-865.

Dalsgaard T., Thamdrup B., 2002, Factors controlling anaerobic ammonium oxidation with nitrite in marine sediments Appl. Environ. Microbiol., 68, pp. 3802-3808.

Di Palma L, Mecozzi R, 2010: Batch and column tests of metal mobilization in soil impacted by landfill leachate. Waste Management. 30, 8-9: 1594-1599.

EPA. 2000. Landfill manuals: landfill side design. Environmental Protection Agency. Wexford, Ireland.

Fifield F.W. and Haines P.J. 1995. Environmental Analytical Chemistry. Blackie Academic and Professional, London.

Filip, Jiří et al., 2006: Komunální odpad a skládkování. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, Brno. [128 pp.]

Fernández, I., Dosta, J., Fajardo, C., Campos, J. I., Mocquera-Corral, A., Méndez, R. 2012. Short-and long-term effects of ammonium and nitrite on the Anammox process. Journal of Environmental Management. 95. 170-174.

4. Fux Ch., Boehler M., Huber P., Brunner I., Siegrist H., 2002, Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitritation and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant, Journal of Biotechnology, 99, 295-306.

5. Ganigué R., López H., Balaguer M.D., Colprim J., 2007, Partial ammonium oxidation to nitrite of high ammonium content urban landfill leachates, Water Research, 41, 3317-3326.

Gouveia, N., 2012. Resíduos sólidos urbanos: impactos socioambientais e perspectiva de manejo sustentável com inclusão social. Ciencia e Saúde Coletiva 17, 1503–1510.

6. Ge S., Peng Y., Qiu S., Zho A., Ren N., 2014, Complete nitrogen removal from municipal wastewater via partial nitrification by appropriately alternating anoxic/aerobic conditions in a continuous plug-flow step feed process, Water Research, 55, 95-105.

Guo J., Peng Y., Wang S., Zheng Y., Huang H., S. GeEffective and robust partial nitrification to nitrite by real-time aeration duration control in an SBR treating domestic wastewater Process Biochem., 44 (2009), pp. 979-985.

Harhangi H.R., Le Roy M., T. van Alen, Hu B.L., Groen J., Kartal B., Tringe S.G., Quan Z.X., Jetten M.S.M., Op den Camp H.J.M., 2011, Hydrazine synthase, a unique phylomarker to study the presence and biodiversity of anammox bacteria Appl. Environ. Microbiol., 78, pp. 752-758.

He Y., Tao W., Wang Z., Shayya W., 2012, Effects of pH and seasonal temperature variation on simultaneous partial nitrification and anammox in free-water surface wetlands
J. Environ. Manage., 110, pp. 103-109.

Horáková, M., (ed). 2003. Analytika vody. Vysoká škola chemicko – technologická. Praha. 335 s. ISBN: 807080520X.

Radechovská H., Švehla P., Radechovský J., Pacek L., Balík J., 2017, High-perfomance system for partial nitritation of reject water resistant to temperature fluctuation, Chemical Papers, 71, 1657-1668.

Chofqi, A., Younsi, A., Lhadi, E.K., Mania, J., Mudry, J., Veron, A., 2004. Environmental impact of an urban landfill on a coastal aquifer (El Jadida, Morocco). J. African Earth Sci. 39 (3–5), 509–516.

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

Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Albrechtsen, H.J.R., Heron, G., Nielsen, P.H., Bjerg, P.L., Holm, P.E., 1994. Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 24, 119–202.

Im J.H., Woo H.J., Choi M.W., Han K.B., Kim C.W.,2001, Simultaneous organic and nitrogen removal from municipal landfill leachate using an anaerobic–aerobic system, Water Res. 35, 2403–2410.

Isanta E., Reino C., Carrera J., Pérez J., 2015, Stable partial nitritation for low-strength wastewater at low temperature in an aerobic granular reactor
Water Res., 80, pp. 149-158.

Jianlong W., Ning Y., 2004, Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions Process Biochem., 39 (10), pp. 1223-1229.

Jubany I., Lafuente J., Baeza J.A., Carrera J., 2009, Total and stable washout of nitrite oxidizing bacteria from a nitrifying continuous activated sludge system using automatic control based on oxygen uptake rate measurements Water Res., 43 (11), pp. 2761-2772.

Kartal B., Maalcke W.J., N.M. de Almeida, Cirpus I., Gloerich J., Geerts W., H. denCamp, Harhangi H.R., Janssen-Megens E.M., Francoijs K.J., Stunnenberg H.G., Keltjens J.T., Jetten M.S.M., Strous M., 2011, Molecular mechanism of anaerobic ammonium oxidation, Nature, 479, 127-U159.

Kartal B., Koleva M., Arsov R., Van der Star W., Jetten M.S.M., Strous M., 2006, Adaptation of a freshwater Anammox population to high salinity wastewater
J. Biotechnol., 126, pp. 546-553.

7. Kim Y.M., Lee D.S., 2011, Effects of free cyanide on microbial communities and biological carbon and nitrogen removal performance in the industrial

activated sludge process, Water Research, 45, 1267-1279.

Kjeldsen, P., Barlaz, M.A., Rooker, A.P., Baun, A., Ledin, A., Christensen, T.H., 2002. Present and long-term composition of municipal solid leachate. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 32, 297–336.

Kouba V., Dolejš P., Švehla P., Čejka J., Vodička O., Benáková A., Máca J., Jeníček P., Bartáček J., 2018, Jak ušetřit na odstraňování dusíku na ČOV 10 let zahraničních zkušeností s procesem anammox, časopis Sovak., č.27, 14-21.

Kouba, V., Hejnic, J., Widiayuningrum, P., Bartacek, J. 2015. Aplikace nitritace a Anammox na anaerobně předčištěnou splaškovou odpadní vodu. Vodní Hospodářství. 6. 17-20.

Kuraš, M. et al., 2008: Odpadové hospodářství. Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r. o., Chrudim. [143 pp.]

Kurniawan T.A., Lo W.-H., G.Y.S. 2006, ChanPhysico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate J. Hazard. Mater., 129, pp. 80-100.

Lackner S., Gilbert E.M., Vlaeminck S.E., Joss A., Horn H., van Loosdrecht, M.C.M., 2014, Full scale partial nitritation/anammox experiences – An application survey. Water Research, 55, 292-303.

Linde K., Jönsson A. Desalination, 101 (1995), pp. 21-30.

8. Li W., Yang D., 2017, Evaluating the feasibility of ratio control strategy for achieving partial nitritation in a continuous floccular sludge reactor:

Experimental demonstration, Bioresource Technology, 224, 94-100.

Malina J.F., Pohland F.G.,1996, Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes, Water Qual. Manage. 7, 169–175.

McBean E.A., Rovers F.A. and Farquhar G.J. 1995. Solid Waste Landfill Engineering and Design. Prentice-Hall, New Jersey.

Miao L., Wang K., Wang S., Zhu R., Li B., Peng Y., Weng D., 2014, Advanced nitrogen removal from lanfdill leachtae using real-time controlled three-stage sequence batch reactor (SBR) systém, Bioresour. Technol. 159, 258-265.

Mossakowska A., Reinius L.-G., Hultman B., 1997, Water Environ, 69, 1128.

Mor, S., Ravindra, K., Dahiya, R.P., Chandra, A., 2006. Leachate characterization and assessment of groundwater pollution near municipal solid waste landfill site. Environ. Monit. Assess. 118, 435–456.

Moss H. 1997. Dynamotive Technologies UK Ltd, Bedford (Personal communication).

Muller, J. Lehne G., Schwedes J., Battenberg S., Navake R., Kopp J., Dichtl N., Schemiski A., Krull R., Hempel D.C., 1998. Disintegration of sewage sludges and influence on anaerobic digestion (Water Science and Technology, 38 (8-9) 425-433.

Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A., 2011. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination–areview. Sci. Total Environ. 409, 4141–4166.

Peng, Y., Zhu, G. 2006. Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. Applied Microbiology and Biotechnology. 73 (1). 15–26.

Pitter., P. 2015. Hydrochemie. 5. aktualizované vydání. Vysoká škola chemicko – technologická. Praha. 792 s. ISBN: 9788070809280.

Rodŕguez D., Pino N., Peñuela G., 2011, Monitoring the removal of nitrogen by applying a nitrification-denitrification process in a Sequencing Batch Reactor (SBR)
Bioresour. Technol., 102, pp. 2316-2321.

Rodriguez-Sanchez A., Gonzalez-Martinez A., Martinez-Toledo M.V., Garcia-Ruiz M.J., Osorio F., Gonzalez-Lopez J., 2014, The effect of influent characteristics and operational conditions over the performance and microbial community structure of partial nitritation reactors Water Switz., 6, pp. 1905-1924.

Rysgaard S., Glud R.N., Risgaard-Petersen N., Dalsgaard T., 2004, Denitrification and anammox activity in Arctic marine sediments
Limnol. Oceanogr., 49, pp. 1493-1502.

Schovánek J., 2017, Realizace procesu ANAMMOX při nízkých teplotách, DP, ČZU, Praha.

Soliman M., Eldyasti A., 2018, Ammonia-oxidizing bacteria (AOB): opportunities and applications—a review Rev. Environ. Sci. Bio/Technol., 17 (2018), pp. 285-321.

Strous, M., Kuenen, J. G., Jetten, M. S. M. 1999 a. Key Physiology of Anaerobic Ammonium Oxidation. APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY. 65 (7). 3248-3250.

Strous M., Van Gerven E., Kuenen J.G., Jetten M.S.M., 1997, Effects of aerobic and microaerobic conditions on anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) sludge Appl. Environ. Microbiol., 63, pp. 2446-2448.

Svojitka J., 2009, Čištění průsakových skládkových vod v Německu, 119-127, VHOS-Moravská Třebová, 7.-8. dubna, Nové metody a postupy při provozování čistíren odpadních vod.

Šír M., Podhola M., PatočkaT., Honzajková Z., Kocurek P., Kubal M., Kuraš M.,
Hazard Mater J., 2012, 207–208, s. 86–90.

Švehla P., Bartáček J., Pacek L., Hrnčířová H., 2014, Inhibition effect of free ammonia and free nitrous acid on nitrite-oxidising bacteria during sludge liquor treatment: influence of feeding strategy, Chemical Papers, 68(7), 871-878.

Van der Star, W.R.I., Abma, W.R, Blommers, D., Mulder, J.W., Tokutomi, T., Strous, M., Picioreanu, C., Loosdrecht, M. C. M. 2007. Startup of reaction for anoxic ammonium oxidation: Experiences from the first full-scale Anammox reactor in Rotterdam. Water Research. 41. 4149-4163.

Villaverde S., García-Encina P.A., Fzd-Polanco F., 1997, Influence of pH over nitrifzing biofilm activity in submerged biofilters, Eater Research, 31, 1180-1186.

Wang Y., 2013 Leachate Management in the Aftercare Period of Municipal Waste Landfills PhD, Aalto University.

Waste Management Paper 26 B. 1995. Landfill Design, Construction and Operational Practice, Department of the Environment, HMSO, London.

Williams T. P., 2005, Waste Treatment and Disposal, John Wiley and sons, Ltd., West Sussex, 375 s.

Wiesmann U., 1994, Biological nitrogen removal from wastewater Adv. Biochem. Eng. Biotechnol., 51, pp. 113-154.

Wu J., He C., M.C. van Loosdrecht, J. Pérez J., 2016, Selection of ammonium oxidizing bacteria (AOB) over nitrite oxidizing bacteria (NOB) based on conversion rates
Chem. Eng. J., 304, pp. 953-961

9. Yu H., Meng W., Song Y., Tian Z., 2018, Understanding bacterial communities of partial nitritation and nitratation reactors at ambient and

low temperature, Chemical Engineering Journal, 337, 755-763.

Zeng, W., Zhang, Y., Li, L., Peng, Y., Wang, S. 2009. Control and optimization of nitrifying communities for nitritation from domestic wastewater at room temperatures. Enzyme and Microbial Technology. 45 (3). 226-232.

Zeng W., Li L., Yang Y., Wang S., Peng Y., 2010, Nitritation and denitritation of domestic wastewater using a continuous anaerobic–anoxic–aerobic (A2O) process at ambient temperatures Bioresour. Technol., 101, pp. 8074-8082.

Zhang F., Peng Y., Miao L., Wang Z., Wang S., Li B., 2017, A novel simultaneous partial nitrification Anammox and denitrification (SNAD) with intermittent aeration for cost-effective nitrogen removal from mature landfill leachate
Chem. Eng. J., 313, pp. 619-628.

Zhou X., Zhang Z., Zhang X., Liu Y., 2018, A novel single-stage process integrating simultaneous COD oxidation, partial nitritation-denitritation and anammox (SCONDA) for treating ammonia-rich organic wastewater Bioresour. Technol., 254, pp. 50-55.

9. Seznam zkratek

AOB - Amoniak oxidující bakterie

AOX – halogenované organické sloučeniny

BČOV – Biologická čistírna odpadních vod v Pardubicích

CSTR – kontinuálně průtokový reaktro se směšovací aktivací

ČOV – Čistírna odpadních vod

FA – volný amoniak NH_3

FNA – volná kyselina dusitá HNO_2

CHSK – chemická spotřeba kyslíku

KV – kalová voda

KO – komunální odpad

MO – mikroroganismy

NOB – Dusitany oxidující bakterie

OV – odpadní voda

O_2(před) – kyslík měřený před začátekem aerace

O_2(po) - kyslík měřený po konci aerace

pH(před) – pH měřený před začátekem aerace

pH(po) - pH měřený po konci aerace

SBR – reaktor se semikontinuálním proudem

počet dní	Teplota (°C)	Průtok (ml)	Před		Po		CHSK (mg/L)	
			pH	O_2 (mg/l)	pH	O_2 (mg/l)	Vstup	Výstup
1	23	576	6,7	6,3	7,4	5,4	1553	1780
7	23	92	5,9	7,3	7,4	3,5	1516	1466
8	23	576	6,7	5,6	6,5	6,6	1366	1564
15	23	600	7,7	6,0	6,1	7,8	1278	1499

22	23	628	8,2	6,2	8,2	6,1	1421	1714
29	23	632	6,4	6,6	7,9	5,8	1440	1693
36	23	604	6,1	6,6	7,9	6,7	1358	1373
43	23	660	6,0	7,2	7,7	5,7	1328	1338
50	23	640	8,1	5,7	8,3	6,3	4964	4638
57	23	640	8,9	8,3	8,8	8,7	4910	6163
64	23	200	9,4	8,4	9,3	8,1	4918	5836
71	23	1006	5,6	2,8	7,4	1,6	1908	2765
78	23	1004	5,4	8,1	7,6	3,9	2096	2499
85	23	1004	5,7	5,5	7,7	3,3	2162	2318
92	22	1004	6,1	5,0	5,9	3,6	2036	2247
99	24	1000	6,1	5,0	6,0	4,0	2179	2317
106	23,5	1004	6,5	7,5	6,0	4,0	2178	2253
113	24	1000	6,2	5,6	8,0	6,2	2126	2314
120	23	1000	5,9	5,6	6,9	3,8	1993	2273
127	23	1000	6,2	8,3	7,9	5,4	2037	2119
134	20,1	1000	6,0	4,5	7,8	3,7	1801	1940
141	22,9	1000	6,1	7,5	7,9	5,8	1713	1949
148	22,5	1000	6,3	7,9	7,9	6,3	1651	1738
155	19,1	1000	5,9	8,8	7,7	4,9	1597	1792
162	22,7	1000	6,5	8,1	7,7	5,9	1695	1785
169	21	1000	6,1	8,4	7,9	5,2	1696	1913
176	24	800	6,0	8,3	7,7	5,3	1504	822
183	24	1000	5,9	7,6	7,5	5,7	1802	1724
190	24	1004	5,9	7,7	7,8	5,9	1283	1114
197	24	1000	6,2	7,9	7,8	3,3	1654	1756
204	23	804	7,3	6,5	8,7	6,1	1946	2111
211	22,1	1000	7,1	4,4	7,8	4,1	1706	1773
218	23,5	1000	7,0	7,1	7,9	6,0	1704	1861
225	22,5	1000	6,4	7,5	7,8	5,2	1673	1777

232	23,08	1000	7,5	7,2	7,9	5,9	2709	2488
239	23	1000	7,5	4,7	7,9	5,5	1552	2065
246	24	1000	6,6	5,2	7,8	3,5	-	1554
253	24	1000	6,4	8,7	7,8	4,6	1191	3418
260	20	1000	6,8	7,5	7,7	5,4	1476	1764
267	23	1000	7,8	7,1	7,7	6,3	1303	1491
274	23	1000	6,5	5,6	7,6	7,0	1610	1428
281	23	1000	5,8	7,2	7,6	3,8	1816	1825
288	24	1016	6,1	7,4	7,6	4,7	1665	2004
295	23,5	1000	5,9	7,8	7,4	6,7	1548	2171
302	23,7	1120	7,1	7,3	7,7	5,8	1437	2175
309	23,3	1020	7,5	6,5	7,9	5,9	1825	1820
316	21,5	1040	7,5	3,5	7,8	6,3	1547	2133
323	23,8	1040	6,0	7,1	7,5	5,8	1378	1927
330	24	1000	5,9	8,1	7,8	6,2	354	427
337	24	1000	7,2	4,7	7,8	2,2	2116	2198
344	25	1000	7,4	6,1	7,6	7,3	3606	1763
351	26	1120	6,3	6,6	7,5	4,5	1422	1959
358	26	1120	6,4	7,0	7,4	7,7	2355	2341

počet dní	N-amon (mg/l)		účinnost odstranění N-amon (%)	$N\text{-}NO_3^-$ (mg/l)	$N\text{-}NO_2^-$ (mg/l)
	Vstup	Výstup			
1	1506	667	56	36	617
7	1302	618	53	68	596

8	1389	624	55	95	529
15	1379	639	54	107	554
22	1323	552	58	83	447
29	1352	658	51	95	571
36	1266	512	60	67	579
43	1323	566	57	81	551
50	684	28	96	84	752
57	627	150	76	108	318
64	714	66	91	61	68
71	481	184	62	28	488
78	563	162	71	22	488
85	814	162	80	28	484
92	594	141	76	50	478
99	636	139	78	26	467
106	472	155	67	65	438
113	525	133	75	95	443
120	513	133	74	96	426
127	561	135	76	73	563
134	541	163	70	13	440
141	471	123	74	15	457
148	507	193	62	13	497
155	609	258	58	18	484
162	1232	154	88	21	682
169	905	164	82	17	494
176	657	136	79	23	490
183	771	195	75	16	688
190	741	197	73	19	595
197	593	272	54	17	718
204	650	200	69	17	596
211	603	186	69	15	563

218	628	271	57	8	773
225	645	268	58	14	737
232	865	237	73	12	752
239	635	255	60	24	451
246	785	307	61	8	762
253	719	237	67	35	537
260	668	268	60	19	535
267	761	278	63	18	600
274	681	289	58	13	810
281	887	308	65	13	762
288	750	272	64	11	606
295	1078	272	75	59	580
302	952	323	66	41	781
309	1099	314	71	14	1079
316	1001	338	66	53	535
323	735	249	66	35	595
330	1149	264	77	68	528
337	1060	366	65	41	596
344	1003	321	68	19	685
351	1105	424	62	61	608
358	1348	481	64	33	637

počet dní	O_2 (mg/l)	pH	teplota (°C)	průtok (ml)
1	0,40	7,5	21,0	2400

7	0,10	7,9	22,0	2400
8	0,20	7,7	16,0	2400
15	0,12	7,6	15,5	2400
22	0,01	8,0	16,5	2400
29	0,10	7,8	26,0	2400
36	0,30	7,4	25,0	288
43	0,20	7,4	26,0	288
50	0,10	7,6	25,5	360
57	0,10	7,8	25,0	384
64	0,10	7,7	25,0	408
71	0,10	7,6	25,0	432
78	0,10	7,6	23,0	384
85	0,10	7,6	25,0	384
92	0,01	7,6	25,0	648
99	0,01	7,3	24,0	624
106	0,10	7,7	23,5	648
113	0,10	7,8	23,8	576
120	0,10	8,1	26,0	600
127	0,10	7,0	24,0	600
134	0,10	7,9	23,5	624
141	0,30	7,7	26,0	648
148	0,10	7,8	23,6	672
155	0,80	7,7	26,0	648
162	0,10	7,6	26,0	648
169	0,10	7,6	24,0	672
176	0,13	7,6	24,0	672
183	0,10	7,5	24,0	600
190	0,10	7,4	23,5	600
197	0,10	7,5	24,0	576
204	0,02	7,2	24,5	600

211	0,01	6,8	24,5	600
218	0,50	7,7	24,5	576
225	0,60	7,1	23,5	600
232	0,10	7,0	23,5	600
239	0,01	6,6	25,0	600
246	0,50	6,3	24,0	600
253	0,90	7,5	23,5	600
260	0,01	8,1	23,0	600
267	0,10	8,4	24,0	600
274	0,40	8,1	23,5	600
281	0,70	8,1	20,0	624
288	0,60	7,6	18,5	576
295	0,80	6,7	18,4	624
302	0,35	6,8	23,7	650
309	0,54	7,0	23,5	650
316	-	-	-	-
323	-	-	-	-
330	-	-	-	-
337	0,04	6,8	24,9	120
344	0,10	7,4	24,9	200
351	0,01	7,3	24,0	600
358	0,03	7,8	25,0	480

počet dní	N-amon - vstup (mg/l)	N-amon-výstup (mg/l)	$N\text{-}NO_2^-$ - vstup (mg/l)	$N\text{-}NO_2^-$-výstup (mg/l)	$N\text{-}NO_3^-$ - vstup (mg/l)	$N\text{-}NO_3^-$ - výstup (mg/l)
1	121	17,2	118	0,6	5	64
7	122	13,9	143	0,2	6	63
8	108	6,3	117	0,2	6	54
15	207	1,4	143	0,8	7	55
22	107	0,4	123	0,2	5	50
29	101	0,4	125	0,1	6	45
36	656	1,3	485	0,2	37	100
43	401	1,3	533	0,1	69	47
50	395	1,8	497	0,4	55	60
57	357	1,2	558	0,3	53	62
64	445	2,4	520	0,7	38	62
71	521	2,6	555	1,1	45	83
78	774	0,5	510	1,3	48	99
85	367	2,1	490	0,9	68	90
92	461	0,8	509	2,3	51	87
99	322	0,6	463	2,5	51	90
106	332	0,9	484	3,8	26	94
113	291	0,8	432	3,9	55	90
120	319	1,2	427	38,1	101	86
127	349	0,9	447	3,0	101	64
134	297	2,2	477	7,1	90	47
141	326	2,0	439	1,1	17	62
148	348	0,8	459	2,4	21	49
155	352	2,0	473	35,8	19	47
162	321	1,6	466	2,0	22	59
169	312	0,6	484	3,8	31	55
176	371	1,0	574	0,6	16	57

183	370	1,1	454	0,6	19	50
190	328	0,8	514	1,3	26	45
197	420	1,1	553	0,3	29	51
204	452	2,9	483	0,3	19	46
211	398	4,5	482	0,3	20	34
218	455	93,4	483	0,4	28	65
225	678	57,1	628	0,4	15	55
232	400	43,4	500	0,7	27	55
239	616	34,0	705	6,4	18	49
246	670	95,7	501	0,8	29	50
253	578	1,5	853	20,5	19	62
260	621	38,3	477	3,9	20	67
267	325	1,1	765	28,3	21	99
274	365	1,5	648	10,6	19	116
281	336	58,6	471	77,2	13	89
288	328	148,5	630	217,5	7	87
295	344	201,5	554	260,0	22	95
302	298	192,9	544	297,0	48	58
309	288	203,6	526	300,0	46	56
316	-	-	-	-	-	-
323	-	-	-	-	-	-
330	-	-	-	-	-	-
337	328	1,7	662	0,1	33	8
344	273	0,7	500	0,3	59	41
351	327	2,1	570	5,5	18	31
358	310	0,4	515	14,8	42	40