

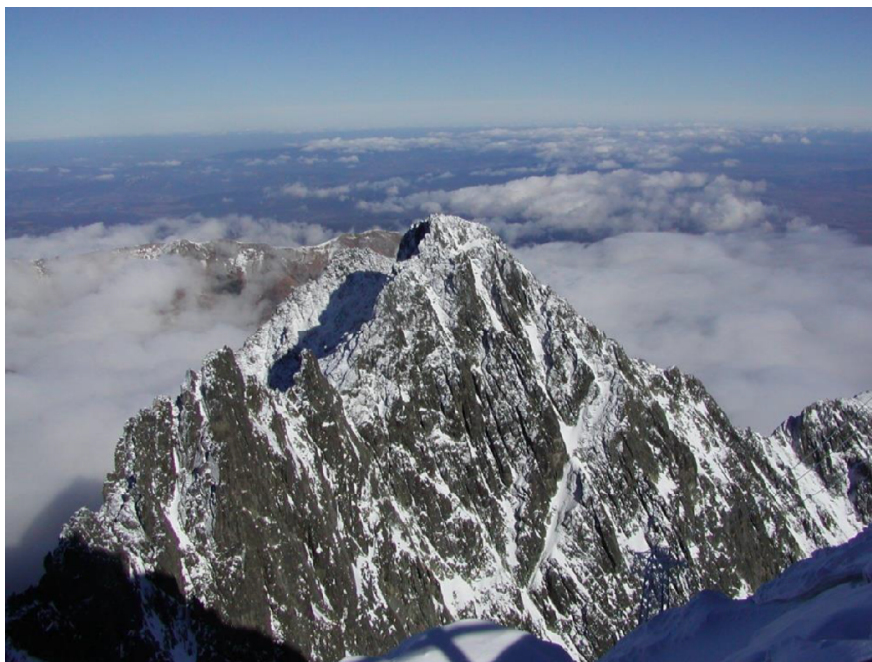
Asociácia čistiarenských expertov SR



Asociácia vodárenských spoločností
Oddelenie environmentálneho inžinierstva ÚChEI FCHPT STU Bratislava
Výskumný ústav vodného hospodárstva Bratislava
Katedra zdravotného a environmentálneho inžinierstva SvF STU Bratislava

Zborník prednášok
10. bienálnej konferencie s medzinárodnou účasťou

ODPADOVÉ VODY 2018



Štrbské Pleso, 17.-19. október 2018

Mediálni partneri



Vydal:

© Asociácia čistiarenských expertov Slovenskej republiky, 2018

Editori:

prof. Ing. Igor Bodík, PhD.

Ing. Lucia Ivanová

prof. Ing. Miroslav Hutňan, PhD.

Programový výbor a recenzenti:

Ing. Marián Bilanin, PhD., StVPS a.s. Veolia Voda B.Bystrica - predseda

Ing. Miloš Dian, ZsVS a.s. – zodpovedný za sekcie Fórum 33

prof. Ing. Ján Derco, DrSc., OEI FChPT STU Bratislava

prof. Ing. Miloslav Drtil, PhD., OEI FChPT STU Bratislava

Ing. Pavel Chudoba, PhD., Veolia Voda ČR Praha

prof. Ing. Pavel Jeníček, PhD., ÚTVP VŠChT Praha

Ing. Karol Kucman, PhD., VUVH Bratislava

doc. Ing. Marek Sokáč, PhD., KZEI SvF STU Bratislava

prof. Ing. Štefan Stanko, PhD., KZEI SvF STU Bratislava

prof. Ing. Jiří Wanner, DrSc., ÚTVP VŠChT Praha

Texty uverejnené v tomto materiáli neboli po jazykovej stránke upravované

ISBN 978-80-973196-0-1

ZPRACOVÁNÍ EXTERNÍCH ODPADNÍCH VOD S VYSOKÝM OBSAHEM DUSÍKU ZA VYUŽITÍ PROCESU ANAMMOX ČI JINÝCH INOVATIVNÍCH BIOLOGICKÝCH POSTUPŮ

*Pavel Švehla, Oldřich Vodička¹, Vojtěch Kouba², Pavel Jeníček², Pavel Michal, Eva Došková,
Anastasia Shtukaturova, Jan Bartáček²*

KAVR, Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 129, Praha 6 - Suchbátka

¹Vodovody a kanalizace Pardubice, a.s., Zelené předměstí, Teplého 2014, Pardubice

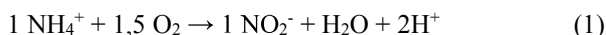
²ÚTVP, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, Praha 6 - Dejvice

Úvod

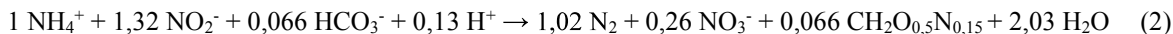
Řada provozovatelů ČOV se potýká s problémy souvisejícími se zpracováním externích odpadních vod dovážených do objektů ČOV. Tyto vody mají pochopitelně velice variabilní složení a jejich vliv na funkci technologické linky čištění může být minimální. V řadě případů se však určité problémy vyskytnout mohou a je potom otázkou, zda je vůbec únosné takové vody v objektu ČOV zpracovávat. Specifickým typem takových odpadních vod je i skládkový výluh produkovaný v rámci provozu skládek odpadu, které nemají přímo v objektu skládky problematiku čištění odpadních vod, resp. skládkového výluhu, vyřešenou. Pomineme-li riziko výskytu těžkých kovů či jiných rizikových látek ve skládkovém výluhu, hlavním problémem pro zpracování takové vody ve standardní lince mechanicko-biologické ČOV je vysoký obsah amoniakálního dusíku, který v případě většího množství výluhu transportovaného do objektu ČOV může představovat riziko nárůstu koncentrace celkového dusíku na odtoku z ČOV nad úroveň emisního standardu, resp. emisního limitu. Podobné vlastnosti jako skládkový výluh má i kapalná frakce fermentačního zbytku (tzv. fugát) produkovaná v rámci provozu některých bioplynových stanic. Pokud se s fugátem z nejrůznějších důvodů (zvýšený obsah rizikových látek, nedostupnost zemědělsky využívaných ploch vhodných pro aplikaci na půdu – zejména v případě „odpadových“ bioplynových stanic atd.) nakládá jako s odpadní vodou, je jedním z řešení také jeho zpracování v objektu logisticky dostupné ČOV. I v tomto případě však hrozí neúnosné zatížení biologického stupně ČOV dusíkem. Možným řešením výše popsaného problému umožňujícím v zásadě bezproblémový příjem skládkového výluhu, fugátu či jiných externích odpadních vod s extrémně vysokým obsahem sloučenin dusíku v objektech standardních mechanicko-biologických ČOV je separátní předčištění takových vod a jejich následné dočištění v hlavní lince ČOV. Za tímto účelem je možno aplikovat proces ANAMMOX, který je ve světě dnes již poměrně běžně využíván pro čištění kalové vody, či postup nitrifikační/denitrifikační. Nerovnoměrnosti ve složení i množství externích odpadních vod je možno řešit jejich společným zpracováním s kalovou vodou vznikající při zahušťování a odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu, jejíž složení je zejména z pohledu obsahu sloučenin dusíku podobné jako u výše zmíněných externích odpadních vod. Zároveň je však chemické složení kalové vody poměrně stabilní a je ve v zásadě konstantním množství produkována na většině velkých ČOV.

Princip procesu ANAMMOX a praktické zkušenosti s jeho provozem

S procesem ANAMMOX (ANAerobic AMMonium OXidation) jsou na území české republiky zatím pouze omezené zkušenosti z poloprovozního měřítka, neexistuje žádná plně provozní aplikace. Přitom v zahraničí je ANAMMOX považován za jednu z nejpokrokovějších a dobře zavedených technologií pro odstraňování sloučenin dusíku. Provozní aplikace využívající uvedeného procesu jsou v současné době ve světě využívány zejména právě k odstraňování dusíku z odpadních vod s vysokými koncentracemi dusíku ($N_{\text{amon}} > 200 \text{ mg/l}$), jako je například kalová voda vznikající při zahušťování a odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu [1]. Existují i zkušenosti se zpracováním samotného skládkového výluhu (bez předchozího ředění kalovou vodou) s využitím procesu ANAMMOX [2]. Proces ANAMMOX je ve své podstatě založen na spojení zkrácené nitrifikace zajišťované mikroorganismy, které se podílejí i na konvenční nitrifikaci s vlastním procesem ANAMMOX. Nitrifikace však musí být řízena tak, aby jejím konečným produktem byl dusitanový, nikoliv dusičnanový dusík (probíhá nitrifikační). Nitrifikační mikroorganismy (AOB – Ammonium Oxidizing Bacteria) oxidují 57 % vstupního N_{amon} na NO_2^- dle rovnice 1, což oproti nitrifikaci může uspořit cca 50–60 % energie na aeraci. Tato úspora je dána právě skutečností, že postačí biochemicky oxidovat pouze část amoniakálního dusíku a navíc je oxidace ukončena již v dusitanovém stupni.



Mikroorganismy ANAMMOX procesu zbylý N-amon a dusitany vyprodukované v rámci nitrítace následně přemění na plynný N_2 dle rovnice 2 ($\text{CH}_2\text{O}_{0,5}\text{N}_{0,15}$ představuje biomasu) [3].



Protože mikroorganismy procesu ANAMMOX patří na rozdíl od denitrifikačních bakterií mezi chemolitotrofní organismy, dusík je odstraněn prakticky bez nároku na organický substrát. Zároveň se při odstraňování dusíku vyprodukuje až o 90 % méně přebytečného kalu. Navíc, výkonnost technologií založených na procesu ANAMMOX může být velice vysoká (navrhované zatížení se v závislosti na konkrétních podmínkách pohybuje okolo 0,35–2,3 kg-N/m³/d, v některých případech i 10 kg-N/m³/d [1,4], a pro odstranění dusíku tedy stačí jen relativně malá nádrž.

Technologické varianty procesu anammox

Biochemický proces ANAMMOX, je podstatou celé řady technologií odstraňování sloučenin dusíku z odpadních vod, z nichž některé byly pod různými názvy i patentovány (např. ANAMMOX®, Anammox SBR vyvinutý v rámci EAWAG, AnitaMOX®, TERRAMOX, DEMON, DeAmmon, ELAN, OLAND, CANON) [1,4]. ANAMMOX proces může být obecně provozován v různých technologických variantách, přičemž každá z nich má pochopitelně své specifické výhody i nevýhody [1,5,6]. Asi nejzásadnější rozdíly v přístupu k provozu technologie ANAMMOX lze spatřovat v otázce, zda jsou nitrítace a vlastní ANAMMOX proces provozovány simultánně v jednom biologickém reaktoru (jednostupňově), či jsou oba procesy prostorově odděleny v rámci dvoustupňové varianty. V současné době jsou ve světě obecně preferovány systémy jednostupňové. Ty jsou oproti dvoustupňové variantě spojeny s nižšími investičními náklady a vzhledem k výrazně nižším emisím N_2O jsou zároveň považovány i za environmentálně šetrnější. Zastánci dvoustupňové varianty zase vcelku logicky argumentují skutečností, že AOB a mikroorganismy ANAMMOX procesu mají naprosto rozdílné nároky na podmínky panující v biologickém reaktoru (koncentrace kyslíku, koncentrace N-NO_2^- a N-amon atd.). V obou reaktorech je pak možno udržovat podmínky optimální pro danou skupinu mikroorganismů bez ohledu na nároky skupiny druhé [1,4]. Z hlediska provozu systému může být z technologického pohledu také důležitá volba způsobu průtoku čištěné vody reaktorem. Známé jsou jak systémy s kontinuálním průtokem, tak i zařízení fungující na principu průtoku semikontinuálního (SBR). Při semikontinuálním průtoku může například za určitých podmínek na začátku pracovní fáze významně narůstat riziko vzestupu koncentrací sloučenin dusíku (N-amon , N-NO_2^-) nad hodnoty působících inhibičně na mikroorganismy zainteresované v procesu a v takových případech je pak zapotřebí optimalizovat frekvenci cyklů, resp. objem vody vyměněný v rámci jednoho cyklu. To může být aktuální zejména v případě samostatného ANAMMOX reaktoru dvoustupňového systému. Z hlediska provozu systému je také důležitá volba způsobu kultivace AOB a ANAMMOX mikroorganismů (suspenze typu klasického aktivovaného kalu, biofilm, resp. granulovaná biomasa). Způsob kultivace může mít významný vliv nejen na výkonnost systému a schopnost provozovatele efektivně udržet biomasu v reaktoru, ale i na citlivost vůči obsahu nerozpuštěných látek.

Potenciální problémy spojené s iniciací a provozem procesu ANAMMOX

Jedním z hlavních problémů spojených s myšlenkou instalace systému pro zpracování kalové vody, resp. směsi kalové vody s externími odpadními vodami bohatými na dusík, s využitím procesu ANAMMOX, který vyvstává již v okamžiku zahájení provozu, je zajištění dostatečného množství vhodné biomasy pro zaočkování reaktoru. Inokulace systému z externího zdroje se jeví jako nezbytná, neboť běžná biomasa ze sekundárního čištění odpadních vod neobsahuje dostatek mikroorganismů schopných realizace procesu [1]. Z praktických zkušeností vyplývá, že pro úspěšné a přijatelně rychlé rozběhnutí procesu je zapotřebí dodat biomasu v množství minimálně 1 % objemu reaktoru pro proces ANAMMOX. V takovém případě je možno očekávat dosažení cílového výkonu zařízení v horizontu cca několik měsíců. Jak již bylo uvedeno výše, tuto biomasu by bylo nutno dopravit z místa provozu stávající aplikace, tedy ze zahraničí. Je potřeba počítat se zpoplatněním odběru takové biomasy. Dalším problémem spojeným s aplikací procesu ANAMMOX v reálných podmínkách provozu ČOV je skutečnost, že mikroorganismy odpovědné za tento proces jsou dle dostupných informací v mnoha ohledech významně citlivější na podmínky panující v biologickém reaktoru než organismy využívané rutinně při čištění městských odpadních vod. Zásadní jsou z pohledu praktické aplikace zejména vysoké teplotní nároky organismů ANAMMOX procesu. Teplotní optimum se u většiny těchto organismů pohybuje v rozmezí 30 – 37 °C [1,4,7]. Tato hodnota je sice v zásadě v souladu s teplotou stabilizovaného kalu opouštějícího metanizační nádrž po mesofilní anaerobní stabilizaci, tedy s teplotou kalové vody v případě odvodňování stabilizovaného kalu bezprostředně pro ukončení procesu anaerobní stabilizace, nicméně v případě dlouhodobějšího skladování kalu, resp. kalové vody může teplota

(zejména v zimních měsících) výrazně klesnout. K dalšímu poklesu teploty pak pochopitelně může docházet při zpracování kalové vody ve vlastním ANAMMOX systému. Skládkový výluh vykazuje navíc teplotu podstatně nižší než kalové voda. I při výrazně nižších teplotách lze dosáhnout stabilního odstranění dusíku v důsledku ANAMMOX procesu, nicméně je potřeba počítat s dramatickým snižováním výkonu reaktoru spolu se snižováním teploty [8]. Metabolismus mikroorganismů ANAMMOX procesu je vratně inhibován již relativně nízkými koncentracemi kyslíku, a dle některých zdrojů až nevratně inhibován dusitany ($> 10 \text{ mg/l N-NO}_2^-$). Dále může být proces inhibován i volným amoniakem (50 % inhibice při 35–40 mg/l NH_3), nebo organickými látkami jako je methanol [4]. Citlivost organismů ANAMMOX na přítomnost kyslíku může způsobovat velké problémy zejména v jednostupňových systémech, neboť v nich je k úspěšnému průběhu nitritace zapotřebí dostatečné množství kyslíku. Inhibiční vliv relativně nízkých koncentrací N-NO_2^- i NH_3 představuje také zásadní problém, neboť obě tyto formy dusíku figurují zároveň jako látky vstupující do procesu. Problémy může při provozu systémů aplikujících proces ANAMMOX představovat i zvýšená koncentrace nerozpuštěných látek v čistěné vodě [1,4]. Na druhou stranu, mikroorganismy procesu ANAMMOX jsou relativně odolné vůči antibiotikům i těžkým kovům [9]. To může být (zejména v případě těžkých kovů) poměrně zásadní právě při zpracování skládkového výluhu, ve kterém jsou často tyto látky ve vyšších koncentracích přítomny.

Pro praktické uvedení ANAMMOX procesu do provozu je nezbytné nejen udržet v systému organismy odpovědné za průběh procesu ANAMMOX, ale také zabránit tvorbě dusičnanů v nitrifikační fázi. K tomu je zapotřebí potlačit aktivitu nitratačních bakterií (NOB – Nitrite Oxidizing Bacteria) či v ideálním případě úplně eliminovat jejich výskyt v biomase. K tomu může přispět celá řada faktorů, přičemž mezi nejvýznamnější patří vysoká teplota (cca 30–35 °C) a anoxické podmínky, resp. limitovaná koncentrace rozpuštěného kyslíku pohybující se v řádu desetin mg/l [5,6]. Zejména v dvoustupňových systémech, ve kterých nitrifikační reaktor pracuje na principu SBR, je potom možno využít s výhodou inhibičního vlivu volné kyseliny dusité a volného amoniaku [10]. Jako zajímavá se se jeví také možnost interaktivního řízení délky pracovního cyklu nitrifikačního reaktoru [11].

Postup nitritace/denitritace

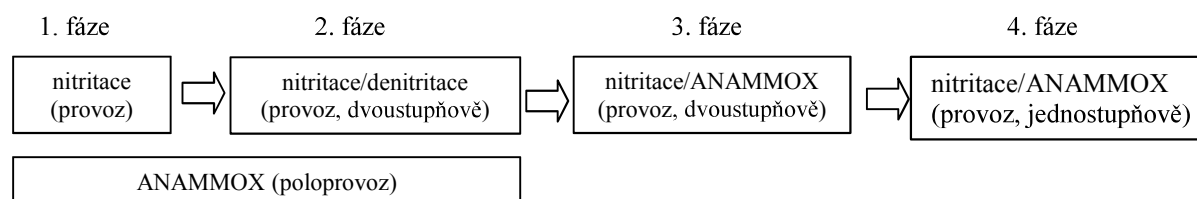
Určitý „mezistupeň“ mezi klasickým postupem nitrifikace/denitrifikace a procesem ANAMMOX představuje metoda nitritace/denitritace. Přestože byl tento postup i v rámci ČR v laboratorních podmínkách již před mnoha lety úspěšně aplikován jako metoda pro oddělené čištění kalové vody [12] a posléze otestován i v poloprovozním měřítku [13], ani tento systém se dosud nedočkal provozní aplikace. Metoda je založena na „zkrácení“ procesu nitrifikace/denitritace, přičemž nitrifikace je řízena tak, aby jejím konečným produktem byl dusitanový, nikoliv dusičnanový dusík. Přestože denitrifikační fáze je stejně jako v případě klasické nitrifikace/denitrifikace zajišťována konvenčními heterotrofními denitrifikačními organismy, přináší toto řešení možnost úspory až 25 % kyslíku potřebného pro nitrifikaci a až 40 % organického substrátu potřebného pro denitrifikaci. Postup nitritace/denitritace pochopitelně nenabízí zdaleka tak razantní změnu přístupu k odstraňování sloučenin dusíku z odpadních vod a tedy ani z ní plynoucí benefity jako proces ANAMMOX, nicméně i ve srovnání s ním přináší některé výhody. Tou hlavní je patrně skutečnost, že za průběh procesu jsou odpovědné výhradně organismy hojně se vyskytující v běžném aktivovaném kalu využívaném v rámci provozu standardních městských ČOV. Zpracování systému je tedy možno realizovat s využitím běžně dostupné biomasy, přičemž bylo opakovaně potvrzeno, že regulací podmínek při náběhu procesu (koncentrace jednotlivých forem dusíku, pH, koncentrace rozpuštěného kyslíku, popřípadě teplota atd.) je možno minimalizovat dobu potřebnou k zapracování na řádově maximálně desítky dnů [14]. Připadá tedy v úvahu i sezónní provoz a v případě jakékoliv havárie je možnost funkčnost systému velice rychle obnovit. V případě zájmu o realizaci systému pro zpracování externích odpadních vod, resp. kalové vody, se tedy nabízí postup založený na instalaci systému pracujícím na principu nitritace/denitritace a jeho postupném převedení na jednotku aplikující proces ANAMMOX. V některých případech (například nelimitovaný přístup ke zdroji vhodného organického substrátu pro denitrifaci či třeba záměr sezónního provozu jednotky naznačený výše) může být účelné uvažovat i o provozu jednotky aplikující postup nitritace/denitritace bez ambice instalovat následně zařízení aplikující ANAMMOX proces. V nejjednodušší variantě připadá v úvahu provoz samostatného nitrifikačního reaktoru, ze kterého je voda obsahující dusitany vypouštěna do denitrifikační zóny aktivačního systému v hlavní lince čištění. Tato možnost může být atraktivní zejména v případě snahy „ulehčit“ nitrifikační zóně hlavní linky čištění při dostatečné kapacitě denitrifikační zóny.

Myšlenka instalace systému pro předčištění externích vod v podmínkách BČOV Pardubice

BČOV Pardubice v současné době zpracovává velké množství skládkového výluhu, který je do objektu ČOV dovážen cisternami jako externí odpadní voda. Hlavním problémem spojeným se zpracováním skládkového výluhu v rámci BČOV Pardubice je velké zatížení čistírny sloučeninami dusíku obsaženými v tomto materiálu. V roce 2017 bylo do objektu ČOV dovezeno více než 9300 m³ skládkového výluhu (průměrně cca 26 m³ denně) ze skládky ve Zdechovicích, na které se ukládá komunální odpad. Přisun skládkového výluhu do objektu ČOV

je velice nepravidelný a závisí zejména na počasí, resp. na intenzitě srážek v daném období. Průměrná koncentrace N-amon v této vodě činí 1400 mg/l při průměrné koncentraci celkového dusíku 1900 mg/l. Denní produkce kalové vody činí průměrně cca 240 m³ při průměrné koncentraci N-amon 370 mg/l a celkového dusíku 440 mg/l. Je tedy možno předpokládat, že objemově bude mít ve směsi skládkového výluhu a kalové vody skládkový výluh zastoupení cca 1/10, přičemž z pohledu zatížení celkovým dusíkem může skládkový výluh zaujímat i více než 30 %.

Pro zpracování směsi kalové vody a skládkového výluhu s využitím procesu ANAMMOX, popřípadě nitritace/denitritace je k dispozici nádrž o celkovém objemu cca 4000 m³, přičemž se předpokládá její rozdělení na 4 přibližně stejně velké části. Dvě z nich by měly sloužit jako zásobníky pro skládkový výluh a pro kalovou vodu, zbylé dvě části bude možno využít k realizaci vlastních biologických procesů. V první fázi se předpokládá zapracování samostatného reaktoru pro nitritaci v režimu SBR, přičemž hlavním selekčním tlakem pro potlačení aktivity NOB bude toxicita volného NH₃ a volné HNO₂ [10], která případně bude podporována limitovanou koncentrací kyslíku, popřípadě délkou cyklu SBR [11]. Vzhledem k omezené dostupnosti biomasy obsahující mikroorganismy procesu ANAMMOX a vzhledem k citlivosti těchto mikroorganismů na podmínky čistícího procesu (viz výše), se předpokládá, že instalaci vlastního ANAMMOX procesu bude předcházet ověření jeho funkčnosti v poloprovozním měřítku. S ohledem na skutečnost, že zapracování nitritačního reaktoru v provozních podmínkách se předpokládá poměrně rychle [14], vzniká zde časový prostor od zahájení provozu nitritačního reaktoru do převedení procesu ANAMMOX z poloprovozních podmínek do provozních. Toto období by autoři příspěvku rádi využili k ověření funkce dvoustupňového systému nitritace/denitritace, tedy k instalaci anoxického denitritačního reaktoru v rámci volné nádrže o objemu cca 1000 m³. Pro denitritaci bude využit vhodný a ekonomicky dostupný zdroj organického substrátu. Následně se na základě zkušeností z poloprovozní jednotky simulující ANAMMOX proces počítá s ukončením dávkování externího substrátu do denitrifikačního reaktoru a jeho inokulace biomasou obsahující mikroorganismy procesu ANAMMOX. Tím bude zahájen provoz dvoustupňového systému nitritace/ANAMMOX, resp. bude zahájeno jeho zapracování. V případě uspokojivé funkce systému (její dosažení je možno očekávat po cca několika měsících) bude možno přikročit k integraci procesů nitritace a ANAMMOX do jedné jednotky, tedy k převedení dvoustupňového systému do formy jednostupňového systému. Biomasa z nitritační jednotky bude přitom využita k inokulaci dosavadního samostatného reaktoru pro ANAMMOX proces AOB bakteriemi. Předběžně se tedy předpokládá následující vývoj aktivit:



Obr.1. Předpokládaný postup instalace systému ANAMMOX v podmínkách BČOV Pardubice

Ideálním cílovým stavem je tedy úspěšná instalace jednostupňového procesu ANAMMOX, který je v současné době v zahraničí preferován (viz kapitola úvod). Nicméně, nelze vyloučit, že tento cíl nebude vzhledem k výše nastíněným problémům, které mohou doprovázet provoz procesu, možno s garancí dostatečné efektivity dosáhnout. Důvodem takového rizika jsou mimo jiné i specifické podmínky BČOV Pardubice spojené zejména s výskytem široké škály toxických polutantů nejen ve vlastním skládkovém výluhu, ale i v surové odpadní vodě přicházející do objektu ČOV, a tedy i v kalové vodě. Problém může být v daných podmínkách i s dlouhodobým udržením dostatečně vysoké teploty. V každém případě nastíněný postup aktivit umožní postupně ověřit několik variant systému pro zpracování kalové vody, resp. směsi kalové vody a externích odpadních vod s extrémně vysokým obsahem sloučenin dusíku. Za těchto podmínek bude i v případě dílčího nezdaru vždy možno vrátit se k předcházející ověřené variantě. Zároveň je možno očekávat, že budou získány zkušenosti využitelné i provozovateli jiných ČOV, neboť, jak již bylo uvedeno výše, v podstatě každá z variant, které budou postupně ověřovány, může být v závislosti na konkrétních podmínkách velice dobře využita.

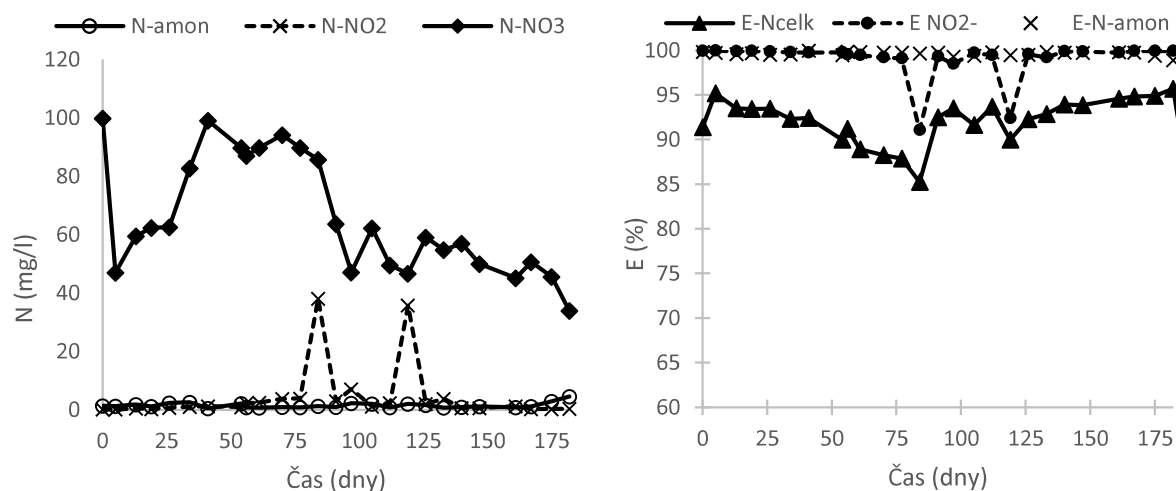
Metodika testů simulujících čištění směsi kalové vody a skládkového výluhu

Na pracovišti KAVR ČZU probíhá dlouhodobě simulace zpracování směsi kalové vody produkované v rámci anaerobní stabilizace v objektu BČOV Pardubice a skládkového výluhu dováženého jako externí odpadní voda do této ČOV (objemově 3 díly kalové vody na jeden díl skládkového výluhu). Systém je provozován jako

dvoustupňový proces ANAMMOX, pričomž nitrítace probíhá v systému SBR o pracovním objemu 1,5 l a vlastní ANAMMOX proces je provozován v reaktoru pracujícím na principu směšovací aktivace, jehož pracovní objem činí 5 l. Oba reaktory využívají aktivitu mikroorganismů kultivovaných ve formě suspenze, resp. aktivovaného kalu. Objemové zatížení nitrifikačního reaktoru N-amon činilo průměrně $0,4 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, zatížení reaktoru ANAMMOX celkovým dusíkem se v hodnoceném období pohybovalo okolo $0,1 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. Nitrifikační reaktor je provozován při laboratorní teplotě ($25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$), systém ANAMMOX je uložen v termostátované skříni nastavené dlouhodobě na $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Za těchto podmínek byl také testován vliv různé razantních poklesů teploty na průběh ANAMMOX procesu. Poměr koncentrace N-NO_2^- a N-amon ve vstupu do ANAMMOX procesu (resp. ve výstupu z nitrifikačního reaktoru) byl udržován okolo 1,3, což je poměr optimální pro průběh ANAMMOX procesu (viz kapitola úvod). Za tímto účelem byl přidáván roztok obsahující N-amon ve formě NH_4Cl . Ve vstupu a ve výstupu byly pro oba reaktory v pravidelných intervalech stanovovány koncentrace jednotlivých forem dusíku, ze kterých byla následně určována efektivita jednotlivých procesů. Zároveň byly sledovány hodnoty dalších parametrů (pH, koncentrace O_2 , CHSK atd.). K analýzám vzorků byly použity standardní metody a postupy [15].

Stručné vyhodnocení výsledků testů

V rámci laboratorních testů bylo prokázáno, že použitá směs kalové vody a skládkového výluhu nezpůsobuje v daných podmínkách sama o sobě inhibici procesů nitrítace ani ANAMMOX. To je velice pozitivní zjištění, neboť v reálných podmínkách se předpokládá dokonce podstatně nižší objemové zastoupení skládkového výluhu, u kterého lze očekávat větší toxicitu než u kalové vody. Nitrifikační reaktor produkoval dlouhodobě N-NO_2^- a N-amon v poměru čínicím průměrně cca 3:1. To je výrazně více, než je stechiometrický poměr procesu. Tento problém byl řešen externím přídatkem N-amon do vody vstupující do reaktoru ANAMMOX (viz výše). Průměrná odtoková koncentrace N-NO_3^- činila pouhých 33 mg/l . V rámci dlouhodobého provozu soustavy nitrítace/ANAMMOX bylo při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$ v ANAMMOX reaktoru dosaženo průměrné účinnosti odstranění celkového dusíku přesahující 90 %, při řadě měření byla dokonce výrazně vyšší než je účinnost vyplývající z rovnice 2 (viz produkce N-NO_3^- během procesu).



Obr.2. Koncentrace jednotlivých forem dusíku na odtoku (vlevo); účinnost odstranění (vpravo)

To je možno vysvětlit například simultánním průběhem klasické heterotrofní denitrifikace využívající organické látky zůstávající v odtoku z nitrifikačního reaktoru. Účinnost odstranění N-NO_2^- i N-amon byla logicky ještě výrazně vyšší než účinnost odstranění celkového dusíku. Na obrázku 2 je vyhodnocena koncentrace jednotlivých forem dusíku na odtoku ze systému (respektive z ANAMMOX reaktoru) i účinnost odstranění těchto forem v reaktoru ANAMMOX při stabilním provozu reaktoru v časovém úseku trvajícím cca půl roku. Simulace razantního teplotního výkyvu, kdy byla teplota jednorázově snížena z 25 na $20 \text{ }^\circ\text{C}$, vedla k postupnému nárůstu koncentrace jednotlivých forem dusíku na odtoku z ANAMMOX reaktoru a tedy i k poklesu účinnosti systému. Po 21 dnech od této změny došlo k nárůstu koncentrace celkového dusíku v odtoku až na 560 mg/l (koncentrace inhibičně působícího N-NO_2^- 260 mg/l) při účinnosti pouhých 38% . Za těchto podmínek se patrně projevil sekundární inhibiční vliv sloučenin dusíku – zřejmě zejména N-NO_2^- [4], což v konečném důsledku vedlo k prakticky úplnému kolapsu procesu. Ten byl vyřešen „promytím“ reaktoru vodovodní vodou, která po dobu 14 dnů nahradila směs kalové vody a skládkového výluhu vstupující do ANAMMOX reaktoru. Skutečnost, že v průběhu následujících 7 dnů byla funkce systému plně obnovena, naznačuje, že i v případě, že je aktivita biomasy limitována hned několika faktory současně (teplota, vysoké koncentrace N-amon a N-NO_2^-), nemusí být inhibice nutně nevratnou záležitostí.

V současné době je v systému simulován pozvolný pokles teploty, která je postupně (v průběhu cca šesti týdnů) snižována z 25 na 20 °C, přičemž systém se za těchto podmínek zatím jeví jako plně stabilní.

Závěr

Cílem příspěvku bylo na příkladu BČOV Pardubice upozornit na možnost zvýšit kapacitu ČOV z pohledu příjmu externích odpadních vod typu skládkového výluhu či fugátu vznikajícího při mechanické separaci fermentačního zbytku z bioplynových stanic. Nastíněny byly také potenciální benefity plynoucí z aplikace procesu ANAMMOX při společném zpracování těchto externích vod s kalovou vodou. Výsledky laboratorních testů naznačují možnost docílit velice vysoké účinnosti odstranění sloučenin dusíku. Zdá se navíc, že za určitých podmínek je možno vyselektovat i kulturu organismů obsahující kmeny zodpovědné za ANAMMOX proces, která je velmi odolná vůči působení různých inhibičních faktorů. Nelze samozřejmě počítat s tím, že všichni provozovatelé ČOV budou ochotni za účelem zvýšení kapacity příjmu externích vod zároveň budovat zařízení pro zpracování veškeré produkce kalové vody. Nicméně, je potřeba připomenout, že pokud k tomu přistoupí, je možno i v případě příjmu velkého množství těchto externích vod snížit zatížení hlavní linky ČOV dusíkem i výrazně pod úroveň dosahovanou v případě zachování současného stavu a úplného zastavení příjmu externích vod bohatých na dusík. V některých případech má dle názoru autorů příspěvku stále smysl uvažovat i o aplikaci procesu nitrítace/denitrítace pro čištění kalové vody, resp. její směsi s externími vodami bohatými na dusík, jako určitého „mezistupně“ mezi klasickým postupem nitrifikace/denitrifikace a postupů založených na procesu ANAMMOX.

Poděkování

Příspěvek byl vypracován v rámci řešení projektu podporovaného MZe ČR v rámci NAZV, registrační číslo projektu QK1710176. Autoři děkují poskytovateli dotace za finanční podporu výzkumu.

Literatura

1. Kouba V., et al.: Jak ušetřit na odstraňování dusíku na ČOV (10 let zahraničních zkušeností s procesem anammox). SOVAK 4/2018, pp. 14/146-21/153 (2018).
2. Ganigué, R., et al.: Long-term operation of a partial nitrification pilot plant treating leachate with extremely high ammonium concentration prior to an anammox process. *Bioresour Technol* 100, pp. 5624–5632 (2009).
3. Strous M., et al.: The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. *Appl Microbiol Biot* 50(5), pp. 589–596 (1998).
4. Lackner S., et al.: Full-scale partial nitrification/anammox experiences – An application survey. *Water Res* 55, pp. 292–303 (2014).
5. Švehla P.: Oddělené biologické čištění kalové vody. VŠCHT Praha (2004).
6. Drtil M., et Imreová Z.: Alternatívne metódy odstraňovania dusíka. Sborník z konference Odpadové vody 2016, pp. 363-368 (2016).
7. Van Dongen U., et al.: The SHARON-Anammox process for treatment of ammonium rich wastewater. *Water Sci Technol* 44 (1), pp. 153-160 (2001).
8. Lotti T., et al.: Effect of temperature change on anammox activity. *Biotechnol Bioeng* 112(1), pp. 98–103 (2017).
9. Zhang Z.-Z., et al.: Long-term effects of heavy metals and antibiotics on granule-based anammox process: granule property and performance evolution. *Appl Microbiol Biot* 100(5), pp. 2417–2427 (2016).
10. Švehla P., et al.: Inhibition effect of free ammonia and free nitrous acid on nitrite-oxidising bacteria during sludge liquor treatment: influence of feeding strategy. *Chem Pap* 68(7), pp. 871–878 (2014).
11. Kouba V., et al.: Nitrítace a anammox v hlavním proudu splaškové odpadní vody po anaerobním předčištění: efektivní dlouhodobá inhibice NOB při 12 °C. Sborník z konference Odpadové vody 2016, pp. 121-126 (2016).
12. Jenicek P., et al.: Factors affecting nitrogen removal by nitrification/denitrification. *Water Sci Technol* 49(5–6), pp. 73–79 (2004).
13. Radechovský J. et al.: Zkrácená nitrifikace kalové vody v pokusné poloprovozní jednotce. *Vodní hospodářství* 65/3, pp. 10-12 (2015).
14. Pacel L., et al.: Rapid achievement of nitrification in CSTR and SBR treating reject water at high ammonia levels. *Desalin Water Treat* 57 (34), pp. 15958–15969 (2016).
15. Horáková M., et al.: Analytika vody. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze (2003).