

Biologická denitrifikace odpadních vod

663 579

Ing. SIMONA ČIŽINSKÁ, CSc., RNDr. ŠTĚPÁNKA ONDŘEJOVÁ*, Ing. JAKUB KREJČÍ, FRANTIŠEK KŘENEK*, Ing. VÍT MATĚJŮ, Mikrobiologický ústav ČSAV, Praha

Tesla Rožnov, s. p., Rožnov pod Radhoštěm

Klíčová slova: denitrifikace, dusičnany, odpadní vody, imobilizované buňky, aktivovaný kal

ÚVOD

Současná i budoucí potřeba ochrany vod vyžaduje intenzifikaci stávajících a zavádění nových technologií v čistírnách odpadních vod. Od 60. let se věnuje zvýšená pozornost výskytu dusíkatých látek ve vodách, neboť jsou příčinou eutrofizace vod a ohrožují zdravotní stav obyvatel tam, kde je voda určena pro lidskou spotřebu.

K odstraňování dusíku z odpadních vod byla navržena řada procesů, přičemž nejkompaktněji tento problém řeší biologická nitrifikace a denitrifikace a lze se domnívat, že v dohledné době nebude možno tyto procesy v plném rozsahu nahradit fyzikálně-chemickými postupy.

V systému biologických čistíren odpadních vod je dusík odstraňován úplně nebo částečně biologickou aktivitou mikroorganismů, jednak inkorporací do nově vznikající biomasy, jednak redukcí dusičnanů, popř. dusitanů, na plynný dusík, resp. N_2O . Redukce dusičnanů na plynný dusík je prováděna zejména fakultativně anaerobními heterotrofními bakteriemi, které využívají dusičnanový ion jako konečný akceptor elektronů místo molekulárního kyslíku v jeho nepřítomnosti [1].

V čistírnách odpadních vod může denitrifikace probíhat v systémech se suspenzní kulturou nebo v systémech s biologickými nárosty. Reaktory s biologickými nárosty lze rozdělit na anoxické diskové filtry a reaktory s pevnou, expandovanou nebo fluidní vrstvou inertního nosiče s biologickým nárostem [2–5]. Ve fluidních reaktorech je dosahováno nejvyšších denitrifikačních rychlostí. Většina navrhovaných procesů je aplikována pro odpadní vody s koncentrací dusičnanového dusíku (NO_3-N) menší než $40 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Některé závody však produkují odpadní vody s vyšším obsahem dusičnanů. Denitrifikaci těchto vod lze provádět chemicky imobilizovanými buňkami směsné populace aktivovaného kalu [6].

Tento způsob byl aplikován v Tesle Rožnov, kde se při výrobě spotřebobavá značné množství kyseliny dusičné. Závod je vybaven mechanicko-chemickou čistírnou, která neumožňuje odstranění dusičnanů z odpadních vod. Čistírna pracuje ve dvou stupních, kde probíhá neutralizace odstavným způsobem. Na třetí průtočný stupeň, kterým procházejí veškeré odpadní vody ze závodu, navazují finální dosazovací nádrže, odkud jsou vyčištěné odpadní vody čerpány do vyrovnávacích nádrží. Z vyrovnávacích nádrží s dobou zdržení asi 2,5 dne jsou odpadní vody řízeně vypouštěny odvaděčem odpadních vod do vodoteče. Vzhledem k fyzikálně-chemickým podmínkám ve vyrovnávacích nádržích (přítomnost rozpuštěného kyslíku a amonných iontů, nedostatek organického substrátu) zde denitrifikace probíhá jen ve velmi omezené míře. Aby nebyly pokračovány předešlé limity, bylo nutno řešit tento problém zařazením denitrifikačního stupně do systému ČOV. Byla provedena bilance významných zdrojů produkujících odpadní vody s vysokým obsahem dusičnanů. Z této bilance vyplynulo, že jedním z nejvýznamnějších zdrojů znečištění je objekt tzv. velké regenerace. Koncentrát, který odpadá při tomto procesu (dále označovaný Si-koncentrát), obsahuje po samostatném vysrážení těžkých kovů $1,1$ až $2,3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ NO_3-N a stopová množství Pb, Zn a Ba a jeho měsíční produkce činí 85 m^3 [7]. S takto předčištěným Si-koncentrátem byly prováděny zkoušky biologické denitrifikace.

MATERIÁL A METODY

Biologický materiál

Pro přípravu imobilizovaných buněčných agregátů bylo použito směsné populace aktivovaného kalu se spe-

cifickou denitrifikační rychlostí $27 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Tato biomasa vzniká při biologickém čištění odpadních vod a je dostupná ve velkém množství s minimálními náklady. Aktivovaný kal byl zahušťován biologickou denitrifikační flotací [8] a následně odvodňován na odstředivce na sušinu 10 až 12% hm.

Imobilizace buněk

Imobilizovaný biokatalyzátor se získá reakcí povrchových struktur buněk s chemicky aktivovaným reaktivním polymerem rozpustným ve vodě (Sedipur, glutardialdehyd) a následným zpevněním částic přidávkou koreagující látky — bílkovina [6, 9]. Částice buněčných agregátů jsou pevné, nepravidelného tvaru a velikosti a mají dobré sedimentační vlastnosti. Imobilizovaný biokatalyzátor se uchovává při teplotě 5 až 12°C ve formě suspenze ve vodném roztoku glukosy (1% hm.). Za těchto podmínek se jeho denitrifikační aktivita nemění nejméně jeden rok. Pro laboratorní a čtvrtprovozní zkoušky byly použity buněčné agregáty se sušinou v průměru 30% hm.

Specifická denitrifikační rychlost

Specifická denitrifikační rychlost (SDR-N) vyjadřuje mg zredukovaného NO_3-N na plynný dusík jedním g biologického materiálu za hodinu.

Analytické metody

Pro hodnocení kvality vody a jejího chemického složení bylo použito běžných metod [10]. Těžké kovy byly stanoveny atomovou absorpční spektrometrií Varian AA 475, Varian Associates Ltd.

Popis pokusů

V laboratorních podmínkách byl upravován předčištěný Si-koncentrát s obsahem $1,06 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ NO_3-N (kolona A) a Si-koncentrát ředěný vyčištěnou vodou z ČOV Tesla Rožnov na koncentraci $0,36 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ NO_3-N (kolona B). Pokusy byly prováděny v koloně o vnitřním průměru 26 mm a výšce 260 mm , s náplní 50 g biokatalyzátoru se sušinou 28% hm., při vzestupném toku vody pevnou vrstvou biokatalyzátoru, při teplotě 18°C , pH $8,2$. Jako zdroj organického uhlíku byl dávkován ethanol v množství $1,78 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ NO_3-N .

Čtvrtprovozní zkoušky byly prováděny v koloně o vnitřním průměru 270 mm a výšce 1000 mm , s náplní 10 kg biokatalyzátoru se sušinou 29% hm., při teplotě 16°C .

V první sérii pokusů byla denitrifikována vyčištěná odpadní voda odtékající přes pískové filtry se vstupní koncentrací $17,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ NO_3-N a $3,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ NO_2-N .

Druhá série kontinuálních zkoušek byla prováděna v koloně s pevnou vrstvou buněčných agregátů po dobu 120 dní. Do kolony byl shora čerpán předčištěný Si-koncentrát s obsahem $1,94 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ NO_3-N . Současně byl gravitačně připouštěn ethanol v množství $2,06 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ NO_3-N .

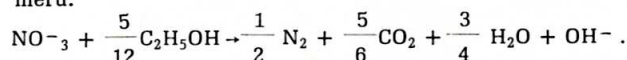
Ve třetí sérii zkoušek byl upravován předčištěný Si-koncentrát ředěný předčištěnou odpadní vodou odebranou za pískovými filtry na počáteční koncentraci $0,62 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ NO_3-N . Směs byla přiváděna ke dnu kolony, jako donor elektronů byla současně čerpána kyselina octová, částečně neutralizovaná hydroxidem sodným.

Ve čtvrté sérii zkoušek byly dusičnany redukovány v neředěném Si-koncentrátu při jeho vzestupném toku kolonou. Do kolony byl čerpán ethanol v množství $1,95 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ NO_3-N . Vrstvou imobilizovaného biokatalyzátoru bylo jednou až dvakrát denně zamícháno kovovým roštem, umístěným uvnitř kolony.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Účinnost imobilizovaného biokatalyzátoru pro denitrifikaci odpadních vod z Tesly Rožnov byla ověřována v laboratorním a čtvrtprovozním měřítku.

Vzhledem k nízkému obsahu organických látek v odpadní vodě je nutno přidávat externí organický substrát, s výhodou ethanol v množství 1,78 až 2,60 g.g⁻¹ NO₃⁻-N, tedy 1,3 až 1,9násobek stechiometrického poměru:



Pro tyto účely vyhovuje odpadní ethanol z výroby tran-
zistorů v podniku.

Výsledky laboratorních zkoušek jsou shrnuty v *tabulce 1*. Bylo zjištěno, že ředěním předčištěného Si-koncentrátu se zvyšuje denitrifikační rychlost nevýznamně. Dusičnany byly v průměru redukovány ze 77 %, avšak stupeň konverze lze ovlivnit rychlostí průtoku vody kolonou nebo množstvím biokatalyzátoru.

Čtvrtprovozní zkoušky s aplikací imobilizovaných buněčných agregátů pro denitrifikaci odpadních vod byly prováděny přímo v ČOV Tesla Rožnov. V *tabulce 2* jsou uvedeny průměrné hodnoty jednotlivých parametrů a vypočtené specifické denitrifikační rychlosti každodenního sledování všech čtyř sérií.

V první sérii pokusů klesla koncentrace dusičnanů a dusitanů v upravené vodě pod 1,0 mg.l⁻¹ po pěti dnech kontinuální denitrifikace. Specifické zatížení biokatalyzátoru dusičnany bylo nízké, a proto bylo dosahováno nízkých denitrifikačních rychlostí. Tuto první část zkoušek lze považovat za zapracování imobilizovaného biokatalyzátoru.

V druhé sérii zkoušek byly dusičnany v průměru redukovány z 55,7 %. V prvních 10 dnech byly v upravené

vodě zjištěny koncentrace 0,28 až 0,52 g.l⁻¹ NO₂⁻-N, v následujících dnech jejich koncentrace nepřesáhla 0,09 g.l⁻¹ NO₂⁻-N. Nerovnoměrné gravitační dávkování substrátu způsobovalo rozkolísanost výsledků.

Ve třetí sérii zkoušek byly redukovány téměř veškeré dusičnany i dusitany. Specifické denitrifikační rychlosti druhé a třetí série pokusů jsou shodné, tzn. že změna toku vody kolonou, substrátu a ředění Si-koncentrátu vyčištěnou odpadní vodou neovlivnily rychlost procesu.

Nejvyšších denitrifikačních rychlostí a nejvyrovnanějších koncentrací dusičnanů v odtoku bylo dosahováno ve čtvrté sérii pokusů. Dusičnany byly v průměru redukovány z 52,5 %.

Jednotlivé série byly prováděny při různém počátečním pH vody, přičemž podle dřívějších zkušeností je optimální rozmezí pH denitrifikace imobilizovanými buňkami 7,5 až 8,5. Přestože se při disimilační denitrifikaci uvolňuje na 1 zredukovaný mol NO₃⁻ 1 mol OH⁻, zůstávalo pH upravené vody téměř nezměněné. To svědčí o silné pufrovací schopnosti Si-koncentrátu.

Při kontinuálních čtvrtprovozních zkouškách bylo zároveň zjištěno, že se na částice buněčných agregátů sorbují těžké kovy, aniž by byla ovlivňována jejich denitrifikační aktivita. Během druhé série zkoušek se nasorbovalo na 1 kg suché hmoty biokatalyzátoru 3920 mg Fe, 90 mg Pb, 120 mg Cu, 440 mg Zn a 75 mg Ba. Obsah ostatních těžkých kovů v biokatalyzátoru se nezměnil.

Na základě provedených laboratorních a čtvrtprovozních zkoušek lze navrhnout provozní využití imobilizovaného biokatalyzátoru pro snižování obsahu dusičnanů v Si-koncentrátu nebo pro snižování maximálních koncentrací dusičnanů ve vyčištěných odpadních vodách.

Při dodržení technologického postupu provozu velké regenerace vzniká za měsíc 85 m³ Si-koncentrátu s koncentrací 2,26 g.l⁻¹ NO₃⁻-N. Vezme-li se za základ návrhu provozního biofiltru skutečná účinnost denitrifika-

Tabulka 1. Kontinuální denitrifikace Si-koncentrátu v laboratorních podmínkách

Čas d	K o l o n a A					K o l o n a B				
	P ř í t o k		O d t o k		SDR-N	P ř í t o k		O d t o k		SDR-N
	Q ml.h ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N mg.l ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N mg.l ⁻¹	NO ₂ ⁻ -N mg.l ⁻¹		Q ml.h ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N mg.l ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N mg.l ⁻¹	NO ₂ ⁻ -N mg.l ⁻¹	
2	20	1061,7	159,1	204,4	1,00	60	361,4	42,3	25,9	1,36
4	22		93,0	210,6	1,19	63		23,8	35,0	1,36
6	30		411,2	3,2	1,39	50		24,4	0,7	1,20
8	30		542,7	0,2	1,11	50		23,8	0,9	1,20
10	30		502,4	0,2	1,20	70		90,6	0,1	1,35
12	22		361,7	0,1	1,10	70		98,1	0,2	1,32
14	22		273,4	0,1	1,24	70		93,8	0,3	1,34
16	20		269,4	0,2	1,13	70		90,2	0,7	1,35
Průměr		1061,7	326,6	52,1	1,17		361,4	60,9	8,0	1,30

Tabulka 2. Kontinuální denitrifikace odpadních vod ve čtvrtprovozním měřítku

Série	Počet dní	P ř í t o k				O d t o k				SDR-N mg.g ⁻¹ .h ⁻¹
		Q l.h ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N mg.l ⁻¹	NO ₂ ⁻ -N mg.l ⁻¹	pH	NO ₃ ⁻ -N mg.l ⁻¹	NO ₂ ⁻ -N mg.l ⁻¹	pH		
1	15	2,1	17,2	3,2	7,9	1,9	3,3	7,8		0,01
2	120	1,5	1912,7	0,5	9,5	739,5	120,5	9,9		0,56
3	26	2,5	621,2	0,2	6,8	0,1	0	5,8		0,55
4	50	2,6	1637,8	0,2	8,1	777,1	0,3	8,1		0,77

ce dosažená při čtvrtprovozních zkouškách ve čtvrté sérii, pak lze vypočítat množství biokatalyzátoru, které bude redukovat $\text{NO}_3\text{-N}$ z $2,26 \text{ g.l}^{-1}$ na požadovaných $0,45 \text{ g.l}^{-1}$. K zabezpečení redukce bude zapotřebí 925 kg biokatalyzátoru se sušinou 30 % hm. Podle dosažených zkušeností si při kontinuálním provozu buněčné agregáty zachovají uvedenou aktivitu alespoň 6 měsíců. Denitrifikační filtr by byl zařazen za akumulární nádrž předčištěného Si-koncentrátu. Si-koncentrát by byl přiváděn do filtru v množství 118 l.h^{-1} , při teplotě asi 15°C a pH 8,0 až 8,5. Upravená voda by byla vedena na původní místo do směšovací nádrže křemičitanových vod. Podle navržených účinností se ročně zredukuje 1 843 kg $\text{NO}_3\text{-N}$, což v přepočtu na celkové produkování množství odpadních vod z Tesly Rožnov představuje snížení koncentrace dusičnanů ve vyčištěných odpadních vodách o $1,66 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3\text{-N}$. Provozní náklady by se zvýšily přibližně o 0,08 Kčs na 1 m^3 vyčištěné odpadní vody.

Při realizaci druhé varianty, tj. snižování dusičnanů ve vyčištěných odpadních vodách, by bylo zapotřebí reaktorů s náplní 1 400 kg biokatalyzátoru se sušinou 30 % hm. Při provozu reaktoru 6 měsíců v roce by se snížila průměrná koncentrace dusičnanů ve vyčištěných vodách o $1,14 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3\text{-N}$. Tato varianta by znamenala zvýšení provozních nákladů o 0,06 Kčs na 1 m^3 vyčištěné odpadní vody.

Z porovnání nákladů na denitrifikaci vody v jednotlivých variantách vyplývá, že rozdíl je minimální. V první variantě činí 0,08 Kčs. m^{-3} a ve druhé variantě 0,06 Kčs. m^{-3} . Nevýhodou druhé varianty je přerušovaný provoz filtru, který by mohl mít za následek snižování rychlosti denitrifikace.

Dosažené rychlosti redukce dusičnanů jsou obdobné jako rychlosti denitrifikace odpadních vod ve fluidních reaktorech s biologickým nárostem na částicích písku [3, 11].

ZÁVĚR

Denitrifikace odpadních vod ze závodu Tesla Rožnov byla prováděna chemicky imobilizovanými buňkami směsné populace aktivovaného kalu. Při kontinuální úpravě předčištěného Si-koncentrátu s obsahem 1,6 až $1,9 \text{ g.l}^{-1} \text{ NO}_3\text{-N}$ bylo dosaženo průměrné specifické denitrifikační rychlosti $0,77 \text{ mg.g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ při teplotě 16°C .

Realizace procesu v provozním měřítku by zajistila bezpečné dodržování limitů podle vodoprávního rozhodnutí.

Literatura

- [1] PAINTER, H. A.: Water Res. 4, 1970, s. 393
- [2] REGUA, D. A., SCHROEDER, E. D.: J. Wat. Poll. Contr. Fed. 45, 1973, s. 1696
- [3] JERIS, J. S., BEER, C., MUELLER, J. A.: J. Wat. Poll. Contr. Fed. 46, 1974, s. 2118
- [4] BOSMAN, J., EBERHARD, A. A., BASKIR, C. J.: Prog. Wat. Tech. 10, 1978, s. 297
- [5] Klapwijk, A., VAN DER HOEVEN, J. C. M., LETTINGA, G.: Water Res. 15, 1981, s. 1
- [6] Pat. ČSSR 260 068
- [7] KRENEK, F.: Možnosti snižování $\text{NO}_3\text{-}$ v odpadních vodách z k.p. Tesla Rožnov, Státní energetická inspekce — Energetický institut Rožnov p. Radhoštěm, 1988
- [8] Pat. ČSSR 228 403
- [9] Pat. ČSSR 245 584

- [10] HORÁKOVÁ, M., LISCHKE, P., GRÜNWARD, A.: Chemické a fyzikální metody analýzy vod, 1. vyd. SNTL, Praha 1986
- [11] JERIS, J. S., OWENS, R. W.: J. Wat. Poll. Contr. Fed. 47, 1975, s. 2043

Lektoroval Ing. M. Sobotka, CSc.

Čížinská, S. - Ondřejová, Š. - Krejčí, J. - Křenek, F. - Matějů, V.: Biologická denitrifikace odpadních vod. Kvas. prům., 35, 1989, č. 12, s. 363—365.

Odpadní vody ze závodu Tesla Rožnov byly denitrifikovány chemicky imobilizovanými buňkami směsné populace aktivovaného kalu. Při kontinuální úpravě odpadního předčištěného Si-koncentrátu v koloně s pevnou vrstvou imobilizovaného biokatalyzátoru byly dusičnany redukovány v průměru o $860,6 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3\text{-N}$. Průměrná specifická denitrifikační rychlost byla $0,77 \text{ mg}$ zredukováného dusičnanového dusíku na 1 g suché hmoty biokatalyzátoru za hodinu.

Чижинская, С. - Ондрейлова, Ш. - Крейчи, Я. - Крженок, Ф. - Матейу, В.: Биологическая денитрификация сточных вод. Квас. прум., 35, 1989, № 12, стр. 363—365.

Сточные воды из завода Tesla Рожнов подвергли денитрификации химически имобилизованными клетками смешанной популяции активированного ила. При непрерывной переработке отходного предварительно очищенного Si-концентрата в колонке с плотным слоем имобилизованного биокатализатора нитраты понижались в среднем на $860,6 \text{ мг.л}^{-1} \text{ NO}_3\text{-N}$. Средняя удельная скорость денитрификации составляла $0,77 \text{ мг}$ пониженного нитратного азота на 1 грамм сухого вещества массы биокатализатора за час.

Čížinská, S. - Ondřejová, Š. - Krejčí, J. - Křenek, F. - Matějů, V.: Biological Denitrification of Waste Waters. Kvas. prům., 35, 1989, No. 12, pp. 363—365.

Wastes from the plant Tesla Rožnov have been denitrified by chemically immobilized cells of a mixed population of activated sludge. During the continuous processing of the pre-treated Si-concentrate in the column with the fixed layer of the immobilized cells nitrates were reduced in about of $860.6 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3\text{-N}$. The average specific denitrification rate was 0.77 mg of reduced nitrate nitrogen on 1 g of cell dry weight per hour.

Čížinská, S. - Ondřejová, Š. - Krejčí, J. - Křenek, F. - Matějů, V.: Biologische Denitrifikation der Abwässer. Kvas. prům., 35, 1989, Nr. 12, S. 363—365.

Die Abwässer aus dem Betrieb Tesla Rožnov wurden durch chemisch immobilisierte Zellen der Mischpopulation des aktivierten Schlammes denitrifiziert. Bei der kontinuierlichen Aufbereitung des abfallenden vorgereinigten Si-Konzentrats in Kolonne mit fester Schicht des immobilisierten Biokatalysators wurden die Nitrate im Durchschnitt um $860,6 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3\text{-N}$ reduziert. Die durchschnittliche spezifische Denitrifikationsgeschwindigkeit war $0,77 \text{ mg}$ des reduzierten Nitrat-Stickstoffs auf 1 g Trockenmasse des Biokatalysators pro Stunde.