

Denitrifikace odpadních vod s vysokou koncentrací dusičnanů

Dorota Horová, Petr Bezucha

Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a.s., Ústí nad Labem

dorota.horova@unicre.cz

Souhrn

Biologická denitrifikace průmyslových odpadních vod je často komplikována obsahem složek s negativním vlivem na probíhající proces, včetně vyšších koncentrací dusičnanových iontů až desítky g/l. Experimentálně byla ověřována možnost odstranění dusičnanů za takovýchto podmínek pomocí aktivovaného kalu z komunální čistírny odpadních vod a vyhodnocen vliv podmínek procesu na jeho rychlost a účinnost.

Klíčová slova: biologická denitrifikace, dusičnany

Úvod

Průmyslové odpadní vody např. z moření nerez ocelí, z výroby hnojiv, výroby výbušnin nebo ze zemědělských provozů mohou obsahovat i více než desítky gramů na litr iontu NO_3^- . Mezi běžné procesy používané pro jejich zpracování patří reverzní osmóza, iontová výměna a biologická denitrifikace. Výsledkem prvních dvou procesů je koncentrovaný roztok dusičnanů, naproti tomu biologickou denitrifikací jsou dusičnany pomocí mikroorganismů přeměněny na plynný dusík a tím je zcela zlikvidován jejich negativní vliv na životní prostředí. Biologické odbourávání dusičnanů z průmyslových odpadních vod je však komplikováno jejich nevhodným složením – vysokou koncentrací dusičnanů, přítomností dalších solí a většinou i nedostatkem organických živin a stopových prvků.

Organické látky sloužící jako zdroj energie pro denitrifikaci je v případě průmyslových odpadních vod nutné dodávat ve formě exogenního snadno rozložitelného substrátu. Volba zdroje uhlíku ovlivňuje jak rychlost a průběh denitrifikace, tak její účinnost, tvorbu kalu i mikrobiální složení biomasy. Výběr je ovlivněn cenou, dostupností, fyzikálními vlastnostmi, chemickými vlastnostmi a omezeními vyplývajícími z těchto vlastností; dalším faktorem je kvalita výstupního dekantátu.

V této práci byly porovnány tři organické substráty z hlediska průběhu a rychlosti denitrifikace a její účinnosti. Použitými organickými substráty byly ethanol, syrovátka a substrát Gasman 1. Dalšími významnými faktory ovlivňujícími průběh a rychlost denitrifikace, jejichž vliv byl vyhodnocován, byly teplota a složení odpadní vody.

Experimentální část

Příkladem průmyslové odpadní vody s vysokou koncentrací dusičnanů je odpadní oplachová voda z moření nerezových ocelí. K moření nerezových ocelí se používá směs kyseliny dusičné a fluorovodíkové. Hlavními složkami oplachových vod jsou dusičnany v koncentraci cca 10 g/l, fluoridy a kovy, především Fe, Cr a Ni. Postupnou, cílenou neutralizací oplachové vody je možné odstranit fluoridy i ionty kovů s velmi vysokou účinností. Složení upravené oplachové vody použité následně pro testy biologické denitrifikace je uvedeno v tabulce 1:

Tabulka 1: Složení upravené oplachové vody

Parametr	F ⁻	NO ₃ ⁻	Na	Ca	Cr	Fe	Ni
mg/l	19,57	11900	4490	34,7	0,4	< 0,1	< 0,2

Metodika

Testy denitrifikace byly provedeny ve vsádkovém reaktoru tvořeném uzavřenou míchanou plastovou třílitrovou nádobou umístěnou v termostatu. Kontinuálně měřené hodnoty pH a vodivosti byly zapisovány do PC.

Použitý aktivovaný kal byl odebírán z regenerační nádrže komunální čistírny odpadních vod Neštěmice. Na počátku vsádkového procesu byl do reakční nádoby předložen 1 litr kalu, do něhož byly přility 2 litry předupravené oplachové vody a zdroj uhlíku v množství odpovídajícím poměru CHSK:N 4:1. Jako zdroj uhlíku byl testován ethanol, syrovátka, a to sladká i kyselá, a produkt s obchodním názvem Gasman, určený jako substrát pro bioplynové stanice. Gasman 1 je směs tvořená řepnou melasou a cukerným sirupem. Výhodou tohoto substrátu je komerční dostupnost a záruka složení, vysoký obsah CHSK a také vyšší trvanlivost oproti syrovátce.

Koncentrace stopových živin (P, Mg, K, Fe) byla upravována podle složení použitého zdroje uhlíku tak, aby koncentrace ve vsádce byly 12,5 mg/l P, 16 mg/l K, 1,25 mg/l Mg a 10 mg/l Fe. (Ve vsádkách se syrovátkou se další živiny nepřidávaly, s Gasman 1 se dodával pouze P a Mg.) Uvedené koncentrace byly určeny na základě v publikacích nejčastěji uváděného složení denitrifikačních médií.

Hodnota pH odpadní vody byla po předchozím odstranění fluoridů a kovů, a redukci obsahu vápníku na počátku denitrifikace upravena malým přídavkem roztoku Na_2CO_3 nebo HCl na 7 – 8. Biologický reaktor byl mírně ohříván, teplota byla stabilizována na 30 °C. Po ukončení denitrifikace vsádky, kontrolované průběžnou analýzou koncentrace NO_3^- a NO_2^- , byla suspenze sedimentována po dobu cca 30 minut, denitrifikovaný dekantát v množství 2 litrů odlit a 1 litr kalu s usazeninou použit v následující vsádce.

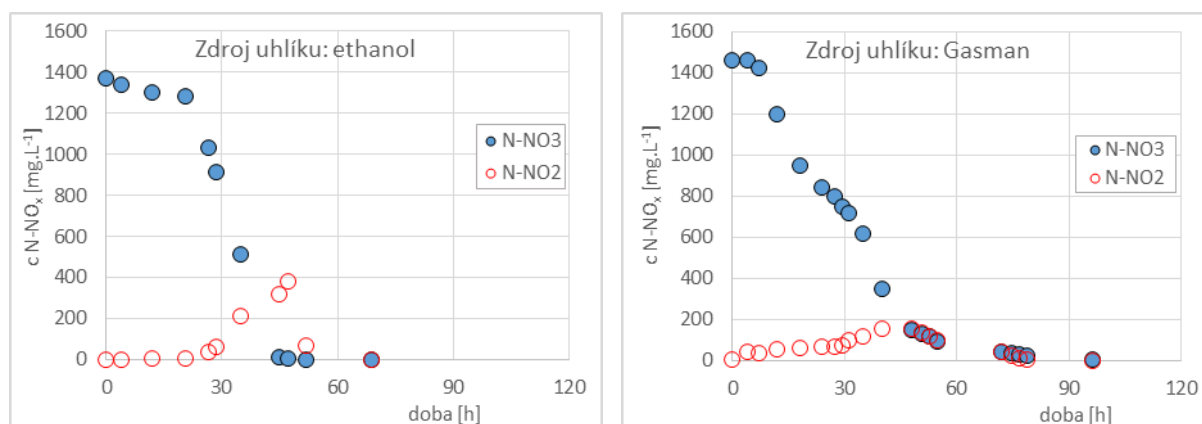
Koncentrace dusičnanů v odebraných a odstředěných vzorcích byla stanovována pomocí dusičnanové iontové selektivní elektrody, dusitany byly analyzovány spektroskopickou metodou při 540 nm.

Rychlost denitrifikace byla posuzována podle rychlosti úbytku dusičnanového dusíku N-NO_3^- ($dc_{\text{N-NO}_3^-} / dt$) a celkového dusíku N_{tot} ($dc_{\text{N}_{\text{tot}}} / dt$), určené jako regresní hodnoty lineárního poklesu jejich koncentrace ve vsádce.

Výsledky a diskuse

Aklimatizace bakterií

Průběh první vsádky byl u všech sérií pokusů vždy odlišný od následujících vsádek, denitrifikace začínala významně probíhat až po určité době aklimatizace. Tato doba byla závislá na použitém zdroji uhlíku – u ethanolu trvala cca 20 hodin, u substrátu Gasman cca 10 hodin, viz obrázek 1.



Obrázek 1: Průběh koncentrace jednotlivých forem dusíku v 1. vsádce

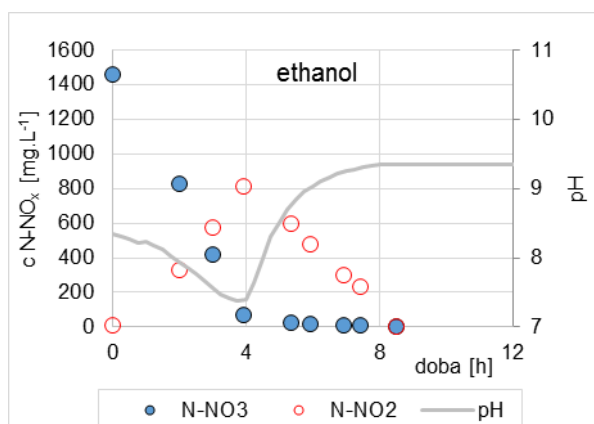
V dalších vsádkách již rozklad dusičnanů začínal téměř bezprostředně po smíchání obou komponent.

Porovnání průběhu biologické denitrifikace s různými substráty

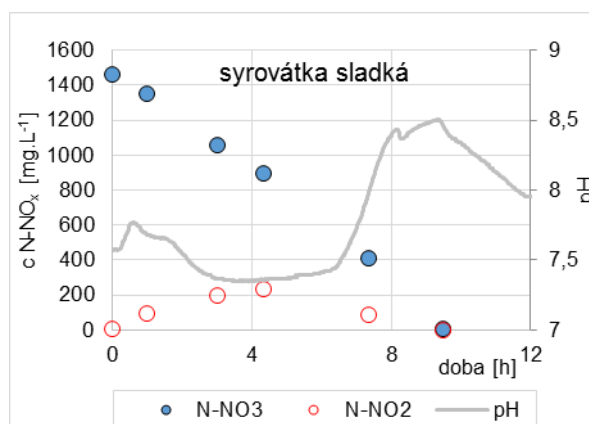
Rychlost odbourání N_{tot} při použití ethanolu jako zdroje uhlíku byla určena rychlostí odbourávání dusitanů jako meziprojektu denitrifikace. Ve vsádkách s ethanolem byla pozorována nejvyšší přechodná akumulace dusitanů (obrázek 2a). Pokles koncentrace dusičnanů k nule odpovídal lokálnímu minimu na křivce pH. Přeměna dusitanů na dusík byla provázána vzestupem pH a po jejím ukončení se pH ustálilo. Celková doba denitrifikace se při použití ethanolu pohybovala okolo 8 hodin.

Průběh denitrifikace s oběma typy syrovátky se téměř nelišil (obrázek 2b, 2d). V obou případech (sladká i kyselá syrovátka) byl konec denitrifikace spojen s dosažením lokálního maxima pH. Doba potřebná k odbourání dusičnanů i dusitanů se při použití syrovátky pohybovala mezi cca 6 až 8 hodinami. Surovátka je tedy z hlediska rychlosti a účinnosti denitrifikace vhodným substrátem. Její nevýhodou je ale vnos dalších látek do systému – pro dosažení poměru CHSK:N 4:1 je nutné v případě kyselé syrovátky dávkovat do každé vsádky (na 2 litry neutralizované oplachové vody) cca 270 ml syrovátky, což představuje zároveň zvýšení koncentrace vápníku ve vsádce o 100 mg/l a fosforu o 55 mg/l. Tyto dávky převyšují spotřebu bakterií a přechází tedy do dekantátu. Koncentrace fosforu v dekantátu po biologické denitrifikaci se syrovátkou dosahovaly hodnot až 30 mg/l. Částečného snížení koncentrace fosforu (na 24 mg/l) a vápníku (na 9 mg/l) v dekantátu bylo dosaženo mikrofiltrací, kterou se oddělil vysrážený fosforečnan a uhličitan vápenatý, i tak ale nebylo dosaženo splnění limitů pro vypouštění odpadních vod.

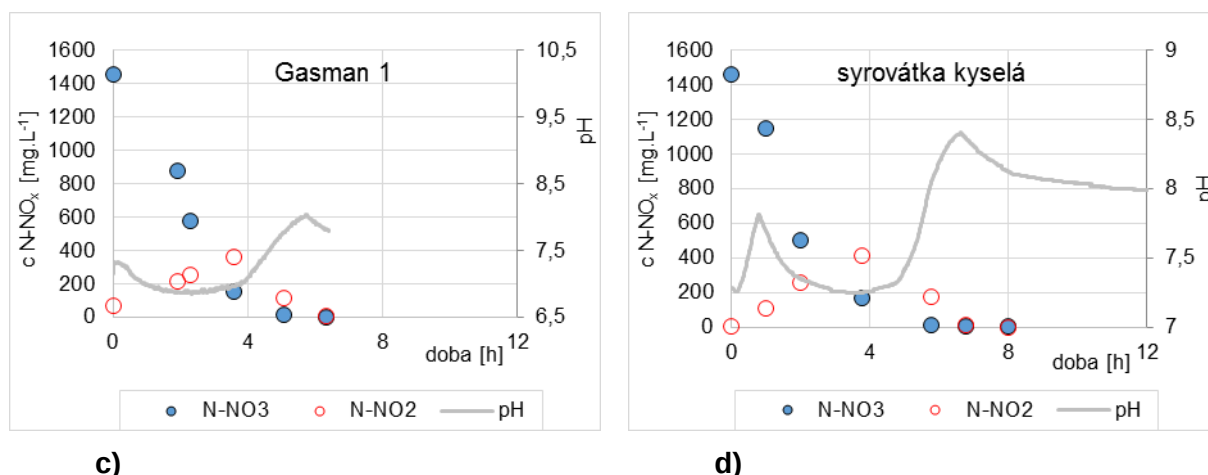
Při použití substrátu Gasman 1 se doba potřebná k odbourání dusičnanů i dusitanů pohybovala mezi cca 4 až 8 hodinami. Konec denitrifikace byl signalizován dosažením maxima na křivce pH (obrázek 2c). Ve srovnání se syrovátkou byla v dekantátu nižší koncentrace fosforu (< 1 mg/l) a vápníku (4 mg/l).



a)



b)



Obrázek 2: Průběh denitrifikace s různými typy zdrojů uhlíku

Porovnání všech zkoušených zdrojů uhlíku uvádí tabulka 2, uvedené rychlosti jsou pro CHSK : N = 4 : 1, teplotu 30 °C, počáteční koncentraci N-NO₃⁻ v upravené oplachové vodě 1400 mg/l.

Tabulka 2 Porovnání zdrojů uhlíku

substrát	dN _{tot} /dt [mg.l ⁻¹ .h ⁻¹]	spotřeba na 1 litr upravené OV	obsah dalších živin
ethanol (96%)	-153	5,6 ml	-
syrovátka sladká	-161	161 ml	P, Mg, K, Na, Ca
syrovátka kyselá	-164	136 ml	P, Mg, K, Na, Ca
Gasman 1	-234	13,2 g	K, Na, Ca

Testy prokázaly, že všechny zkoušené produkty lze uplatnit jako zdroj uhlíku pro biologickou denitrifikaci. Cenově nejvýhodnější je kyselá syrovátka, která je odpadním produktem - cena je v současné době pouze za dopravu. Je nutné ale přihlídnout i k požadavkům na kvalitu výstupního dekantátu. V případě použití syrovátky mohou koncentrace fosforu přesáhnout limity určené pro vypouštění. Další nevýhodou syrovátky ve srovnání s ostatními zdroji uhlíku je nízká hodnota CHSK, což s sebou přináší nároky na objem zásobních nádrží a na její častější dopravu.

Množství ethanolu a Gasman1 potřebné pro denitrifikaci je řádově nižší než u syrovátky, je ale nutné přidávat anorganické živiny. Problémem u Gasman může být i hnědé zabarvení dekantátu, způsobené organickými sloučeninami z melasy, které nejsou denitrifikačními organismy zpracovány.

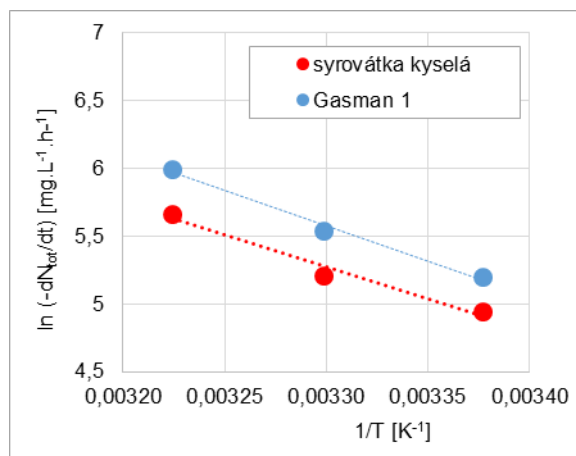
Koncentrace dusičnanů a dusitanů ve výstupním dekantátu byly ve všech případech N-NO₃⁻ menší než 20 mg/l a N-NO₂⁻ < 5 mg/l.

Vliv teploty

Teplota je zásadním faktorem silně ovlivňujícím aktivitu mikroorganismů a tedy rychlost denitrifikace.

Vliv teploty byl testován na úrovních 23, 30 a 37 °C se substrátem Gasman 1 a s kyselou syrovátkou jako zdroji uhlíku. Zvýšení teploty mělo pozitivní vliv na aktivitu denitrifikačních i denitrifikačních mikroorganismů, rychlost obou procesů (denitrifikace a denitriface) se zvýšila a při 37 °C nebyla u obou použitých zdrojů uhlíku pozorována akumulace dusitanů v systému.

Teplotní závislost měrné denitrifikační rychlosti je ve zkoumané oblasti (23–37 °C) dobře aproximovatelná Arrheniovou rovnicí, jak dokumentuje graf na obrázku 3.

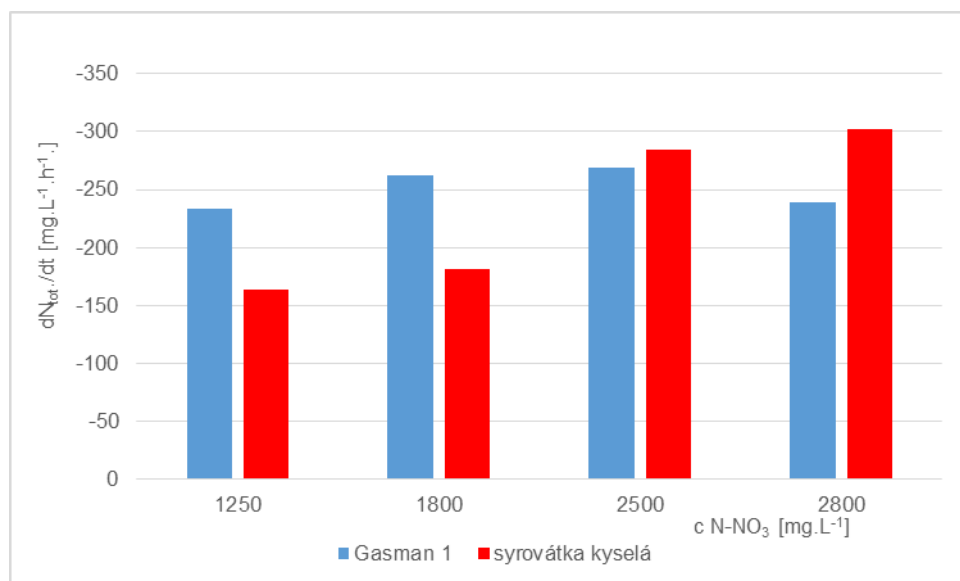


Obrázek 3: Závislost rychlostní konstanty denitrifikace na teplotě

Vypočtená aktivační energie odbourání celkového dusíku N_{tot} byla 43 kJ/mol pro Gasman 1 a 48 kJ/mol pro syrovátku, což odpovídá údajům zjištěným Foglar et al. ve vsádkových testech s methanolem [2].

Vliv vstupní koncentrace dusičnanů

Vzhledem k možným výkyvům ve složení odpadní vody byly uskutečněny vsádky s počáteční koncentrací dusičnanů zvýšenou až na cca 18 g/l (tj. ve vsádce 2800 mg/l $N-NO_3^-$). Testy byly provedeny s kyselou syrovátkou a substrátem Gasman 1. Rychlost odbourání celkového dusíku (vyjádřená jako lineární regresní hodnota poklesu koncentrace v čase) se u substrátu Gasman téměř nezměnila, během denitrifikace se ale s rostoucí počáteční koncentrací dusičnanů zvyšovalo přechodné maximum koncentrace dusitanů. Naproti tomu při použití syrovátky jako zdroje uhlíku byl pozorován vzestup rychlosti odbourání N_{tot} a maximální dosažená koncentrace dusitanů během denitrifikace se téměř nelišila, viz obrázek 4 a tabulka 3.



Obrázek 4: Závislost rychlosti denitrifikace na počáteční koncentraci dusičnanů

Tabulka 3: Závislost rychlosti a průběhu denitrifikace na počáteční koncentraci dusičnanů

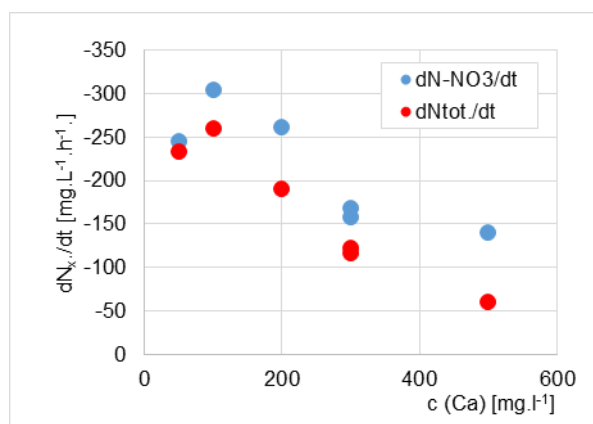
zdroj uhlíku	počáteční koncentrace N-NO_3^- [mg.l^{-1}]	$\text{dN}_{\text{tot}}/\text{dt}$ [$\text{mg.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$]	maximální koncentrace N-NO_2^- [mg.l^{-1}]	konečná koncentrace N-NO_2^- [mg.l^{-1}]
Gasman 1	1250	-234	360	1,50
Gasman 1	1800	-262	416	3,20
Gasman 1	2500	-269	996	1,30
Gasman 1	2800	-239	933	1,50
syrovátka kyselá	1250	-164	413	0,04
syrovátka kyselá	1800	-181	449	0,01
syrovátka kyselá	2500	-284	398	0,04
syrovátka kyselá	2800	-302	432	0,03

I přes výraznou přechodnou kumulaci dusitanů byly koncentrace dusičnanů i dusitanů v dekantátu po ukončení denitrifikace $< 5 \text{ mg/l N-NO}_3^-$ pro oba substráty a $< 1 \text{ mg/l N-NO}_2^-$ pro syrovátku a $< 5 \text{ mg.l}^{-1}$ pro Gasman 1.

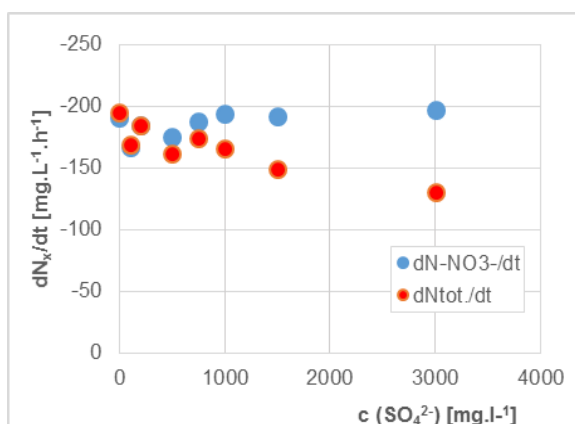
Vliv dalších složek roztoku – vápník, sírany

Vzhledem k nutné předúpravě odpadních průmyslových vod před biologickou denitrifikací byl jako jeden z faktorů sledován i vliv koncentrace vápníku, jehož přítomnost je vyvolána použitím hydroxidu nebo uhličitanu vápenatého, nutným pro vysrážení fluoritových iontů. Vápník jako biogenní prvek je pro mikroorganismy nezbytný, ale ve vyšších koncentracích negativně ovlivňuje biologický proces pravděpodobně zanášením buněčných membrán. Inhibici denitrifikace při jeho koncentraci vyšší než 150 mg/l uvádí např. Schmidt [1]. Pro ověření této skutečnosti byla provedena série testů s nahrazením části dusičnanu sodného v neutralizované oplachové vodě dusičnanem vápenatým tak, aby byla dosaženo rozmezí koncentrace vápníku ve vsádce od 100 mg/l do 500 mg/l .

Výsledky testů s koncentrací Ca^{2+} ve vsádce 100 až 500 mg/l dokazují významný inhibiční účinek při koncentraci vyšší než cca 100 mg/l , obrázek 5. Změny postihly zejména denitrifikační bakterie - dusitany přetrvávají v systému v koncentracích okolo $300 \text{ mg/l N-NO}_2^-$ po dlouhou dobu - jejich odbourávání je pak rychlost určujícím krokem. Doba odbourání N_{tot} se postupně s rostoucí koncentrací vápníku prodlužuje z cca 6 hodin na téměř 11 hodin při koncentraci vápníku 500 mg/l .



Obrázek 5: Vliv koncentrace vápníku na rychlost denitrifikace



Obrázek 6: Vliv koncentrace síranů na rychlost denitrifikace

Koncentrace Ca 500 mg/l pak způsobila nevratné změny v aktivitě aktivovaného kalu; ani po návratu na nízké hodnoty koncentrace Ca nebyly dosaženy původní rychlosti denitrifikace před přidávkou vápníku.

Většina přidaného vápníku se vysrážela vlivem oxidu uhličitého produkovaného bakteriemi. Koncentrace vápníku v dekantátu po skončení denitrifikace tak byla pouze 10 až 30 mg/l. Naproti tomu koncentrace vápníku v sušině kalu stoupla z původní hodnoty 35 hmotn. % (před započítáním pokusů s vápníkem) na 48 hmotn. %.

Dalším iontem často přítomným v odpadních vodách jsou sírany. Vliv síranů byl testován pomocí přísadky síranu sodného. Kromě síranu bylo do každé vsádky přidáváno stejné množství anorganických živin – fosfor, draslík, hořčík, železo – jako v referenčních testech.

Koncentrace síranů ve vsádce do 1000 mg/l nezpůsobuje výraznou inhibici mikroorganismů - obrázek 6. Při koncentraci síranů vyšší než 1000 mg/l se však zpomaluje odbourávání dusitanů, dochází k jejich akumulaci, přičemž maximální koncentrace dusitanů stoupá s rostoucí koncentrací síranů až na 1150 mg/l NO_2^- . Z toho lze usuzovat, že denitrifikační mikroorganismy, zpracovávající dusitany vznikající jako meziprodukt biologické denitrifikace, jsou citlivější na vyšší solnost způsobenou sírany. V důsledku částečné inhibice denitrifikačního procesu se prodlužuje i celková doba denitrifikace (z cca 6 hodin na téměř 10 hodin), zatímco rychlost a doba odbourávání dusičnanů se téměř nemění (okolo 6,5 hodiny).

Závěr

Testy biologické denitrifikace ověřily možnost využití různých zdrojů uhlíku bez významného vlivu na rychlost a účinnost denitrifikace. Ve všech případech bylo bez obtíží dosaženo splnění limitů obsahu dusičnanů i dusitanů na výstupu ze zpracování OV z moření nerezových ocelí. Zatímco pro dlouhodobou udržitelnost procesu při využití ethanolu jako zdroje uhlíku je nutné dodávat další biogenní prvky (P, Mg, K, Fe) do každé vsádky, syrovátka obsahuje dostatek těchto živin, u substrátu Gasman 1 je třeba pouze vyrovnat manko fosforu a hořčíku.

Nejvýznamnějším faktorem ovlivňujícím rychlost denitrifikace je, kromě dostatečné výživy, teplota. Zvýšení teploty o 10 °C v rozmezí teplot 23 až 37 °C vede ke zrychlení procesu zhruba 1,7 krát.

Zvýšení vstupní koncentrace N-NO_3^- ve vsádce na 2800 mg/l nemělo při použití Gasman 1 vliv na rychlost denitrifikace, při použití syrovátky se rychlost mírně zvýšila.

Významným stresovým faktorem je koncentrace vápníku. Ačkoli je vápník biogenním prvkem, jeho koncentrace ve vsádce vyšší než 100 mg/l vedla ke zpomalení denitrifikace a 500 mg/l vápníku ve vsádce způsobilo nevratné změny v mikrobiální populaci, po návratu na nízké hodnoty koncentrace Ca nebyly dosaženy původní rychlosti denitrifikace. Naproti tomu koncentrace síranů ve vsádce do 1000 mg/l nezpůsobila výraznou inhibici mikroorganismů. Při koncentraci síranů vyšší než 1000 mg/l se snížila rychlost odbourávání dusitanů a docházelo k jejich akumulaci.

Poděkování

Publikace je výsledkem projektu č FR-TI3/092 řešeného s podporou MPO ČR a návazného projektu řešeného s podporou z institucionálních prostředků (Ministerstvo průmyslu a obchodu ČR).

Literatura

1. Schmidt B., Kozariszczuk M., Wiete J., Austermann P., Mirabile D., Maranon E., Ekengren O.: *Membrane-bioreactor system for treatment of nitrates in pickling process wastewater, European Commission (Final Report), EUR, EUR-22430, 1-197*
Editeur/Publisher: European Commission, Luxemburg (2006)

2. Foglar, L., Briški, F., Sipos, L., Vukovic, M.: High nitrate removal from synthetic wastewater with the mixed bacterial culture. *Bioresource Technology*, 96(8), 2005, 879 -888