

# ODSTRAŇOVÁNÍ ANORGANICKÝCH SLOUČENIN DUSÍKU PŘI ÚPRAVĚ PITNÉ VODY

**Prof. Ing. Václav Janda, CSc.**

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav technologie vody a prostředí,  
Technická 5, 166 28 Praha 6

## **Odstraňování amonných iontů**

Koncentrace amonných iontů v pitné vodě je limitována podle vyhlášky 252/2004 Sb. hodnotou  $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ . Samotné amonné ionty nejsou v tomto koncentračním oboru pro člověka příliš toxikologicky významné, jejich zvýšená koncentrace však může indikovat „nepravost“ při úpravě nebo rozvodu pitné vody. Existuje také nebezpečí biologické nitrifikace amonných iontů na dusitany během rozvodu pitné vody.

## **Technologické možnosti odstraňování amonných iontů z pitné vody**

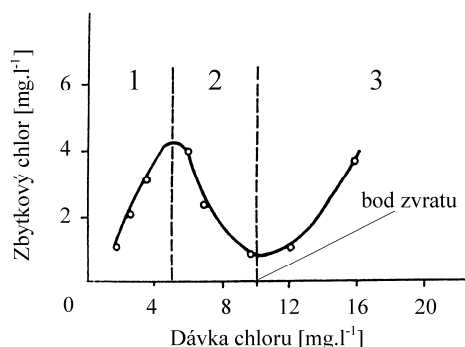
### **Fyzikálně – chemické metody odstraňování amonných iontů**

U této skupiny metod připadá v praxi v úvahu iontová výměna a chemická oxidace, popřípadě některé membránové procesy jako například reverzní osmóza.

U iontové výměny a membránových procesů je kromě jiných nevýhod nepříznivé především to, že z technologického hlediska je koncentrace amonných iontů ve vodě nízká ve srovnání s koncentrací ostatních kationtů. Jelikož selektivní katex pro amonné ionty neexistuje, je jeho sorpční kapacita vyčerpávána především jinými kationty než amonnými ionty, čímž dochází i k nepříznivým změnám v iontovém složení vody. Nevyřešeným problémem zůstává i likvidace regeneračních roztoků. U membránových procesů dochází zpravidla k úplnému odstranění iontově rozpuštěných látek z vody. Vzhledem k tomu, že koncentrace amonných iontů je vlastně zanedbatelná ve srovnání s přirozenou koncentrací ostatních iontů, je pak tento proces neselektivní a značně neefektivní. Z fyzikálně-chemických metod se jeví jako perspektivní snad jen sorpce amonných iontů na přírodních (v poslední době i syntetických) anorganických iontovýměnných materiálech na bázi zeolitů - klinoptylolitů. Výhodou těchto materiálů je to, že pro iontovou výměnu preferují jednovalentní kationty. Po určitých úpravách (např. tepelné) se může sorpční kapacita těchto hmot ještě zvýšit. Přesto je sorpční kapacita zeolitů pro amonné ionty na samé hranici ekonomické únosnosti jejich provozování. Zavedení těchto iontově výměnných hmot do praxe si vyžádá ještě další výzkum.

Z metod chemické oxidace lze použít především chloraci, při níž se amonné ionty oxidují na elementární dusík nebo oxid dusný. Z chlorační křivky (obr. 1) vody s obsahem amonných iontů vyplývá, že je nutné použít dávku chloru odpovídající minimálně bodu zlomu. Bod zlomu se nachází zpravidla na hmotnostní dávce chloru 8 až  $10\times$  vyšší, než je hmotnostní koncentrace amonných iontů. Pro oxidaci je tedy nutné použít poměrně vysokých dávek chloru; osmi až desetinásobek vahové koncentrace

amonných iontů. Ve vodě zůstává také i určitá zbytková koncentrace páchnoucího di- a trichloraminu, takže je nezbytná jejich následná sorpce z vody. Tato dechlorace se provádí filtrací vody přes granulované aktivní uhlí.



**Obr. 1. Chlorace do bodu zvratu.**

**Oblast 1 – tvorba chloraminů, oblast 2 – oxidační rozklad chloraminů, oblast 3 – nárůst koncentrace volného zbytkového aktivního chloru**

K nekvantitativnímu a mnohdy i nereprodukovatelnému odstraňování amonných iontů z pitné vody dochází i při odželezování a odmanganování vody. Amonné ionty mají schopnost se sorbovat na vyloučených vločkách hydroxidu železitého, ale především hydratovaného oxidu manganičitého.

### Biologické metody odstraňování amonných iontů

Jako perspektivní se dnes jeví biologické metody, kdy jsou amonné ionty oxidovány chemolitotrofními mikroorganismy za přítomnosti ve vodě rozpuštěného kyslíku přes meziprodukt dusitany na dusičnany. Počáteční a konečný stav vystihuje chemická rovnice



Vzhledem k tomu, že se jedná o biochemickou reakci (uvedená reakce čistě chemicky za nepřítomnosti nitrifikačních organismů neprobíhá !), je její stechiometrie poněkud zkreslena tím, že se část amoniakálního dusíku inkorporuje do nově vznikající biomasy nitrifikačních mikroorganismů a část kyslíku se spotřebuje i na jiné reakce, než na oxidaci amonných iontů. Biochemická reakce neprobíhá v jednom kroku, jak uvádí výše uvedená chemická rovnice. Za oxidaci amonných iontů na dusitany jsou zodpovědné především bakterie rodu *Nitrosomonas*, zatímco oxidaci dusitanů na dusičnany provádějí především bakterie rodu *Nitrobacter*. Nárůst koncentrace dusičnanů v upravené vodě vlivem biologické nitrifikace amonných iontů není většinou důležitý, protože koncentrace amonných iontů v surové vodě se pohybuje zpravidla maximálně v jednotkách mg.l<sup>-1</sup>.

Princip technologie odstranění amonných iontů z vody při její úpravě na vodu pitnou biologickými postupy tedy vždy sestává z provzdušnění vody, jehož účelem je nasycení vody kyslíkem, po němž následuje biologický reaktor. Ve vodárenství se biologický reaktor prakticky vždy realizuje jako biofilmový reaktor. Suspenzní kultivace se nepoužívá, protože by byly následně problémy se separací suspenzní biomasy z pitné vody.

Reaktory, které jsou v současnosti používány lze rozdělit do tří skupin:

1. Běžné filtry s vrstvou zrnitého filtračního materiálu, který slouží jednak jako nosič biofilmu nitrifikačních bakterií, jednak jako filtrační medium pro separaci hydroxidů

železa a manganu, které se srážejí, pokud jsou v surové podzemní vodě přítomny vedle amonných iontů i železnaté a manganaté ionty.

2. Úprava vody in-situ, při které k biochemické reakci dochází přímo ve zvodnělé vrstvě podzemní vody.

3. Provozdušňované filtry, kde je v jednom zařízení provedeno provzdušnění vody a biologická oxidace amonných iontů.

V podmínkách ČR jsou nejčastěji používány zařízení patřící do první skupiny. Velmi často je jako náplň filtrů používán písek preparovaný oxidy manganu, jehož primárním účelem je zdrsnění povrchu zrna. Drsný povrch zrna napomáhá pevnému ulpění mikrobiálního filmu nitrifikantů, takže není při praní náplně filtrů odstraněn. Tento systém se stal v ČR poměrně tradiční a je provozován již desítky let [1].

Obdobné technologie lze použít bez větších problémů i pro odstranění dusitanů z pitné vody.

### **Odstraňování dusičnanů z pitné vody**

V současné době platná vyhláška pro kvalitu pitné vody 252/2004 Sb. připouští nejvyšší koncentraci dusičnanů  $50 \text{ mg.l}^{-1}$  a dusitanů  $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$  s tím, že součet poměrů zjištěné koncentrace dusičnanů dělený 50 a dusitanů dělený 3 nesmí být větší než 1.

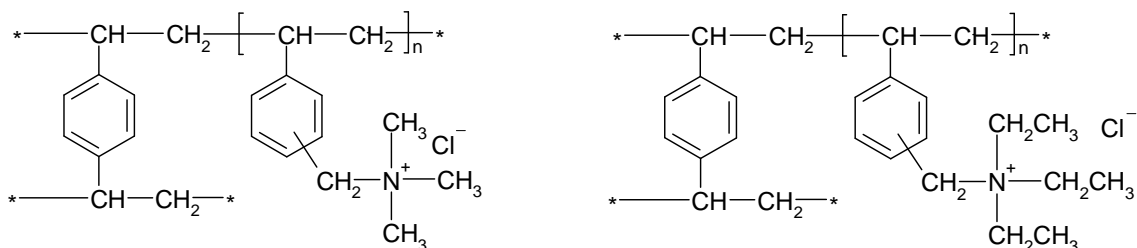
Zatímco koncentrace dusitanů ve vodách se nacházejí zpravidla pod hodnotou, kterou připouští norma (zvýšené koncentrace dusitanů se vyskytují pouze občasně v některých podzemních vodách), vyšší koncentrace dusičnanů jsou dnes hlavně u zdrojů podzemních vod běžné. V některých zdrojích podzemní vody byly nalezeny i koncentrace přes  $500 \text{ mg.l}^{-1}$ . Koncentrace okolo  $100 \text{ mg.l}^{-1}$  se v podzemních vodách v zemědělsky využívaných oblastech vyskytují běžně. Nárůst koncentrace dusičnanů v podzemních vodách v posledních desítkách let je přičítán především nadměrnému používání dusíkatých hnojiv v zemědělství.

Strategií v zásobování obyvatelstva pitnou vodou s nižší koncentrací dusičnanů je několik; v prvním přiblížení se metody dají rozdělit na vodárenské a nevodárenské. Vodárenskými metodami se rozumějí ty, kterými se snižuje koncentrace dusičnanů v celém objemu dopravované pitné vody ke spotřebiteli. Jednotka pro snižování koncentrace dusičnanů je součástí technologické linky úpravny vody. Nevodárenské technologie jsou pak ty, kde koncentrace dusičnanů je snižována jen v tom podílu dopravené pitné vody, která je využívána pouze pro pitné účely (zhruba 2 l na obyvatele a den). Mezi nevodárenské technologie patří např. douprava pitné vody pomocí ionexových aparátů přímo u spotřebitele, aparátů pracujících na principu reverzní osmózy, popřípadě další typy domácnostní doupravy, ale i stáčení a distribuce kvalitní stolní vody nebo dvojí rozvod vody; tedy oddělené rozvody kvalitní pitné a méně kvalitní užitkové vody.

### **Fyzikálně chemické metody odstraňování dusičnanů**

Do této skupiny metod patří například iontová výměna, reverzní osmóza, elektrodialýza nebo chemická redukce. O jejich nasazení se zpravidla neuvažuje ve vodárenském měřítku.

Iontová výměna dusičnanů na silně bazických anexech je jednou nejstarších metod používanou pro odstranění dusičnanů. V poměrně dávné minulosti bylo na závadu to, že standardní anex preferuje sírany před dusičnany a sírany vyčerpávají sorpční kapacitu anexu přednostně. Nové typy tzv. selektivních anexů tuto závadu odstraňují. Rozdíl ve struktuře standardního a selektivního anexu je uveden na obr. 2.



Obr. 2. A: Silně bazický anex typ I

B: Ionex selektivní na dusičnany

Afinita selektivního anexu k běžným aniontům roste v pořadí  $\text{HCO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^-$ .

V případě vodárenského použití ionexů vyvstává problém, co s regeneračními vyčerpanými roztoky (solanka s vysokou koncentrací dusičnanů). Ani odstranění dusičnanů z těchto roztoků elektrochemicky nebo biologicky [2] problém beze zbytku neřeší. Při nevodárenském použití ionexů v domácnostech při nevytvářejí regenerační roztoky vzhledem ke svému malému množství nebo při centralizované zpracování vyčerpaných ionexů vážný problém.

Z membránových procesů se pro odstranění dusičnanů používá nejčastěji reverzní osmóza. Reverzní osmóza je neselektivní proces, kterým se odstraňují rozpouštěné látky z vody. Vedle dusičnanů se tedy z vody odstraní i látky, které jsou v pitné vodě žádoucí. Tedy například i vápník a hořčík. Důležitost přítomnosti těchto iontů je i přes tvrzení některých výrobců a distributorů nezpochybnitelná [např. 3,4]. Demineralizovanou pitnou vodu nelze pro trvalé použití doporučit. Její remineralizace rozpouštěním vápence nebo dolomitu bez současného rozpouštění oxidu uhličitého nebývá úspěšná pro dosažení doporučených koncentrací podle vyhlášky 252/2004 Sb.

Chemická nebo elektrochemická redukce dusičnanů vede k nadměrné produkci amonných iontů do pitné vody. Například reakcí kovového železa s dusičnany v anoxickém prostředí jsou dusičnany prakticky kvantitativně redukovány na amonné ionty. Tyto procesy jsou tedy pro úpravu vlastností pitné vody nepoužitelné.

### Biologické metody odstraňování dusičnanů

Denitrifikace je definována jako redukce dusičnanů na dusitany nebo až na elementární dusík. V případě vodárenských technologií je samozřejmě nutné vést denitrifikační proces až ke konečnému produktu - elementárnímu dusíku, protože vlastní toxickou látkou pro organismus není dusičnanový, ale dusitanový iont, který vzniká v těle redukcí dusičnanů. Pokud by při denitrifikačním procesu vznikaly v upravované vodě vyšší koncentrace dusitanů, zaváděli bychom do pitné vody látku nebezpečnější, než byla původní odstraňovaná složka.

U všech technologických řešení lze najít tyto trendy a společné znaky:

1. Technologie pro odstraňování dusičnanů biologickou denitrifikací sestává ze dvou stupňů: v prvním stupni se odstraňují z vody dusičnany, voda se však zde kontaminuje bakteriemi. Cílem druhého stupně je z vody odstranit především toto bakteriální znečištění produkované do vody v prvním stupni. Dalším cílem je odstranit z vody možné meziprodukty denitrifikace, především dusitany.

2. Pro denitrifikaci zásadně není používána kultivace biomasy denitrifikačních bakterií v suspenzi. Úprava vody pomocí suspenzní kultury by měla za následek vysokou koncentraci denitrifikačních bakterií ve vodě a tím i její špatnou upravitelnost na požadovanou kvalitu ve druhém stupni denitrifikační linky. Používány jsou zásadně biofilmové reaktory, kde je biomasa denitrifikačních bakterií poměrně pevně přisedlá na vhodném nosiči, náplni bioreaktoru nebo filtru. V tomto případě není ve volném objemu vody přítomno tolik bakterií jako v případě suspenzní kultury.

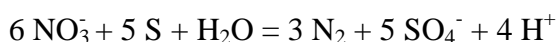
3. Při úpravě vody není možné pracovat ve sterilním prostředí. Proto tam, kde to je možné, se pracuje se směsí samovolně vykultivované biomasy (výjimkou jsou například vodíkové bakterie, které jsou druhově poměrně úzce specifikovány a biofilmové reaktory je nutné těmito bakteriemi zaočkovat). Samovolnou selekcí dochází k prosazení se těch druhů bakterií, kterým dané podmínky nejvíce vyhovují. Výsledkem je pak i vysoká denitrifikační rychlost. Pokusy s udržení vysoce účinné denitrifikační monokultury v poloprovozních reaktorech vedly vždy k rychlé kontaminaci monokultury a vytvoření lépe adaptovatelné polykultury. Polykultura je také odolnější proti změnám technologických veličin, tj. především teplotě vody a koncentraci dusičnanů ve vodě.

### **Chemolitotrofní denitrifikace**

Chemolitotrofní mikroorganismy jsou charakteristické tím, že ke svému růstu a množení nevyžadují zdroj organického uhlíku. Jako zdroj uhlíku pro výstavbu nové biomasy využívají hydrogenuhličitany, které jsou běžnou složkou přírodních vod. energii získávají oxidací některých anorganických látek. Výhodou využití chemolitotrofních mikroorganismů pro denitrifikaci pitné vody je především nižší produkce biomasy, nevýhodou naopak to, že ve srovnání s organotrofními denitrifikačními mikroorganismy vykazují nižší denitrifikační rychlost. Ve vodárenské praxi jsou známy dvě vodárny založené na chemolitotrofní denitrifikaci: na jedné z nich jsou využívány sírné bakterie, na druhé vodíkové.

### **Denitrifikace na síře**

Demonstrační úpravna vody využívající tento biochemický proces byla vybudována v Holandsku [5]. K denitrifikaci dochází ve filtračním loži, které je tvořeno směsí síry a vápence. Síra se oxiduje na sírany; dusičnany se redukují přes dusitany na elementární dusík. Sumárně probíhá reakce:



Při biochemické reakci je spotřeba síry poněkud vyšší, než odpovídá stechiometrii chemické reakce. Za denitrifikaci je odpovědná především bakterie *Thiobacillus denitrificans*.

Vodíkové ionty uvolňované reakcí jsou prakticky okamžitě neutralizovány vápencem, přítomným ve filtračním loži, za vzniku rozpustných hydrogenuhličitanů. Tím se nejen udržuje příznivá hodnota pH vody, ale uvolňuje se do roztoku i potřebný anorganický uhlík pro denitrifikační bakterie.

Při denitrifikaci filtrací vody přes směs síry a vápence lze použít mimovrstvové filtrační rychlosti pouze 0,1 až 0,2 m.h<sup>-1</sup>; jinak řečeno, z jednoho m<sup>2</sup> čtverečního filtrační plochy lze získat za hodinu 100 až 200 l vody. Při vyšších filtračních rychlostech se ve vodě na odtoku z filtru již nacházejí vyšší koncentrace dusitanů, meziprojektu redukce na plynný dusík. Pro samotný proces jsou na závalu i bubliny dusíku, které se při denitrifikaci tvoří ve filtračním loži. Při tak malých filtračních rychlostech nejsou bubliny dusíku z filtračního lože vytlačovány a zůstávají uvnitř vrstvy zrnitého materiálu. Tím se však zkracuje skutečná doba zdržení vody v loži, což opět vede ke snížení denitrifikačního efektu a nadměrné produkci dusitanů do upravené vody. Poslední nevýhodou výše uvedeného procesu je to, že místo odstraněných dusičnanů jsou do pitné vody produkovány sírany. Tvorba síranů je vlivem probíhajících biochemických pochodů mírně nadstechiometrická než uvádí reakce. Vzhledem k tomu, že koncentrace síranů v pitné vodě je limitována hodnotou 250 mg.l<sup>-1</sup>, a z 1 mg dusičnanů vznikají zhruba 2 mg síranů, byl by tento proces přijatelný pouze pro podzemní vody s nízkou koncentrací síranů.

Celkové technologické schéma demonstrační úpravny vody v Holandsku je toto: jímání podzemní vody - odplynění vody biologická denitrifikace na směsi síra + vápenec - provzdušnění - umělá půdní infiltrace - hygienické zabezpečení. Účelem odplynění vody je vytvořit podmínky pro to, aby se co nejvíce plynného dusíku vznikajícího při denitrifikaci rozpustilo ve vodě a tím se omezila tvorba bublin ve filtračním loži. Při umělé půdní infiltraci, kdy je voda zasakována do horninového prostředí a po filtraci jímána systémem sběrných zářezů, se docílí lepší mikrobiologické kvality vody i kvality vody z hlediska celkového obsahu organických látek.

### **Denitrifikace pomocí vodíkových bakterií**

Provozní zařízení využívající tohoto biologického postupu bylo uvedeno do provozu v Monchengladbachu (SRN) [6]. Plynný vodík dodávaný do bioreaktoru se oxiduje na vodu.



Výhodou tohoto procesu je to, že při denitrifikaci kromě dusitanů nevznikají žádné další vedlejší produkty denitrifikačních reakcí. Jedná se o "nejčistší" způsob biologické denitrifikace. Nevýhodou procesu je ovšem to, že rozpustnost vodíku ve vodě je poměrně nízká. Protože v denitrifikačních náplňových kolonách není možné vodík do vody kontinuálně doplňovat, nabízejí se k řešení dvě možnosti. Buď denitrifikaci provádět několikasťupňově s tím, že po každém denitrifikačním stupni následuje nasycení vody vodíkem, nebo zvýšit rozpustnost vodíku ve vodě tím, že budeme pracovat za zvýšeného tlaku. Na výše uvedené vodárně byla použita druhá možnost; pracovní tlak v celém systému je 0,6 MPa.

Schema celé úpravny vody je toto: jímání podzemní vody sycení vody vodíkem za zvýšeného tlaku - biologická denitrifikace v kolonách s plastovou náplní - provzdušnění

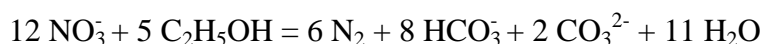
- dávkování koagulačního činidla - filtrace - hygienické zabezpečení. Účelem provzdušnění je vodu obohatit kyslíkem a současně z ní odstranit zbytkový rozpuštěný vodík. Nelze připustit, aby voda s obsahem vodíku přišla do vodovodní sítě. Při uvolňování vodíku do plynné fáze v síti, především ve vodojemech, by se mohla vytvořit v uzavřených prostorách výbušná směs. Účelem dávkování koagulačního činidla a filtrace je z vody odstranit hlavní podíl denitrifikačních bakterií, které se do ní uvolňují z nárostové kultury v denitrifikačních kolonách. Voda je pak hygienicky zabezpečena chlorací.

Hlavní nevýhoda celého procesu spočívá v tom, že vyžaduje práci s vodíkem za zvýšeného tlaku. Veškeré aparáty jsou zhotoveny z nerez oceli a na první pohled úpravna vody spíše připomíná vysoce náročný chemický provoz než vodárnu. Úpravna vody v tomto provedení je spíše hudbou budoucnosti, a to nejenom u nás. Provozovateli vodáren bude tato technologie těžko akceptována, protože na ní prostě nejsou zvyklí.

### **Organotrofní denitrifikace**

Organotrofní denitrifikační mikroorganismy vyžadují pro svůj růst a množení přísun organického uhlíku. Dodaný organický uhlík se přes řadu dalších uhlíkatých meziproduktů oxiduje až na oxid uhličitý a vodu. Organické meziprodukty se však mohou do upravované vody uvolňovat a tím zhoršovat její kvalitu (při běžných analýzách zvyšovat CHSK nebo TOC).

Jako zdroj organického uhlíku lze použít jakýkoli snadno biologicky rozložitelný organický substrát, např. cukry, kyselinu octovou (resp. octany), methanol nebo ethanol. V posledních letech je však z technologických a toxikologických důvodů používán ethanol.



Vzhledem k tomu, že k redukci dochází biochemicky, je nutné počítat s vyšší spotřebou organického substrátu než odpovídá stechiometrii čisté chemické reakce. Nadbytek organického substrátu se spotřebuje na tvorbu nové biomasy. Podle technologického uspořádání procesu, které ovlivňuje stáří biomasy v reaktoru, může být spotřeba substrátu až dvojnásobná, než jak je uvedeno v rovnici. Současně s organickým substrátem musí být do vody podrobené biologické denitrifikaci dávkován i zdroj fosforu. Organotrofní denitrifikace je ve srovnání s chemolitotrofní denitrifikací proces daleko rychlejší a nedostatek fosforu by mohl být limitujícím faktorem pro růst a množení denitrifikačních heterotrofních bakterií. Fosfor se zpravidla dávkuje ve formě kyseliny fosforečné nebo fosforečnanu sodného v takovém množství, aby výsledná koncentrace fosforu na vstup do bioreaktoru byla v jednotkách  $\text{mg.l}^{-1}$ .

Voda po denitrifikaci pomocí organotrofních mikroorganismů obsahuje vysokou koncentraci těchto mikroorganismů. Proto je nutná ještě její další úprava, která se zpravidla sestává z provzdušnění (odstranění pachotvorných látek), koagulace a separace suspenze (odstranění největšího podílu nitrifikačních mikroorganismů a organických látek) a desinfekce.

## Denitrifikace v náplňových kolonách

Kolony plněné různými druhy zrnitého nosiče biomasy byly používány již na samém počátku pokusů s biologickou denitrifikací pitné vody. Po určité euforii s možností využití fluidní vrstvy (viz dále), kdy se pro praktické použití kolony s fixní náplní téměř zavrhlly, dochází dnes k renesanci myšlenky náplňových kolon. Vzniká nový extrém: v praktickém využití tyto kolony dnes naprosto převažují. Důvodem je relativní jednoduchost technologického uspořádání procesu ve srovnání s denitrifikací ve fluidní vrstvě i snadnější obsluhou a kontrolou fixního lože. Náplňové kolony se svým uspořádáním příliš neliší od klasických vodárenských pískových rychlofiltrů, dokonce i co se týče návrhových parametrů (filtrační rychlosti, délky pracovního cyklu mezi jednotlivými praními filtru, způsobem praní náplně, intenzitou pracích medií atd.), takže tato technologie je přijatelná i pro mnohdy konzervativní a na "svě" technologie zvyklé provozovatele.

Jako nosič biomasy (náplň reaktoru) bylo zkoušeno velké množství materiálů; písek, náplně z různě tvarovaných výlisků z plastických hmot, pěněný kuličkový polystyrén, různé keramické náplně atd. Obecně jsou na materiál filtračního lože tyto požadavky:

1. Musí být mechanicky pevný proti otěru, aby při praní nedocházelo při vzájemném tření zrn o sebe k jejich abrazi.
2. Je vhodné, aby povrch zrna byl drsný. Na drsném povrchu biofilm denitrifikačních bakterií pevně ulpí a při praní náplně se vypere pouze biomasa ve volném prostoru mezi zrny. Bezprostředně po ukončení praní a zahájení dalšího pracovního cyklu pak neztrácí filtr svou denitrifikační schopnost. Pokud by povrch zrna filtračního materiálu byl naprosto hladký, mohlo by dojít k dokonalému vyprání náplně, včetně biofilmu na povrchu zrna, což by bylo samozřejmě nežádoucí. Filtr by se pak musel po každém vyprání zapracovat, což by bylo nepříjemné - pracovní fáze mezi praními trvá 1 až 2 dny; zapracování filtru několik dnů.
3. Zrnitost náplně je vhodná v rozmezí 3 až 5 mm. Tato velikost je vhodným kompromisem mezi potřebným specifickým povrchem náplně (čím větší specifický povrch obrostlý biofilmem denitrifikačních bakterií, tím větší specifická denitrifikační rychlost náplně) a mezerovitostí potřebnou pro nárůst biomasy, která vzniká během pracovní denitrifikační fáze. Pokud by mezerovitost náplně byla příliš nízká, mohla by náplň srůst během pracovní fáze do shluků, které by se již při praní nerozrušily a postupně by mohlo dojít k úplnému ucpání filtrační náplně. Z tohoto hlediska je vhodná tedy náplň s vyšší mezerovitostí. Tomu ovšem vyhovuje větší zrno filtračního materiálu, což je v rozporu s prvním požadavkem. Zrnitost uvedená na počátku tohoto odstavce je právě tím vhodným kompromisem.
4. Filtrační materiál musí být samozřejmě naprosto inertní. Nesmí do vody uvolňovat žádné látky a nesmí působit toxicky ani na denitrifikační bakterie.

Zařízení pro denitrifikaci pitné vody s použitím fixního lože je prakticky totožné s konstrukcí běžného tlakového vodárenského filtru. Tlaková nádoba je opatřena mezidnem s filtračními hlavicemi a na mezidnu spočívá vrstva filtračního materiálu. Voda, do které je před vstupem na vrstvu zrnitého materiálu dávkován ethanol a fosfáty, proudí náplní shora dolů (dříve se sice doporučoval směr proudění náplní odspodu nahoru, aby se napomohlo vytlačení bublin dusíku, který se uvolňuje při denitrifikaci a u kterého byly obavy, že při proudění shora dolů bude zůstávat v náplni a tvořit mrtvý prostor. Tyto obavy se však nepotvrdily. Z mnoha důvodů je technologicky výhodnější směr filtrace shora dolů.). Výška vrstvy filtrační náplně je 1,2 až 1,8 m. Podle



koncentrace dusičnanů v podzemní vodě lze použít mimovrstvové filtrační rychlosti od 2 do 8 m.h<sup>-1</sup>, což jsou rychlosti srovnatelné s rychlostmi používanými ve vodárenství u běžných filtrů pro separaci suspenzí. Během pracovní fáze se ve filtrační náplni tvoří množением denitrifikačních bakterií nová biomasa a tím roste tlaková ztráta v náplni. Při dosažení tlakových ztrát v náplni 20 - 30 kPa se filtr vypere ve vodárenství běžným způsobem, tedy postupně vzduchem, společně vzduchem a vodou a samotnou vodou. Celé praní trvá dohromady zhruba 20 minut, zatímco pracovní denitrifikační fáze minimálně 24 hodin.

### **Denitrifikace ve fluidních reaktorech**

Myšlenka využití fluidní vrstvy pro heterotrofní denitrifikaci pitné vody vznikla a byla i částečně realizována již počátkem osmdesátých let [7]. Přednosti fluidní vrstvy lze spatřovat především v daleko intenzivnější výměně hmoty, než u všech ostatních uspořádání heterotrofní denitrifikace. Především difusní pochody jsou ve fluidní vrstvě omezeny na minimum. Výsledkem je to, že zde lze použít téměř o řád vyšší rychlosti proudění, než např. u kolon s fixním ložem. Tím se samozřejmě zkracují i potřebné doby zdržení a zmenšuje velikost denitrifikačních reaktorů. Jako fluidizovaný nosič pro biomasu denitrifikačních bakterií byl používán písek o velikosti zrna několik desetin mm.

Proč se denitrifikace pitné vody ve fluidním reaktoru nerozšířila v provozním měřítku? Důvodem byly především technologické potíže vznikající při rychlém nárůstu biomasy ve fluidním reaktoru. Je-li poměr mezi úbytkem dusičnanů a přírůstkem biomasy v jednotkovém objemu reaktoru při všech technologických způsobech heterotrofní denitrifikace zhruba konstantní, pak je absolutní rychlost přírůstu biomasy ve fluidním reaktoru vzhledem k rychlosti procesu nejvyšší. Tím ovšem dochází k poměrně rychlé změně efektivního průměru zrna fluidní vrstvy vlivem narůstající biomasy a pokud by se zrna náplně neregenerovala na původní velikost, došlo by ke změně v návrhových parametrech fluidní vrstvy. V krajním případě by velikost zrn mohla narůst do rozměrů takových, že by při dané rychlosti proudění nebylo již dosaženo prahu fluidace. Součástí denitrifikace ve fluidní vrstvě tedy musí být i efektivní regenerace písku spojená s jeho odtahem z fluidní vrstvy. Zařízení pro regeneraci písku nejsou jednoduchá, protože nárost bakterií na zrnech ve fluidní vrstvě může ulpívat poměrně pevně. Nárost je doslova "odsekáván" rychloběžnými otáčivými segmenty nebo v zařízeních s noži podobných mixéru. Očištěný písek je pak recirkulován do fluidní vrstvy. Dalším problémem může být rošt fluidní vrstvy. V místě roštu je nejvyšší koncentrace dusičnanů a nadávkovaného organického substrátu, což vede i k intenzivní produkci biomasy. Může se stát, že část roštu se vlivem vzniklé biomasy stane neprůchodnou, kapalina pak již není rozdělena do fluidní vrstvy rovnoměrně a dojde ke vzniku zkratového proudu. Při špatné funkci roštu nebo regenerace písku může dojít ke srůstu zrn fluidní vrstvy biomasou do shluků, které se již k regeneraci ani odtáhnout nedají.

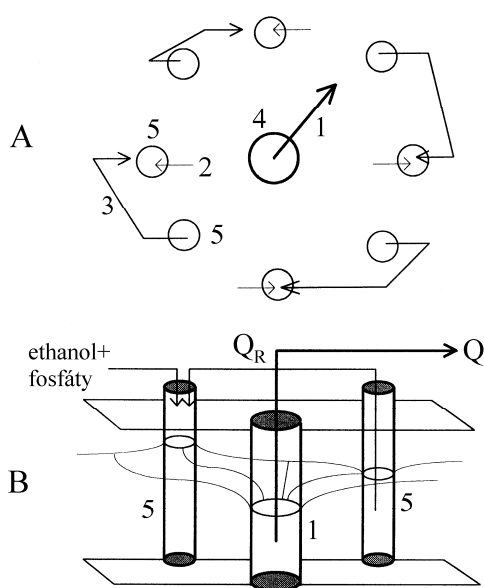
### **In-situ denitrifikace pitné vody**

Heterotrofní in-situ denitrifikace podzemní vody je způsob, kdy ke snižování koncentrace dusičnanů dochází přímo ve zvodnělé vrstvě podzemní vody [8]. Vychází se z poznatku, že tomu, aby přímo ve zvodnělé vrstvě začala probíhat biologická denitrifikace, brání pouze nedostatek organického substrátu v podzemní vodě. Do zvodnělé vrstvy je tedy vhodným způsobem dávkován organický substrát a fosfáty. Po

samovolném vykultivování potřebného množství denitrifikačních bakterií v horninovém podloží se ze zvodnělé vrstvy jímá voda se sníženou koncentrací dusičnanů.

U tohoto způsobu biologické denitrifikace pitné vody je kritickým bodem způsob rozptýlení a homogenizace substrátu v celém objemu upravované podzemní vody. Špatná homogenizace substrátu v podzemní vodě vede k tomu, že se v podzemní vodě vyskytují oblasti, kde je organický substrát předávkován a po redukci dusičnanů přítomných v podzemní vodě je nadbytečný substrát v daném místě využit desulfatačními bakteriemi pro redukci síranů. Redukce síranů je již anaerobní proces, který probíhá při záporném redox potenciálu. Konečným produktem redukce síranů je zapáchající sulfan. Tento produkt je samozřejmě při úpravě pitné vody nepřijatelný.

Rozptýlení a homogenizace substrátu v upravovaném objemu podzemní vody se dnes řeší pomocí hydraulických jevů, ke kterým dochází při čerpání vody ze zvodnělé vrstvy, například podle obrázku: hlavní jímací vrt, z něhož se čerpá voda se sníženou koncentrací dusičnanů, je obklopen kruhem vrtů, které slouží k dávkování substrátu a jeho homogenizaci. Při čerpání upravené vody z hlavního jímacího vrtu dojde ke snížení hladiny v tomto vrtu a vytvoření depresního kužele v jeho okolí. V dosahu depresního kužele hlavního vrtu jsou umístěny satelitní vrty. Satelitní vrty jsou spojeny do párů (v našem případě 4 páry) přečerpávacími potrubími. Čtyři vrty vybavené čerpadly slouží pro čerpání vody ze zvodnělé vrstvy. Z těchto vrtů je voda čerpána do sousedních zasakovacích vrtů, přičemž je do ní současně dávkován ethanol a fosfáty. V okolí čerpacího vrtu se opět vytváří depresní kužel a v okolí zasakovacího vrtu obrácený depresní kužel. Množství čerpané vody mezi satelitními vrty je nižší než množství vody produkované v centrálním jímacím vrtu. Převládající směr proudění je tedy směrem do centra celého systému, k centrálnímu jímacímu vrtu. Na „svahu“ hlavního depresního kužele se ovšem superponují depresní kužele satelitních vrtů, na jejichž spojnici je substrát rozptylován ve směru kolmém na směr hlavního proudění k hlavnímu jímacímu vrtu. "Záclona" substrátu je tedy unášena ve směru svahu hlavního depresního kužele a substrát je homogenizován v podstatě v celém objemu jímané vody (průnik vody nenadávkoované substrátem nelze u in-situ systémů vyloučit nikdy). Během transportu podzemní vody od satelitních k jímacímu vrtu dochází k její denitrifikaci.



**Obr. 3. Systém zasakování substrátu při in-situ biologické denitrifikaci podzemní vody**

**A:** celkový pohled z půdorysu: 1-čerpání vody po denitrifikaci, 2-místa dávkování ethanolu a fosforečnanů, 3-čerpání vody mezi dvěma sousedními satelitními vrty, 4-centrální jímací vrt pro upravenou vodu, 5-satelitní vrty.

**B:** pohled z bokorysu na centrální vrt a jednu dvojici satelitních vrtů. Na obrázku je naznačen i průběh hladiny podzemní vody (depresních kuželů) v okolí vrtů (Q<sub>R</sub>-voda čerpaná mezi dvěma satelitními vrty, Q-upravená voda čerpaná z centrálního vrtu).

Parametry in-situ denitrifikační jednotky na jedné lokalitě v ČR byly tyto: výkon 6 až 10 l.s<sup>-1</sup>, hloubka vrtů 20 až 24 m, organický substrát ethanol, zdroj fosforu kyselina fosforečná, koncentrace dusičnanů v surové vodě 140 až 160 mg.l<sup>-1</sup>, koncentrace dusičnanů v upravené vodě 40 až 45 mg.l<sup>-1</sup>. Voda po denitrifikaci byla upravována provzdušněním, filtrací přes aktivní uhlí a chlorací.

## **Závěr**

Anorganické dusíkaté látky lze z pitné vody odstraňovat vodárenskými a nevodárenskými postupy. Zatímco amonné ionty lze vodárensky odstraňovat chemicky i biologicky s vysokým účinkem a ekonomicky příznivě, odstraňování dusičnanů je vodárenskými technologiemi složité a nákladné. Odstraňovat dusičnany z celkového objemu vyráběné pitné vody (podle velikosti oblasti a struktury průmyslu nebo zemědělství v řádu několika set litrů na obyvatele a den) při jejím maximálním využití jakožto skutečně vody pitné do 2 l/(obyvatele×den) je ekonomicky neúnosné. Pro individuální zdroje pak přicházejí pro odstranění dusičnanů v úvahu nevodárenské postupy, především ty, které využívají ionexové technologie založené na „selektivních“ anexech. Neselektivní membránové postupy, jako například reverzní osmózu, by autor tohoto příspěvku pro použití v domácnostech nedoporučoval. Přiměřenou náhradou jsou i balené vody vhodného složení.

## **Poděkování**

Tento příspěvek byl zpracován s podporou projektu MSM 6046137308.

## **Literatura**

- [1] Janda V., Rudovský J.: Water Sci. Res. Technol. - Aqua 43,3,120(1994).
- [2] Strnadová N., Janda V., Matějka Z., Říhová E.: Odstraňování dusičnanů z pitné vody kombinovanou metodou iontové výměny a biologické denitrifikace. Vod. hosp. B41,209(1991).
- [3] [http://www.szu.cz/chzp/voda/pdf/zprava\\_baltimore.pdf](http://www.szu.cz/chzp/voda/pdf/zprava_baltimore.pdf)
- [4] [http://www.szu.cz/chzp/voda/pdf/kozisek\\_baltimore.pdf](http://www.szu.cz/chzp/voda/pdf/kozisek_baltimore.pdf)
- [5] Kruithof J.C., Schippers J.C., Mulder F.G., van Lieshout J.W.: Aqua 1987 (5), 174.
- [6] Gros H., Schnoor G., Rutten G.: Water Supply 4, 11 (1986).
- [7] Gauntlett R., Zabel T.F.: Sborník z mezinárodní vodohospodářské konference Moderní metody úpravy vody, str. 90, Příbram 1982.
- [8] Rudovský J., Riegel M., Janda V., Wanner J., Grau P., Drápala M.: A.O. 243952.

