TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program:N 2612 – Elektrotechnika a informatikaStudijní obor:3901T025 – Přírodovědné inženýrství

Určení technologických parametrů fluidního bioreaktoru s využitím "nanobambulí" jako nosiče biomasy

Determination of technological parameters of the fluid bioreactor for utilization of "nanoBalls" as carriers of biomass

Diplomová práce

Autor: Vedoucí práce: Konzultant: Miloš Rejman Doc. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc. Prof. RNDr. Oldřich Jirsák, CSc.

V Liberci 10. 1. 2009

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že souhlasím s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum: 14.1.2009

Podpis

Abstrakt

Práce se zabývá problematikou čistění průmyslových odpadních vod se zaměřením na biologické čistírenské procesy s nosiči biomasy, které využívají imobilizované organotrofní organismy tvořící přirozený biofilm ve fluidním bioreaktoru. Kombinuje výhody biologického čištění s vlastnostmi nanovláken. Byl navrhnut vhodný laboratorní model pro určení fyzikálněchemických parametrů systému na čištění vod s využitím "nanobambulí" s fixovanou populací degraderu na povrchu nanovláken – nosiči biomasy. "Nanobambule" jsou vyrobeny z nosného polypropylenového vlákna a mají na svém povrchu elektrostaticky nanesenu vrstvu polyuretanových nanovláken. Záměrem je stanovit technologické parametry procesu pro reálné průmyslové odpadní vody. Cílem bylo stanovit parametry související s hydraulickými parametry nádrže a režimu, dodáváním a spotřebou kyslíku na základě respirační rychlosti. V rámci diplomové práce byly stanoveny takové technologické parametry, které budou použity v navazujících pracích zabývajících se čistě problematikou biologickou, kdy bude přímo na nanovlákennou strukturu imobilizována biocenóza selektivního degraderu.

Klíčová slova

Fluidní bioreaktor, směšovací systém, rhodococcus erythropolis, biofilm, nosič biomasy, kyanidy a anilin

Abstract

The diploma thesis deals with questions of the industrial effluent treatment focused on the biological waste treatment processes with carriers of biomass. These processes exploit immobilized organotrophy organisms forming natural biofilm inside of the fluid bioreactor. It combines the advantages of biological purification with the qualities of nanofibres. A suitable laboratory model for the determination of the physical-chemical characteristics of water treatment using "nanoballs" with fixed population of degrader on the surface of nanofibres – biomass carrier, was devised. The "nanoball" is made out of a carrier polypropylene fibre and there is a layer of polyurethane fibres on its surface layed on by an electrospinning method. The intension is to determine technological parameters of the real industrial effluent treatment process. The aim was to appoint the parameters related to the hydraulic characteristics and the hydraulic regime of the reservoir by using oxygen supplies and consumption based on respiratory rate. Within this diploma theses, technological parameters that will be used in consequential works entirely engaged on biological questions concerning the use of biocenosis of a selective degrader straightly immobilized upon the structure of nanofibers, were determined.

Key words

Fluid bioreactor, mixing system, rhodococcus erythropolis, biofilm, biomass carrier, cyanides and aniline

Obsah

1. Úvod	7
2. Teoretická část	9
2.1 Biologické čištění	9
2.1.1 Aerobní procesy	
2.1.2 Výhody aerobních procesů	
3. Biofilmové reaktory	
3.1 Nosiče biofilmu	
3.1.1 Nosiče biofilmu Anox Kaldnes MBBR™ K3	
3.1.2 Nanovlákenná vrstva	
3.1.2.1 Elektrospinning s kapilárou	
3.1.2.2 Elektrospinning s válcovou elektrodou	
3.1.3 Imobilizace mikroorganismů na povrchu nanovláken	
3.1.4 Nanovlákenné nosiče biomasy	
4. Technologické parametry	
4.1 Hydraulická charakteristika	
4.1.1 Uzavřený systém	
4.1.2 C - křivka	
4.1.3 E a I - křivky	
4.1.4 Stanovení disperzního čísla	
4.1.5 Kombinovaný systém	
4.1.6 Neúčinné oblasti objemu	
4.2 Oxygenační kapacita	
4.2.1 Úvod	
4.2.2 Kinetika absorbce kyslíku	
4.2.3 Oxygenační kapacita (OC)	
4.2.4 Vliv tlaku	
4.2.5 Intenzita aerace	
4.2.6 Faktory ovlivňující (OC)	
4.3 Oxické mikroorganismy	
4.4 Respirační rychlost	
4.4.1 Teorie	
4.4.2 Objemová respirační rychlost r _v	
4.4.2 Specifická respirační rychlost r _x	
4.4.3 Růst biomasy a kinetika odstraňování substrátu	
5. Experimentální část	
5.1 Reálné odpadní vody	
5.2 Modelový příklad OV z Lučebních závodů Draslovka a.s	
5.2.1 Rhodococcus erythropolis	
5.3 Oxygenační kapacita	
5.3.1 Stanovení oxygenační kapacity v čísté vodě	
5.3.2 Intenzita využiti kyslíku	
5.3.3 Stupeň plnění systému nosiči biocenózy degraderu	
5.3.4 Porovnání technologií nosičů	
5.3.5 Simulace realine průmyslové vody	
5.3.6 Zhodnocení výsledků	
5.4 Kespirační rychlost	

5.4.1 Postup měření	. 52
5.4.2 Kinetické testy	. 55
5.4.3 Kinetické testy s biomasou a nosiči	. 61
5.4.4 Zhodnocení výsledků	. 65
5.5 Hydraulická charakteristika	. 66
5.5.1 Postupy měření	. 66
5.5.2 Fotometrie	. 66
5.5.3 Metoda vzruchu a odezvy	. 66
5.5.4 Vyhodnocení naměřených dat	. 70
5.5.5 Neúčinné oblasti	. 72
5.5.6 Zhodnocení výsledků	. 72
6. Diskuze výsledků	. 73
7. Závěr	. 76
Literatura a zdroje	. 78
Seznam obrázků	. 81
Seznam tabulek	. 82

1. Úvod

V přírodě ani v technické praxi neexistuje jediný samotný univerzální proces, který by odstranil všechny formy znečištění. Aby výsledkem takových procesů byla čistá voda, podle platných vodohospodářských předpisů, je zapotřebí kombinace několika zcela rozdílných procesů. Sled operací pro různé procesy nazýváme technologickou linkou. Tato diplomová práce je zaměřena na problematiku procesu biologického čištění v bioreaktoru s nosičem biomasy ve fluidním loži. Jedná se o zajímavou alternativu ke konvenčním způsobům čištění. Kombinace biologického čištění s výhodnými vlastnostmi nanovláken se jeví jako vhodná oblast pro zkoumání a testování na nové využití nanomateriálů v sanačních a čistírenských technologiích.

Na Technické univerzitě v Liberci se podařilo vyvinout nový materiál s průměry vláken v řádu nanometrů metodou elektrozvlákňování polymerních roztoků. Takto vytvořená submikronová vlákna mají výhodné vlastnosti, jakými jsou dobrá přístupnost pro kyslík, průsvitnost a především velký chráněný měrný povrch, čímž se navyšuje aktivní chráněná plocha materiálu. V souvislosti s tímto objevem byl zahájen vývoj nového typu nosiče-"nanobambulí". V našem případě je materiál uspořádaný do optimálně sférického tvaru.

Nanovlákenná vrstva tzv. "bambulí" byla vyrobena na principu nové technologie, kterou si Technická univerzita v Liberci nechala patentovat. První funkční elektrozvlákňující zařízení s válcovou elektrodou, nazvané *Nanospider*, bylo představeno veřejnosti začátkem listopadu 2004 (obr. 1) **[19,20]**.



Obr. 1: Elektrozvlákňující stroj vyvinutý podle technologie TUL a detail procesu elektrospinningu (převzato z [43])

Zejména úvodní fáze kolonizace povrchu nosiče vychází z dřívějších poznatků **[6,21,22,23]** o možnostech množení a imobilizace lidských buněk na těchto vrstvách. Možnost pěstování a imobilizování mikroorganismů schopných rozkládat vybrané organické látky by mohla být využitelná v technologii čištění vod. Takový nanomateriál by potom mohl být využit jako nosič biomasy.

Naskýtá se otázka, zda by se takové nanotextilie mohly použít v technologii vody při čištění komunálních a zejména průmyslových odpadních vod. Předchozí poznatky poukazují na takovou možnost jako reálnou. Ovšem s nutností provést řadu experimentů a stanovit technologické parametry specifického systému, protože se jedná o prvotní informace o použití nanotechnologií v této oblasti. Navíc v technologii vody je vždy nutné provést řadu inženýrských výpočtů, aby se biologické procesy dařilo udržovat funkční a dostatečně efektivní.

Takto získané parametry jsou nutnou podmínkou zajištění dobré funkce bioreaktoru. S ohledem na závislost parametrů na vstupech a výstupech jednotlivých nádrží a jejich vzájemnému ovlivňování je tedy dobré fungování jedné části systému podmínkou dobré funkce druhé části systému a tedy funkce celého systému ČOV. Na jejich stanovení navazuje biologická část v níž by se hodnotila použitelnost při čištění konkrétního znečištění odpadních vod, neboť se mohou podle typu odpadní vody velmi lišit potřebné technologické postupy a parametry **[7,8]**. Čistě biologická část problematiky je však mimo rozsah diplomové práce a navazují na ni další práce.

Předpokládá se, že biologické čištění odpadních vod OV s nosiči biomasy je velice vhodnou variantou, jak odstraňovat specifické znečištění. Snahou této práce je navrhnout a provést série experimentů, pro získání dostatečného množství relevantních dat pro stanovení technologických parametrů aeračního systému, které se ovšem přímo nevztahují k žádnému konkrétnímu zařízení ČOV. Plyne to ze skutečnosti velké rozmanitosti technologických parametrů a postupů v závislosti na kombinaci množství a typu znečištění. Zde jsou prezentovány výsledky, které jsou použitelné pro výpočty na konkrétní zařízení ČOV. Práce je tedy základem pro navazující biologickou část, jež se bude zabývat určením aktivity konkrétních bakterií na odbourávání daného typu znečištění.

Systém pracuje na principu ideálně míchaného reaktoru kombinovanému s "bambulemi" s nanovlákny, které budou v pozdějších fázích experimentů nosiči biomasy. Konkrétně se práce zabývá hodnocením účinnosti aerace vyjádřené oxygenační kapacitou, respirační rychlostí vyjadřující spotřebu kyslíku (potřebná aerace z biologického hlediska), hydraulickými charakteristikami nádrže (potřebná aerace z hlediska hydraulických kritérií; případně určení poměru neúčinných oblastí), distribucí a chováním nanobambulí v důsledku aerace a paralelním testováním jejich vlastností s již komerčně dostupnými plastovými nosiči biofilmu (viz. Obr. 2) norské firmy Anox Kaldnes. Tyto nosiče se již používají v provozu v bioreaktorech.



Obr. 2: Plastový nosič s nárůstem biofilmu (převzato z [25])

Dále se sledovala vhodnost typu nosného materiálu nanovláken, který tvoří nanobambule, a to jak z hlediska hydraulických parametrů, tak i z hlediska přilnavosti (jestli nedochází ke ztrátě těchto nanovláken z nosného materiálu v důsledku jeho pohybu ve fluidním loži).

Náměty a teoretické základy pro experimenty jsou čerpány z dostupných informací a zdrojů týkajících se čistírenských zařízení a technologií čištění odpadní vody **[1,2,3]**. Záměrem diplomové práce bylo získání souboru informací o takovémto směšovacím systému, které umožní stanovení základních potřebných technologických parametrů bioreaktoru, na jejichž určení budou navazovat práce zkoumající možnosti biologické využitelnosti nanobambulí s biofilmem při čištění odpadních vod. Hledaly se ideální podmínky pro jejich praktické využití. Ve výsledku by mohly tyto poznatky nalézt uplatnění jako základ technologie biofilmového reaktoru s novým typem nosiče v čistírnách odpadních vod.

2. Teoretická část

V rámci diplomové práce byly naměřeny a stanoveny technologické parametry zajišťující správnou funkci biorektoru. A to z pohledu na požadovanou technologickou funkci aeračního systému, hydraulický režim nádrže a na další charakteristiky systému. Též z pohledu na biologickou funkci reaktoru určenou nároky oxické biomasy na metabolické pochody. Stranou nezůstane popis technologií plastových a nanovlákenných nosičů biofilmu.

V pododdílech v rámci této kapitoly následuje seznámení s potřebnou teorií biologického čištění, oxické biomasy a technologiemi nosičů biomasy. Též budou vysvětleny základními pojmy a parametry hydraulické charakteristiky, oxygenační kapacity a respirační rychlosti.

2.1 Biologické čištění

Aplikace a význam biotechnologií se nachází především v odstraňování jak starého znečištění (sanace půd, podzemních vod,...), tak v odstraňování stávajícího i nového znečištění (průmysl, domácnosti,...) [7]. Odpadní vody se nejčastěji čistí biologickým způsobem. Selektivní biodegradace xenobiotik je aktuálním problémem průmyslových producentů toxických organických látek, často narážející na koncentrační limity dané jejich biostatickými až biocidními účinky. Základní dělení biologických procesů se provádí na základě potřeby kyslíku pro metabolismus mikroorganismů na aerobní a anaerobní. Práce se, vzhledem ke zkoumané problematice, zaměřuje na parametry stanovené v aerobních podmínkách spojené s chováním a požadavky oxické biomasy.

Hlavními problémy biologických aerobních procesů jsou přetížení (průtok, CHSK), nedostatečný přestup kyslíku, neadekvátní řízení pH a výkyvy průtoku a zatížení. Produkci znečištění lze minimalizovat buď segregací jednotlivých proudů odpadních vod podle druhu znečištění a jejich předčištění přímo u zdroje a nebo opětovným využíváním některých proudů. Či případně zvýšit účinnost čištění odpadních vod změnou technologie jejich čištění [**33**].

Výhodou technologií nosičů biomasy je, díky fixaci, možnost udržení také pomalu rostoucích mikroorganismů v systému ve vysoké koncentraci, bez jejich vyplavování z bioreaktoru. Významný vliv na jejich správnou funkci má aerační systém, síta, a další nedílné součásti reaktoru. Důležitým úkolem je stanovit porovnatelné parametry jak pro plastové nosiče

biomasy tak pro nově testované nanobambule a vyhodnotit použitelnost nanovlákenných nosičů při zavádění do čistírenských procesů. Srovnávat se budou s již v provozu využívaným plastovým nosičem biofilmu, modelem K3 technologie $MBBR^{TM}$. Dodavatelem této technologie je norská firma *Anox Kaldnes*.

Diagram postupu návrhu bioreaktoru je na obrázku 3. Chemicko-bioinženýrská oblast včetně modelového ověření je řešena ve spolupráci TUL a fy Aquatest Praha.



Obr. 3: Schéma návrhu biologického směšovacího systému s nosiči biomasy ve fluidním reaktoru

Vývoj požadavků na aerobní čištění ovlivňující především požadavky na kyslík. V Evropě jsou tyto požadavky stále v procesu implementace. Nelze očekávat zvýšené požadavky čistě na kyslík. Vývoj v čistírenských technologiích se zaměřuje na úspory v objemu nádrží a nebo plochy nádrží dvěma směry **[30]**. První je využití aktivačních nádrží o větší hloubce. Tyto nádrže uspoří 50 a více % plochy nádrže a vyžadují mnohem méně vzduchu díky výrazně vyšší účinnosti přestupu. Druhým směrem je zvýšení koncentrace kalu v reaktoru pomocí biofilmové technologie s koncentracemi kalu řádově kolem 10 kg/m³ (filtry) do 60 kg/m³ (fluidní lože).

Vývoj nebo vylepšení aeračních elementů lze dosáhnout změnami aeračních elementů s ohledem na tvar (klenbovité, diskové, trubkové,deskové, panelové), s ohledem na typ konstrukce, její materiál a instalace v nádrži. Lze očekávat vývoj materiálů elementů (keramické, perforované membrány,plastické hmoty) **[36]**.

V nejbližší budoucnosti nelze očekávat změnu požadavků na čištění ovlivňujících potřebu kyslík a aeraci. Z nových technologií ovlivňujících aeraci lze očekávat použití hlubších nádrží. Také snahu o dosažení většího přestup kyslíku a hustoty aerace v systémech s aktivovaným kalem a membránovou separací pevných látek. Nelze očekávat žádné revoluční změny, spíše řadu efektivních zlepšení.

2.1.1 Aerobní procesy

Aby aerobní biologické pochody mohly probíhat, je třeba zajistit přísun kyslíku. Pro optimální poměry musí být rychlost přísunu kyslíku větší nebo rovna rychlosti jeho spotřeby **[3]**. Spotřebou rozumíme množství kyslíku, které se skutečně spotřebuje, sledované např. respirační rychlostí v celém objemu biologické směsi. Potřebou se označuje celkové množství vzduchu, které je zapotřebí dodat s přihlédnutím k jeho procentuálnímu využití.

Rozhodujícím faktorem pro rozdělení těchto reakcí je konečný akceptor elektronů a s tím související hladiny oxidačně-redukčních potenciálů (obr. 4) **[16]**. Biologická rozložitelnost je posuzována podle schopnosti mikroorganismů odstraňovat substrát organického původu.



Obr. 4: Schéma rozložení hladin redoxního potenciálu charakterizujícího biologické čistírenské procesy (převzato z [16])

Biologický čistící proces je proces kontinuální kultivace, který často bývá s recyklem. V běžných komunálních čistírnách odpadních vod se využívá polyfunkční heterogenní mikrobiální kultura. Pro malé ČOV je tvořena suspendovanými látkami odpadních vod (primární kal) a biomasou (sekundární kal). Naproti tomu u velkých ČOV je složena jen z biomasy a minerálního podílu **[29]**.

Složení takové mikrobiální kultury není stále a mění se kontinuálně podle složení přitékající odpadní vody. Mikroorganismy jsou schopny na to reagovat (na složení OV) a postupně se adaptovat. Potom se změnou složení OV dochází ke změnám v poměru jednotlivých frakcí biocenózy. Změna složení však nesmí být výrazně skokového charakteru, aby nedošlo k zastavení aktivity přítomné kultury (odumření).

Využívá se sled operací pro různé procesy, který nazýváme technologická linka. Ve své podstatě se jedná o simulaci přírodních procesů. Procesů, jež v přírodě volně probíhají jako biodegradace, srážení, sedimentace, sorpce, provzdušňování a oxidace. Tyto procesy ve fázích

předčištění, čištění a dočištění jsou uvedeny na obrázku 5 [15]. Fáze typického čistírenského procesu:



Obr. 5: Obecné řazení čistírenských procesů technologické linky

U nastaveného procesu klademe důraz na účinnost a současně jeho ekonomickou přijatelnost. Takové požadavky na bioreaktor znamenají minimalizovat spotřebu energie např. na provzdušňování nádrže bez vnášení dalších znečišťujících látek, které mohou vznikat jako vedlejší produkty reakcí.

Mezi technologické parametry reaktoru, které ovlivňují schopnosti stabilizace biomasy, patří např. doby zdržení biomasy, doba zdržení OV, kultivační podmínky, aerační systém nádrže. Tyto selekční faktory jsou předmětem studia diplomové práce. Dále je potřeba přihlédnout k limitům znečištění vyžadovaným vodoprávními předpisy.

Ke sledování probíhajících biologických procesů lze přistoupit z pohledu několika rozdílných kritérií aktivity. Buď měřením rychlosti přírůstku nové biomasy, nebo stanovením aktivity specifických enzymů. Metodiky těchto testů jsou ovšem velmi náročné na provedení a laboratorní vybavení. Ani interpretace výsledků těchto testů není jednoduchá, protože biomasa nemá zpravidla stálé ani známé druhové složení.

Další variantou měření je zjišťování odstraňování substrátu obsaženého v odpadní vodě například metodami respirometrie - měřením odstraňování rozpuštěného kyslíku. Je to logický přístup používaný v technologii biologického čištění, protože oblastí našeho zájmu a cílem je odstranění daného znečištění. Proto lze i výsledky přímo interpretovat, neboť není nutné znát detailně složení kultur biologické směsi degraderu v reaktoru. Biologické čištění je živý proces, který je potřeba aktivně korigovat. V praxi se potom problematické situace řeší například navyšováním stáří kalu při úbytku biomasy, atd **[28]**.

2.1.2 Výhody aerobních procesů

Procesy v oxickém prostředí poskytují několik zásadních výhod pro reálný technologický provoz. Hlavními pozitivy aerobních podmínek jsou především výrazně rychlejší procesy

odstraňování substrátu bez tvorby významných nánosů a tedy spolehlivější provoz zařízení. V tabulce 1 jsou porovnány výhody a nevýhody činnosti aerobní biomasy proti anaerobním mikroorganismům [15].

Aerobní podmínky	Anaerobní podmínky
Výrazně rychlejší	Pomalejší
Větší množství kalu	Menší množství kalu
Spolehlivější proces	Tvorba nánosů
Spotřeba energie	Menší spotřeba energie
Není produkována energie	Produkován CH4
Účinnější s nižší CHSK	Účinnější s vyšším CHSK
Méně vhodné pro odstranění patogenů	Účinnější při odstraňování patogenů

Tab. 1: Vlastnosti biomasy v podmínkách oxických a anoxických

Produkty, které vznikají v rámci metabolismu aerobních organotrofních organismů využívajících organický uhlík, jsou oxid uhličitý, biomasa a voda:

$$Substrát + O_2 + H_2O \xrightarrow{aktivita \\ biomasy} CO_2 + H_2O + nová biomasa . (0.1)$$

Ačkoli lze aktivitu měřit určováním rychlosti spotřeby substrátu, tak výhodnějším způsobem je měření rychlosti spotřeby kyslíku určováním respirační rychlosti, čemuž se budeme věnovat v kapitole 4.4 Respirační rychlost. Kyslík plní funkci akceptoru elektronů jež se uvolňují ze substrátu při metabolismu biomasy za vzniku oxidu uhličitého. V anglicky psané literatuře se tato respirační rychlost označuje jako OUR (Oxygen Uptake Rate).

3. Biofilmové reaktory

Biochemické procesy, které probíhají v živé přírodě jsou velmi rozmanité. Proto je pochopitelné, že neexistuje univerzální kinetická teorie takových procesů. Mikrobiální kinetika zkoumá rychlost biochemických procesů, kterých se mikroorganismy zúčastňují a jejichž cílem je získat samotnou biomasu nebo odstranit substrát jejich činností **[10]**. Bioreaktory jsou zařízení navržená za účelem tyto jejich vlastnosti využívat a intenzifikovat je. Hlavním cílem návrhu intenzifikace ČOV je vyhodnotit, zda může být dosaženo zlepšení procesu čištění bez významných investičních nákladů. **[5,31]**.

Stejně jako v kinetice chemické, tak i v mikrobiální kinetice ovlivňují rychlost procesu koncentrace složek směsi a stavové veličiny – teplota a v menší míře i tlak. Reakční směs v bioreaktoru tvoří substráty, metabolické produkty a mikroorganismy suspendované ve vodě, případně fixované na nosič biofilmu.

Mikrobiální proces je velice komplikovaný. Buňky mikroorganismů se skládají z velkého množství chemických individuí, přičemž se z kultivačního roztoku do buňky transportuje substrát. Uvnitř se odehrávají chemické reakce a fyzikální děje, buňka přitom roste a při

dosažení určité velikosti se rozmnožuje. Metabolické produkty, které mikroorganismus není schopen využít se odvádějí do roztoku. Exaktní popis mikrobiální kinetiky by vyžadoval určení koncentrací všech chemických sloučenin uvnitř i vně buňky, což je prakticky neuskutečnitelné. Proto se z praktických důvodů musí přijmout zjednodušení:

- populace mikroorganismů se považuje za kontinuum; charakteristickou veličinou je koncentrace biomasy.

Problematika je zaměřena na procesy *biologického čištění s nosiči biomasy ve fluidním loži*, kde je s výhodou využívána možnost navyšování koncentrace biomasy, široké spektrum plnění nosiči, ale i možnost provádět operace údržby díky tomu, že nosiče nejsou pevně fixované, např. formou vestaveb. Rozšíření takové technologie brání, i přes jmenované výhody, pořizovací náklady na nosiče a celé technologie, včetně omezeného počtu referencí z provozu. V Česku jsou pouze dvě takové BČOV.

Nosiče jsou ve fluidním loži provzdušňovaných reaktorů se středobublinnou aerací, kvůli udržování nosičů ve vznosu, s průměrem bublin d = 5 až 10 mm **[3]**, což částečně zvyšuje náklady na energie, neboť jemnobublinná aerace má lepší koeficient přestupu kyslíku (to znamená, že na dosažení potřebné hodnoty oxygenační kapacity je zapotřebí méně vzduchu a tedy energie). To proto, že velikost vzduchových bublin určuje jejich plochu a tedy i plochu fázového rozhraní. Procentuální závislost využití kyslíku podle typu aerace je uvedena na obrázku 6.



Obr. 6: Závislost procentuality využití kyslíku ze vzduchu na výšce vodního sloupce v závislosti na typu aerace (převzato z [3])

Řízené biologické systémy jsou označovány jako *bioreaktory*. Schéma dělení bioreaktorů podle principu využívání biomasy je zobrazena na následujícím diagramu na obrázku 7 **[37]**.



Obr. 7: Schéma dělení biorektorů podle principu využívání biomasy

Bioreaktor slouží k odstraňování biologicky rozložitelných složek obsažených v odpadních vodách po předchozím předčištění. Jedná se o kontinuální kultivaci v nesterilních podmínkách. Obsluha čistírny musí být kvalifikovaná, aby podle nejrůznějších známek aktivovaného kalu poznala, jak proces řídit **[28]**. Ukázka příkladu reálného zařízení na Ústřední čistírně odpadních vod v Praze je na obrázku 8.



Obr. 8: Ústřední čistírna odpadních vod v Praze vlevo - celkový pohled na čistírnu; vpravo – detail aerační nádrže (převzato z [41])

Systém na principu *ideálního míšení* byl vybrán z důvodu, že v praxi u něho byly prokázány stejné nebo lepší výsledky, než-li v případě druhého základního typu, tzv. *ideálního pístového toku*, který nelze čistě teoreticky realizovat, neboť vždy u něho dochází k podélné disperzi. Avšak v praxi realizovat lze a vyskytují se procesy kdy je takové uspořádání vyžadováno.

Výhodou směšovacího systému, který je rozšířenější, je stejná koncentrace substrátu v celé nádrži. Proto je i rychlost spotřeby kyslíku v celé nádrži stejná a využívá se tak celý obsah nádrže k naředění surové odpadní vody, což má značný význam pro vyšší koncentrace toxické látky. Naproti tomu, se jako nevýhoda uvádí teoretický problém *tzv. zkratu (nulová doba zdržení molekuly v nádrži a odtoku)*. K tomu dochází v důsledku okamžitého smíchání přitékající odpadní vody s obsahem nádrže. Avšak nikdy při čištění vod u nich nebyla pozorována horší čisticí účinnost než u nádrží s postupným tokem.

Klasické čištění odpadních vod [3,15,18] (pro střední a velké ČOV) je prováděno ve třech nádržích: 1) *usazovací nádrž*, kde sedimentují snadno usaditelné látky, 2) *aktivační nádrž* - *bioreaktor*, kde se odpadní voda mísí s aktivovaným kalem a dochází k procesu čištění a 3) *dosazovací nádrž*, kde se odděluje a usazuje kal od vyčištěné vody. Část kalu z bioreaktoru se znovu používá. Nově se při návrhu ČOV přidává regenerační jednotka pro provzdušňování vráceného kalu a udržení jeho aktivity na vysoké úrovni. Vracením a okysličováním dochází ke zvyšování koncentrace suspendované biomasy v reaktoru a snížení potřebné doby zdržení odpadní vody. Účinnost čištění se udává jako úbytek BSK₅ (biologická spotřeba kyslíku za 5 dnů). U klasického čištění se úbytek BSK₅ pohybuje kolem 90 % i více [**29**].

Zjednodušené schéma čistícího procesu středních a velkých čistíren je na obrázku 9. Do provzdušňované aktivační nádrže – bioreaktoru, je přiváděna nová odpadní voda po předchozím předčištění (současně s částí vráceného kalu). Zde se OV čistí. Poté je voda z bioreaktoru odvedena do dosazovací nádrže, kde vlivem gravitace biomasa klesá ke dnu (což je jeho přirozená vlastnost) a odkud je odváděna zpět do čistícího procesu. Část vody u hladiny dosazovací nádrže lze již považovat za vyčištěnou a tato voda se vypouští jako výsledný produkt čistícího procesu.



Obr. 9: Technologie biologického čistírenského procesu (převzato z [15])

V současné době se v provozu u vybraných ČOV používají plastové nosiče a záměrem je vyvinout nový typ nosiče, který je založený na nanovlákenných strukturách, s lepšími vlastnostmi a parametry než tyto dosavadní. Proto jsou v další kapitole popsány obě uvažované/sledované technologie nosičů biofilmu, včetně popisu vlastností nanovláken a jejich produkce.

3.1 Nosiče biofilmu

Čistící procesy využívající nosiče biofilmu jsou historicky nejstarším typem čištění odpadních vod **[8,34]**, i když v původně zcela odlišné podobě. Byly využívány již od počátku 20. století zejména jako biofiltry v podobě zkrápěných kolon jejichž významnou nevýhodou bylo zarůstání nosiče a obecně nižší účinnost. Později byly objeveny výhody suspenzních reaktorů a klasické aktivace. A v současnosti, při požadavku udržení co největšího podílu biomasy uvnitř bioreaktoru, se používají opět nosiče s fixovanou biomasou, ale v kombinovaném systému se suspenzní volnou populací degraderu. Také umožňují regulaci intenzity aerace a poskytují podmínky pro požadavky údržby.

Nosič biofilmu je určující prvek technologie fluidního bioreaktoru, a proto je zapotřebí aby měl měrnou hmotnost (může se průběžně lišit podle nárůstů biomasy) srovnatelnou s odpadní vodou, což je nutný požadavek pro minimalizaci nákladů na míchání. Měl by být kolonizovatelný s vhodnou morfologií pro umožnění fixace biofilmu na svém povrchu, spolu s dalším požadavkem na maximální specifický povrch (poměr povrchu k objemu co největší) což je zásadním předpokladem testování využitelnosti nanovlákenného nosiče. Dále je důležitá možnost upravování morfologie a velikosti takového nosiče podle konkrétního technického řešení při cenové přijatelnosti [42].

3.1.1 Nosiče biofilmu Anox Kaldnes MBBRTM K3

Technologie využívá biofilm narůstající na vnitřním povrchu ve struktuře nosičů **[14].** Jedná se o polyetylenová "kolečka" s různou morfologií mřížek uvnitř (podle konkrétního typu), jež je uzpůsobena k narůstání biofilmu tvořeného organotrofními mikroorganismy (obr. 10). Jejich speciální design je rozhodující pro požadavky na transfer hmoty substrátu a kyslíku k mikroorganismům. Přebytečný biofilm samovolně z nosičů odpadává, což lze také do jisté míry korigovat intenzitou aerace.

Průměr nosiče K3 MBBRTM (<u>Moving Bed Biofilm Reactor</u>) je 25 mm (na OBR), uváděný celkový povrch je 600 m²/m³ a z toho chráněný vnitřní povrch 500 m²/m³ [25].



Obr. 10: PE nosič AnoxKaldnes bez/s biofilmem (převzato z [42])

Hustota použitého materiálu nosiče 1g/cm³ zajišťuje, že po nárůstu biomasy na nosiči se hustota biokomplexu pohybuje na úrovni odpadní vody a pro jejich udržování ve vznosu je zapotřebí dodávat minimum energie.

3.1.2 Nanovlákenná vrstva

Struktura nanovlákenné polyuretanové vrstvy použité při experimentech je zachycena na fotografii pořízené pomocí SEM (*scanning electron microscope*) (obr. 11) **[5,19]**, což je typ elektronové mikroskopie umožňující získávat obrazy povrchu vzorků s vysokou rozlišovací schopností.



Obr. 11: Základní polyuretanová vrstva (převzato z [4])

Jako materiál vhodný pro tyto účely byl vybrán polyuretan *Larithane 1086* (**PU**) italské firmy Novotex **[6]**. Je to typ polyuretanu vyznačující se vysokou elasticitou a značnou chemickou odolností.

Takovéto vrstvy mají velký měrný povrch, okolo 20 m²/g, který poskytuje významný chráněný povrch pro biofilm. Důvodem použití nanovlákenných materiálů pro takové aplikace je dobré imobilizování biocenózy mikroorganismů na jejich povrchu. Z mnoha zdrojů odborné literatury se lze dočíst o výhodách nanovláken při imobilizaci buněk a mikroorganismů na jejich povrchu. Více je popsáno v podkapitole *Imobilizace mikroorganismů na povrchu nanovláken*

Nejdříve se, v následujících dvou podkapitolách, zmíníme o základním principu metody produkce při zvlákňování pomocí kapiláry a potom stručně již o samotné použité technologii Nanospider. Též bude poukázáno na výhodné vlastnosti nanovlákených vrstev sloužících k fixaci biofilmu.

3.1.2.1 Elektrospinning s kapilárou

Elektrostatické zvlákňování pomocí kapiláry (trysky) využívá elektrodu vysokého napětí, která je spojena s polymerním roztokem. Při formování vláken coulombovskou silou vznikne v elektrostatickém poli mezi špičkou kapiláry a kolektorovou mřížkou tzv. Taylorův kužel, který je nutnou podmínkou pro vznik vlákenných fibril (viz. obrázek 12). Výsledná vrstva vláken se vytváří na ploše kolektoru po odpaření rozpouštědla. Proto se typ rozpouštědla uvádí jako jeden z rozhodujících parametrů zvlákňování.

K utváření submikronových vláken se používá polymerní roztok nebo polymerní tavenina. V současnosti existuje více než 50 polymerů v kombinaci s různými rozpouštědly, které mohou být pro tento proces použity. Konkrétní možnosti a typy jak pro roztoky, tak pro taveniny mohou být nalezeny v [19].



Obr. 12: Technologie přípravy nanovláken metodou elektrospinningu s kapilárou (převzato z [8])

3.1.2.2 Elektrospinning s válcovou elektrodou

Naproti tomu jedinečnost technologie Nanospider spočívá v tom, že nevyužívá žádné trysky ani kapiláry, ale válcovou nabitou elektrodu, což poskytuje kvantitativní navýšení produkce vláken, vhodné již pro průmyslovou výrobu. V současnosti produkuje 1-5 g min⁻¹ m⁻¹ podle pracovní šíře a to při průměru vláken 50 až 200 nanometrů.

Použitá polyuretanová vrstva je vyráběna *metodou elektrospinningu* pojmenovanou "Nanospider". Tato metoda využívá elektrostatických sil v poli vytvořeném rozdílem potenciálů mezi otočnou nabitou elektrodou a protielektrodou, která je uzemněna nebo připojena ke zdroji stejnosměrného napětí o rozdílné polaritě. Tyto elektrody mohou být dále různě modifikovány, stejně tak jako celá zařízení.

Příklad schématu patentovaného zařízení *Nanospider* je na obrázku 13 **[20]**. Na obrázku je zařízení s nabitou elektrodou, částečně ponořenou v polymerním roztoku, naproti uzemněné elektrodě (tvořené z perforovaného plechu) obklopující část jejího obvodu. Na povrchu nabité elektrody <u>30</u> se vytvářejí vysoce stabilní Taylorovy kužele a vlákna <u>20</u> z nich jsou účinkem elektrického pole ukládána na nosný podklad <u>72</u> mezi elektrodami.



Obr. 13: Příklad provedení zařízení Nanospider: řez zařízením s protielektrodou obklopující část obvodu nabité elektrody (převzato z [20])

3.1.3 Imobilizace mikroorganismů na povrchu nanovláken

Vyšší rezistence k toxikantům a možnost udržování i pomalu rostoucích mikroorganismů v bioreaktoru patří k nesporným výhodám biomasy schopné přirozeně vytvářet biofilm. Příprava nanovlákenných vrstev pro pěstování bakterií vychází z dřívějších poznatků o možnostech množení a fixace lidských buněk na těchto vrstvách. Možnost pěstování a imobilizace biomasy schopné rozkládat vybrané organické látky je zajímavá jak pro oblast čistírenství, tak pro oblast sanačních technologií. Testování materiálu z hlediska kolonizovatelnosti mikroorganismy je řešeno ve spolupráci TUL Liberec s VŠCHT-ÚKCHB v Praze.

K pokusům pěstování a imobilizace biofilmu byly vyvinuty nanovlákenné vrstvy ze čtyřech typů polymerů **[21,22,23]** vzhledem k poznatku, že důležitými vlastnostmi z tohoto hlediska jsou jak geometrie vlákenné vrstvy tvořené submikronovými vlákny, tak i chemická identita použitého polymeru.

Nanovlákenné vrstvy o plošné hmotnosti cca. 2 g/m^2 byly vytvořeny na podkladu z polypropylenového spunbondu 18 g/m² z následujících polymerů:

A/ Polyvinylalkohol (Sloviol R, Chemické závody Nováky), následně síťovaný kyselinou polyakrylovou v molárním poměru 80:20

B/ Polyamid 6 (Nylstar, Humenné)

C/ Polyuretan polykarbonátového typu Larithane 1086, Novotex, Itálie

D/ Poly(etoxyetylmetakrylát) – polymer vyvinutý Ústavem makromolekulární chemie AV ČR (nyní ve stádiu experimentálního materiálu).

Bylo zjištěno, že některé typy buněk výrazně adherují (přilnavost, ulpívání látek na sobě) na výše popsané vrstvě polymerů s nanovlákennou strukturou a to i tehdy, když nejeví afinitu

(tendence jedné látky ke sloučení s jinou látkou, příp. částicemi) k vlastním polymerům bez nanovlákenné struktury. Na fotografiích (obr. 14 a 15) je mikroskopicky zachycen nános biofilmu na povrchu nosičů. Fotografie byly zhotoveny na Vysoké škole chemickotechnologické v Praze, ústavu kvasné chemie a bioinženýrství.



Obr. 14: Rhodococcus na plastovém nosiči, 100x (foto: Ing. Tereza Krulikovská, VŠCHT-ÚKCHB)



Obr. 15: Rhodococcus na vláknitém nosiči, 10x (foto: Ing. Tereza Krulikovská, VŠCHT-ÚKCHB)

Po naočkování buněk na vrstvu nanovláken dojde v době dnů až týdnů (v závislosti na koncentraci buněk) k tomu, že buňky vrstvu nanovláken hustě porostou. Je-li vrstva nanovláken dostatečně tenká (jednotky až desítky mikrometrů), přesahuje růst buněk až na opačnou stranu vrstvy; od tloušťky vrstvy cca 100 µm již buňky na druhou stranu vrstvy nepřesahují. Pokud jsou dvě vrstvy materiálu porostlé buňkami přiblíženy k sobě, srostou.

3.1.4 Nanovlákenné nosiče biomasy

Nanobambule jsou útvary/entity optimálně sférického tvaru, které jsou vyráběny z polypropylenových nití, na jejichž povrchu je nanesena vrstva nanovláken (nosič biomasy) s velkým specifickým povrchem $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Tím je dosaženo u nanovlákenného nosiče větší chráněné plochy pro narůstání biofilmu než u jiných v současné době používaných materiálů. Nanovlákenná vrstva byla vyrobena na Katedře netkaných textilií, fakulty textilní, TUL a výsledné nanobambule vyprodukovány na Ústavu nových technologií a aplikované informatiky, fakulty mechatroniky a informatiky, TUL.

Na jednu tzv. nanobambuli bylo použito cca 5 metrů nosného polypropylenového vlákna, o hustotě cca 1 g/l, tloušťce 150 tex **[17]**. Nanovlákenná vrstva vytvořená na povrchu těchto nosných vláken, vzniká metodou elektrospinningu (*kap. 3.1.2.2 Elektrospinning s válcovou elektrodou*), tedy metodou elektrostatického zvlákňování polymerního roztoku.

Vývoj tohoto typu technologie představuje parciální a paralelní řešení mikrobiologické a materiálové stránky problematiky a také technologicko-fyzikálně-chemické řešení týkajícího se identifikace a ověření technologických parametrů. Technologie přípravy je řešena na TUL. Tyto nanovlákenné nosiče byly před samotnými zkouškami vyprány tak, aby se odstranily střižné zbytky vláken, vznikající při výrobě. Na obrázku 16 je zachycena "nanobambule" jak s biofilmem, tak bez něho [42].



Obr. 16: "Nanobambule" bez/s biofilmem (převzato z [42])

4. Technologické parametry

4.1 Hydraulická charakteristika

Pokud se zabýváme průtočnými systémy, které zahrnují i systémy směšovací, je naší snahou získat informaci o distribuci dob zdržení molekul kapaliny v takovémto systému. Toto zkoumání je účelem tzv. *hydraulické charakteristiky*. Je rozhodující pro hodnocení směšovacího biologického systému.

4.1.1 Uzavřený systém

Průtočné systémy můžeme dělit podle možnosti pohybu hmoty v místech měření, tj. vstupu a výstupu z nádrže **[2,12]**. U směšovacích systémů se obvykle setkáváme s *uzavřeným charakterem proudění* v systému, což v této souvislosti znamená, že na vstupu a výstupu není možný jiný směr pohybu molekul vody než ve směru hlavního proudění. Naproti tomu *otevřený charakter* se nejčastěji vyskytuje při měřeních na řekách (a znamená, že je možný i jiný pohyb hmoty než ve smyslu hlavního proudění, např. difúzní děje atp.). Rozdíl je ukázán na obrázku 17.



Obr. 17: Dělení systémů podle možnosti pohybu hmoty A) uzavřený; B) otevřený

Odezvová křivka, vyjadřující závislost c = f(t), vlastně představuje hustotou pravděpodobnosti rozložení náhodné proměnné t [2], a tak budou uvedeny základní matematické vztahy platné pro tento případ aeračního systému. Každou hustotu pravděpodobnosti je možno definovat pomocí momentů. Základní statistické charakteristiky jsou první obecný moment, nazývaný *průměr*, který zde má význam *střední doby zdržení* a druhý centrální moment kolem střední hodnoty, nazývaný *rozptyl* [1,26]. V tomto případě jsou:

$$\tilde{t}_{c} = \frac{\int_{0}^{\infty} c.t.dt}{\int_{0}^{\infty} c.dt}$$
(0.2)

$$\sigma_{t}^{2} = \frac{\int_{0}^{\infty} c.(t - \overline{t_{c}})^{2}.dt}{\int_{0}^{\infty} c.dt} = \frac{\int_{0}^{\infty} c.t^{2}.dt}{\int_{0}^{\infty} c.dt} - \overline{t_{c}^{2}}$$
(0.3)

Uveden je vztah pro bezrozměrný rozptyl

$$\sigma^2 = \frac{\sigma_t^2}{\overline{t_c}} = \int_0^\infty (\Theta - 1)^2 . C.d\Theta, \qquad (0.4)$$

protože odezvové křivky se většinou uvádějí v bezrozměrných veličinách:

$$C = \frac{c_i}{c_o} (0.5) \qquad \qquad \Theta = \frac{t_i}{\overline{t}} (0.6)$$

kde c_0 je koncentrace stopovače, která by byla v systému, kdyby se veškerý přidaný stopovač rozmíchal s celým objemem nádrže.

4.1.2 C - křivka

Po získání bezrozměrných veličin C a Θ můžeme odezvovou křivku vyjádřit jako bezrozměrnou závislost C=f(Θ), která se nazývá *C-křivka*. Pro ideálně míchaný systém vypadá průběh jako na obrázku 18 s **Dirackovou \delta-funkcí** jako počáteční podmínkou v čase $t = \theta$.



Obr. 18: Teoretická C-křivka pro ideálně míchaný systém

Vztah pro celkovou hmotnost stopovací látky m [2,4], která opustí systém za čas t

$$m = Q \int_{0}^{\infty} c.dt$$

(0, 7)

kde Q je konstantní průtočné množství.

Pro ideálně míchaný systém, o objemu Va obsahu stopovače hmotnosti m, platí látková bilance, kde se za čas dt změní hmotnost stopovače o dm:

$$dm = \underbrace{Q_p.c_p.dt}_{\substack{zm \in na \\ p \neq itokem}} + \underbrace{Q_{od}.c.dt}_{\substack{zm \in na \\ odtokem}} + \underbrace{R}_{\substack{zm \in na \\ reakci}}$$
(0.8)

a platí:

- 1) Q_p=Q_{od} nedochází ke změnám v objemu
- 2) R=0 stopovací látka nesmí reagovat
- 3) $c_p=0$ stopovač je přidáván jednorázově v čase t=0.

Pak z bilanční rovnice ($Q_p = Q_{od} = Q$) je $\frac{dc}{c} = -\frac{dt}{\overline{t}} \Longrightarrow \ln c = -\frac{t}{\overline{t}} + \ln c_0$ a dostáváme právě rovnici $\mathbf{C} = \mathbf{e}^{-\Theta} C$ -křivky na obr. 18. (0.9)

4.1.3 E a I - křivky

Pro průtočné systémy se ještě zavádějí pojmy *hustota rozložení dob zdržení tekutiny* v systému E (podíl částic ve výstupním proudu) a *hustota rozložení vnitřního stáří tekutiny* v systému I (podíl částic uvnitř systému) [1]. Takto se získávají E a I - křivky. Pro uzavřené systémy a pro impulsní signál je C=E. Platí pro ně vztahy:

$$\int_{0}^{\Theta_{1}} E.d\Theta_{(0.10)} \qquad \qquad \int_{0}^{\Theta_{1}} I.d\Theta_{(0.11)}$$

a pro uzavřené systémy dále platí:

$$I = 1 - \int_{0}^{\Theta_{1}} E.d\Theta(0.12) , \ \bar{t} = \frac{V}{Q} (0.13) \text{ a zároveň platí } \bar{t} = \bar{t}_{c} (0.14),$$

kde \overline{t} je *teoretická doba zdržení*, $\overline{t_c}$ je *střední doba zdržení* a Q konstantní průtočné množství. Z odchylek mezi \overline{t} a $\overline{t_c}$ lze usuzovat na neúčinné oblasti v systému.

4.1.4 Stanovení disperzního čísla

Při *hodnocení stupně míšení* je snaha charakterizovat proces kvantitativně. První možností je vyjít z podobnosti procesu s analogickým procesem, což vede k *disperznímu modelu* **[2]**.

Proces promíchávání je analogický difúznímu procesu, tj. nepravidelnému a náhodnému pohybu elementů kapaliny. Pro popis nestacionárního podélného promíchávání podél směru osy x je možno použít *Fickova zákona pro difúzi*:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \tag{0.15}$$

kde parametr D je *součinitel podélné dispe*rze. Řešení rovnice závisí na okrajových podmínkách – koncentraci stopovače *c* ve vzdálenosti *L* od místa vnesení.

Řešením rovnice je C-křivka u které je dán tvar hodnotou *disperzního čísla D/u.L*, kde *u* je *střední průtočná rychlost*. Velká disperze je u aeračních nádrží a i rozptyl křivek se s rostoucí hodnotou disperzního čísla zvětšuje.

Disperzní číslo můžeme určit pokud známe rozptyl σ^2 z experimentálně stanovené C-křivky. Pro hydraulicky uzavřené systémy platí vztahy (Levenspiel, Smith a van der Laan):

$$\overline{\Theta_c} = \frac{t_c}{\overline{t}} = 1 \tag{0.16}$$

$$\sigma^2 = 2 \cdot \frac{D}{u \cdot L} - 2 \cdot \left(\frac{D}{u \cdot L}\right)^2 \cdot \left(1 - e^{-\frac{u \cdot L}{D}}\right). \tag{0.17}$$

Druhá možnost kvantitativního popisu vychází z formální podobnosti naměřených křivek s křivka zjištěnými na přesně definovaném systému. Takový přístup se nazývá *kaskáda míchaných nádob*. Spočívá v sestavení ideálně míchaných nádob do série, avšak své uplatnění nachází u dlouhých systémů s podélným míšením.

4.1.5 Kombinovaný systém

Pro některé typy odpadních vod je nezbytné směšovací systém považovat za *kombinovaný* (Cholette, Cloutiere) **[2,4]**. Je tvořen ideálně míchanou oblastí objemu V_{id} a oblastí objemu neúčinného prostoru V_n, přičemž část přítoku Q_{zkrat} nádobu zkratuje. Q₁ je přítok, který nádobu nezkratuje.

Pro takový systém je hustota rozložení dob zdržení tekutiny E

$$C = E = \left(\frac{Q_1}{Q}\right)^2 \cdot \left(\frac{V}{V_{id}}\right) \cdot e^{-\frac{Q_1 \cdot V}{Q \cdot V_{id}}} + \frac{Q_{zkrat}}{Q} \delta(\Theta = 0)$$
(0.18)

a hustota rozložení vnitřního stáří tekutiny I

$$I = \left(\frac{Q_1}{Q}\right) e^{-\frac{Q_1 N}{Q N_{id}}\Theta}.$$
(0.19)

Měření prováděná na systémech s běžnou intenzitou aerace, ale nepotvrdila existenci zkratových proudění a proto se směšovací systémy považují za ideálně míchané systémy.

4.1.6 Neúčinné oblasti objemu

Neúčinné oblasti se projevují jako oblasti kde dochází k pomalé nebo žádné výměně obsahu nádrže. Jejich velký podíl je nežádoucí z důvodu potřeby nadbytečné kapacity nádrže. Jejich existence se určují z odezvových křivek, ovšem určení takových oblastí není jednoduché, protože se dostáváme do teoretických potíží. Pokud přihlédneme k předpokladu stacionarity toku a též pojmu střední doby zdržení. Problém je v tom, že při výpočtech známe a počítáme s celým objemem nádrže, tedy i s neúčinnými oblastmi, kde již dochází k časové závislosti. Definici řešící tento problém formuloval **Levenspiel [2]**. Citace zní:

"Neúčinné oblasti v nádobě jsou poměrně pomalu se pohybující oblasti tekutiny, které považujeme za úplně izolované. Tyto oblasti přispívají k celkovému objemu nádoby. Při stanovení jednotlivých druhů rozložení stáří k nim však nepřihlížíme."

V případě zkoumání hydraulicky uzavřeného systému by se doby (tj. teoretická t a střední vztažená na směs t_s) měli rovnat $t = t_s$. Ale při měřeních provedených na malých laboratorních zařízeních vychází $t < t_s$. Na odezvové křivce se tento jev projevuje značně dlouhou konečnou fází vyplavování stopovací látky.

Pochopitelně nejhorší vlastnosti vykazují oblasti zcela izolované, a pro ně platí pro střední hodnotu bezrozměrné veličiny koncentrace

$$\overline{\Theta}_S = \frac{t_c}{\overline{t}} < 1.$$

Pokud je objem nádrže V a činný objem V_u pak

$$V_u = \bar{t}_c \cdot Q \tag{0.20}$$

$$V = \bar{t} \cdot Q \tag{0.21}$$

a neúčinný objem jsme schopni vyjádřit jako

$$V_n = V - V_u \,. \tag{0.22}$$

Z předešlého plyne vztah pro odhad podílu neúčinné oblasti na celém objemu

$$\frac{V_n}{V} = 1 - \frac{t_0}{\bar{t}} \,. \tag{0.23}$$

Příklady zde uvedeny, z důvodu stručnosti, nebudou. Ale podíl neúčinných oblastí může činit až třetinu objemu nádrže. Oblasti vznikají jako důsledek zkratových proudění. Řešením jak zlepšit hydraulické parametry takového zařízení je použití norných stěn, jež svým hydraulickým odporem napomáhají rozvedení odpadní vody do všech oblastí modelu.

Pokud obdržíme různé hodnoty poměrů t_c/t při opakovaných měřeních, můžeme takovou nádrž označit jako *hydraulicky nestabilní*. Kritériem za jehož pomoci se o stabilitě rozhodujeme je *Freudovo číslo Fr* (pro hydraulicky stabilní nádrže je Fr>10⁻⁵):

$$Fr = \frac{u^2}{R \cdot g},\tag{0.24}$$

kde je u...střední průtočná rychlost kapaliny [m/s]

g...gravitační zrychlení [m.s⁻²]

R…hydraulický poloměr (poměr průtočného profilu ku smáčenému obvodu)[m].

Toto nabývá na významu u nádrží s velkou průtočnou plochou a malou střední průtočnou rychlostí.

4.2 Oxygenační kapacita

4.2.1 Úvod

Významnou charakteristikou při hodnocení uzavřených provzdušňovaných nádrží je *tzv. oxygenační kapacita* aeračního zařízení. Charakterizuje schopnost systému dodávat kyslík do daného objemu kapaliny za jednotku času (v nádrži ideálně o nulové koncentraci kyslíku). Jedná o klíčový parametr při uspokojování potřeb kyslíku pro biochemickou oxidaci. Oxygenační kapacitu byla zjišťována z provozních, technologických a ekonomických důvodů. Dále se výpočtem určuje technologický parametr *potřebná oxygenační kapacita*.

Pokud chceme vědět zda je jedno *aerační zařízení* lepší než druhé potřebujeme znát jeho *oxygenační kapacitu (OC)*:

-vyjadřuje okysličovací schopnost zařízení

-je podmínkou dobré funkce systému.

Snahou je zajištění dostatečné oxygenační kapacity s ohledem na ekonomická hlediska provzdušňování. Zajišťuje se aeračním roštem umístěným ve spodní části reaktoru, kde dodává kyslík pro potřeby biofilmu a současně dodává energii nutnou k udržení nosičů kompletně suspendovaných v celém objemu reaktoru. V závislosti na odpadní vodě může být reaktor vybaven speciálními provzdušňovacím uzly, které zamezují nadměrnému vytváření pěny. Podle účelu zařízení se volí velikost produkovaných bublin – nejčastěji se volí mezi jemno či středobublinnou aerací.

4.2.2 Kinetika absorbce kyslíku

Kyslík je plyn rozpustný ve vodě. Proto vztahy pro oxygenační kapacitu jsou odvozeny a vycházejí z rovnice kinetiky absorbce kyslíku [1]:

$$\frac{dc}{dt} = K_L \frac{A}{V} (c_s - c) \tag{0.25}$$

c_s...rozpustnost kyslíku za daných podmínek [g/m³] c...aktuální koncentrace kyslíku [g/m³] K_L...koeficient prostupu hmoty [m/h] A...plocha fázového rozhraní [m²] V...objem kapalné fáze [m³] t...čas [h].

Výraz A/V (plocha fázového rozhraní na jednotku objemu) se nahrazuje veličinou značenou jako **a** (mezifázový povrch na jednotku objemu), protože plocha A v podílu A/V závisí na počtu a velikosti vzduchových bublin a tudíž je prakticky nemožné ji určit. Obecně se rovnice kinetiky absorbce kyslíku zapisuje ve tvaru:

$$\frac{dc}{dt} = K_L a \left(c_s - c \right) \tag{0.26}$$

 K_{L} ...celkový objemový koeficient přestupu kyslíku [1/h] (často se spojuje v jediný koeficient) a...mezifázový povrch na jednotku objemu (místo výrazu A/V)

To vše platí jestliže nedochází ke spotřebě kyslíku reakcí rychlostí $\mathbf{r} [\mathbf{g/m^3/h}]$. Jestliže probíhá taková biochemická či chemická reakce pak vztah ve tvaru:

$$\frac{dc}{dt} = (K_L a)' (c_s' - c) - r$$
(0.27)

(K_La)'... celkový objemový koeficient přestupu kyslíku do odpadní vody [1/h] c_s '...rozpustnost kyslíku v odpadní vodě[g/m³] r...rychlost respirace [g/m³/h].

Po dosažení ustáleného stavu platí $\frac{dc}{dt} = 0$ a pak získáme hodnotu v ustáleném stavu \mathbf{c}^+ pro níž platí $\mathbf{c}+=\mathbf{c}$. Použitím předcházejících rovnic dojdeme k rovnici (podle [2]) :

$$\frac{dc}{dt} = \left(K_L a\right)' \left(c^+ - c\right),\tag{0.28}$$

kde místo hodnoty rozpustnosti kyslíku za daných podmínek bereme hodnotu v ustáleném stavu.

Pak můžeme vypočítat hodnotu rozpustnosti kyslíku v odpadní vodě $\mathbf{c_s}^{\circ}$ podle rovnice:

$$c'_{s} = c^{+} + \frac{r}{(K_{L}a)'}$$
 (0.29)

4.2.3 Oxygenační kapacita (OC)

Z těchto rovnic vychází vztah pro oxygenační kapacitu (OC) [g/m³/h] **[2]**, kterou je nutné znát pro vzájemné porovnávání okysličovacích schopností aeračních zařízení. Platí vztah:

$$(OC) = K_L .a.c_s \tag{0.30}$$

a pro oxygenační kapacitu za provozních podmínek platí

$$(OC) = \left(K_L \cdot a\right)' c_s' \cdot \tag{0.31}$$

Hodnoty oxygenační kapacity za provozních podmínek (OC)' jsou při jinak stejných podmínkách vždy menší než (OC). Tuto skutečnost se vyjadřuje koeficientem α :

$$\alpha = \frac{(K_L a)'}{(K_L a)}.$$
(0.32)

Tento *koeficient a* je závislý na typu aerátoru, též turbulenci v nádrži a pohybuje se v rozmezí 0,5 až 0,9. Aerační zařízení testovaná v čisté vodě mohou při testech s aktivační směsí vykazovat oxygenační kapacitu (OC) o 10 až 50 % nižší.

Avšak pro simulaci reálných vod s vysokou salinitou se provádějí experimenty s přídavkem soli. Pro přiblížení realitě je použita sůl způsobující zpomalení okysličování **[13]**. Zohledňuje se *koeficientem* β , který se pohybuje v rozmezí 0,8 až 1. Při testech se solnou vodou je blíže nižší hranici.

4.2.4 Vliv tlaku

Pro stanovení oxygenační kapacity potřebujeme experimentálně stanovit c_s a součin K_La . Rozpustnost kyslíku je závislá na teplotě, salinitě, celkovém tlaku plynné fáze a parciálním tlaku kyslíku ve vzduchu. Pro standardní atmosférický tlak lze hodnoty rozpustnosti vyhledat v tabulkách, jinak se přepočítává.

V případě pneumatické aerace, kdy se vzduch přivádí ke dnu nádrže, je celkový tlak součtem hydrostatického a atmosférického tlaku **[3]**. Protože se celkový tlak mění s výškou vodního sloupce, bere se střední hodnota pro dané podmínky podle vzorce:

$$(c_s)_k = c_s \frac{p_a + 0.5 p_h}{p^0}.$$
 (0.33)

c_s...rozpustnost kyslíku za standardních podmínek [g/m³]

 $(c_s)_k$...rozpustnost kyslíku korigovaná na dané podmínky $[g/m^3]$

p⁰, p_a, p_h...standardní (0°C; 0,1MPa), atmosférický, hydrostatický tlak [MPa]

Někteří autoři doporučují **[2]** přihlížet i ke skutečnosti, že s výškou vodního sloupce se snižuje molární zlomek kyslíku ve vzduchu a to podle vztahu:

$$(c_s)_k = c_s \frac{p_a + 0.5 p_h}{p^0} \frac{x_0 + x_i}{2x_0}, \qquad (0.34)$$

kde x_i a x_0 jsou molární zlomky v přiváděném a odcházejícím vzduchu, což ale znamená měřit koncentraci kyslíku před a po absorpci (měření se stává přístrojově náročnějším). Dále uvedeme několik dalších pojmů a veličin používaných při výpočtech na stanovení oxygenační kapacity.

4.2.5 Intenzita aerace

Intenzita aerace vyjadřuje specifické množství dodávaného kyslíku. Rozeznáváme dva typy: *Objemová / Plošná intenzita aerace I_V / I_A*, a udávají množství vzduchu přepočtené na standardní podmínky přiváděného vzduchu na 1 m³ / m² nádrže za1 hodinu. Platí mezi nimi vztah:

$$I_A = I_V h, \tag{0.35}$$

kde h je výška vodního sloupce [m].

Oxygenační kapacitu pak lze vyjádřit vztahem:

$$(OC) = 3EI_V, \tag{0.36}$$

kde E má význam procentuálního množství využitého kyslíku ze vzduchu.

Pro eliminaci závislosti na výšce vodního sloupce je výhodnější použít rovnici:

$$(OC) = 3\frac{E}{h}I_{A}.$$
(0.37)

Na následujícím obrázku 19 je závislost oxygenační kapacity (OC) na objemové intenzitě aerace I_v pro různé výšky vodního sloupce [3], což svědčí o lineární závislosti (OC), ale tato závislost je ovlivněna výško vodního sloupce. Proto je výhodnější vynášet závislost (OC) na plošné intenzitě aerace I_A .



Obr. 19: Závislost oxygenační kapacity na objemové intenzitě aerace pro různé výšky vodního sloupce (převzato z [3])

4.2.6 Faktory ovlivňující (OC)

Optimalizací konstrukce aeračního zařízení lze ušetřit až 50% spotřeby energie a proto je důležité zohlednit široké spektrum technologických parametrů, které spotřebu přímo i nepřímo ovlivňují [2].

Konstrukční faktory přímo ovlivňují provzdušňování nádrže na základě technických parametrů jako je hustota elementů a hloubka jejich ponoření a nepřímo např. stářím elementů, kdy dochází k ucpávání pórů a sníženým dodávkám kyslíku. Za negativní ovlivnění využití kyslíku způsobené *provozními faktory* může především změna zatížení kalu a také změna zatížení samotného elementu v závislosti na stáří kalu (nitrifikace). Za vliv odpadní vody na účinnost zařízení se považuje nestálý a měnící se obsah organických látek ve vodě, např. dosti problematické jsou *povrchově aktivní látky (PAL)*.

Další problémy způsobuje změna teploty odpadní vody a potom se provádí přepočet rozpustnosti kyslíku c_s a součinu K_L a na standardní podmínky (tj. 20°C, vodovodní voda). Proto je vhodné (OC) standardizovat a to použitím vztahu na přepočet součinu K_L a:

$$\left(\mathbf{K}_{\mathrm{L}}a\right)_{20} = \left(\mathbf{K}_{\mathrm{L}}a\right)_{T} \vartheta^{(20-T)}, \qquad (0.38)$$

kde T je teplota ve stupních Celsia. Koeficient ϑ bývá v rozmezí 1,02 až 1,05 a odkazy na literaturu lze nalézt v [2].

Pro přepočet je vhodné zavést koeficient f₂₀:

$$f_{20} = \frac{(K_L \cdot a)_{20} (c_s)_{20}}{(K_L \cdot a)_T (c_s)_T}$$
(0.39)

a oxygenační kapacita potom bude

$$(OC)_{20} = f_{20}(OC)$$
 (0.40)

V systémech s velkou turbulencí je vliv teploty nepatrný a obráceně.

Pro *hodnocení ekonomické výhodnosti* systému se stává rozhodujícím ukazatelem *výtěžek* E^+ [*kg/J*] [32]. Výpočet se provádí za použití vztahu:

$$E^+ = \frac{(OC)}{W},\tag{0.41}$$

kde W je spotřeba elektrické energie $[J/(m^3)]$.

Pro stanovení (OC) lze využít různých metod, ale uvedeme zejména tyto nejpoužívanější:

- stanovení oxygenační kapacity v čisté vodě
- stanovení oxygenační kapacity za provozu metodou neustáleného stavu (koncentrace rozpuštěného kyslíku se mění)
- stanovení oxygenační kapacity za provozu metodou ustáleného stavu (nedochází ke změně koncentrace rozpuštěného kyslíku)
- stanovení oxygenační kapacity metodou Off Gas (využívá bilance kyslíku v plynné fázi na vstupu a výstupu z měřené směsi)

V testech budeme používat modifikovanou metodu stanovení oxygenační kapacity v čisté vodě. Pro všechny metody je zapotřebí kyslíková sonda.

4.3 Oxické mikroorganismy

Organismy, využívané pro rozklad znečištění potřebují pro zajištění životních funkcí zdroj energie, tzv. *substrát*. Jako substrát slouží například průmyslové odpadní vody. Odstraňování takového substrátu je základním projevem *aktivity* biomasy. Biomasa v technologickém úseku biologického čištění rozkládá organické nečistoty a část jich ukládá jako zásobní látky.

Z hlediska odstraňování substrátu za oxických podmínek je dominantní funkční skupinou mikroorganismů skupina organotrofní a její sledování bylo rozhodující pro stanovení technologických parametrů. Tato skupina organismů má v ekosystému největší zastoupení, protože výsledkem jejích metabolických procesů je velké množství nové biomasy.

Teplotní rozmezí, které organismy nepoškozuje se označuje jako *biokinetické rozmezí teplot*, definované hodnotami minima, optima a maxima **[11]**. Organotrofní organismy jsou nesourodou skupinou, která má charakteristickou vlastnost, jíž je zisk životní energie a zdroje uhlíku a dusíku pouze z organických látek, bez kterých nejsou schopné existence. Běžně se vyskytují ve všech typech vodního prostředí a jsou obecně považovány za indikátory celkového znečištění vody. V zahraniční literatuře stále převládá starší název heterotrofní mikroorganismy. Tato konvence je zde dodržována a proto je u veličin používán index *H*. Tím je zdůrazněno, že se jedná o měření vlastností heterotrofní frakce biomasy.

Organotrofní frakci tvoří z největší části baktérie, jež lze dále dělit na disperzi, vláknité a vločkotvorné mikroorganismy. Substrát využívají nejen jako zdroj energie, ale též uhlík využívají jako základní stavební materiál nové buněčné hmoty. U této kategorie mikroorganismů je výrazný nárůst a tvorba biomasy s velkým koeficientem produkce $Y_H = 0,58$. Proto jsou dominantní složkou biocenózy selektivního degraderu. Například nitrifikační organismy mají koeficient produkce biomasy řádově nižší.

4.4 Respirační rychlost

4.4.1 Teorie

Tato problematika se týká aktivity směsi živých kultur mikroorganismů a odpadní vody – substrátu a stanovením nároků biomasy na množství kyslíku rozpuštěného ve vodě. Jedná se o organotrofní (heterotrofní) mikroorganismy.

V předchozí kapitole jsme se zabývali dodáváním kyslíku a jeho rozpouštěním ve vodě a nyní se budeme zabývat jeho spotřebou. Za spotřebou stojí biologická potřeba kyslíku mikroorganismů pro jejich metabolismus, jehož součástí je rozklad kontaminantů. Důležitým závěrem z těchto měření bude určení dolní hranice aerace na základě spotřeby kyslíku. Postupy měření jsou blíže popsány v kapitole 5. *Experimentální část*.

Mikroorganismy tvořící biomasu se mohou nacházet z části ve fázi exogenní a částečně ve fázi endogenní **[35]**. V exogenní fázi respirace, z vnějšího pohledu pozorovatele na směsnou kulturu, vykazují organismy maximální aktivitu, která se projevuje vysokou spotřebou kyslíku využívanou na oxidaci substrátu (zdroj energie), zrychlenou tvorbou i růstem nové biomasy a ukládáním zásobních látek. Přechodem z této reprodukční fáze do vegetativní endogenní fáze metabolismu dochází vyčerpáním substrátu z vnějšího prostředí. I přesto tady dochází ke spotřebě kyslíku, značně snížené spotřebě, tvořící přirozené pozadí biologických procesů a spotřebovávají se zásobní látky.



Obr. 20: Růstová křivka a závislost rychlosti růstu na čase

Klasický průběh růstové křivky je tvořen šesti fázemi **[3]** (průběh na obrázku 21 s křivkou navyšování počtu mikroorganismů v jejím průběhu):

i. Lagová fáze

Rychlost růstu je nulová; mikroorganismy se postupně adaptují na dané podmínky.

ii. Zrychlený růst

Rychlost růstu se zvyšuje až dosáhne maxima.

iii. Exponenciální fáze růstu

Růst je maximální a poklesne až když substrát poklesne pod limitující hodnotu.

iv. Zpomalený růst

Rychlost růstu klesá, až na konci periody klesne na nulu.

v. Stacionární fáze

Substrát je prakticky vyčerpán a tedy rychlost růstu je nulová.

vi. Fáze poklesu

Nedostatek potravy způsobí odumírání mikroorganismů a jejich pozvolný rozklad, čímž se snižuje množství biomasy.

Lagová fáze se při experimentech nevyskytovala. A to díky dlouhodobé adaptaci biomasy na dané znečištění.

4.4.2 Objemová respirační rychlost r_V

Musí být zajištěno kvalitní a spolehlivé provzdušňování, což je základní podmínkou životaschopnosti aerobní mikroorganismů. Dalším důležitý kultivační faktor (pro nárůst biomasy), který významně ovlivňuje růst bakterií je teplota, kde se zvyšující teplotou dochází k rychlejší tvorbě biomasy. V běžných laboratorních podmínkách je teplota pohybující se okolo 20°C dostatečná a není zapotřebí vodu temperovat. Pokud ovšem teplota klesá, růst se výrazně zpomalí.

Měření odstraňování substrátu obsaženého v odpadní vodě je možné přímo zjišťováním rychlosti odstraňování substrátu ze směsi odpadní vody a biomasy [2]. Či nepřímo určováním rychlosti spotřeby kyslíku potřebného pro oxidaci substrátu. V prováděných experimentech byly degradační respirační rychlosti měřeny druhým způsobem, nepřímo.

Typicky je měřena *objemová respirační rychlost* \mathbf{r}_V , která je vztažena na jednotku objemu směsi v reaktoru. Určuje se z rychlosti změny koncentrací kyslíku v daném časovém úseku a používanými jednotkami jsou mg/(l.hod).

4.4.3 Specifická respirační rychlost r_X

Respirační rychlosti se řadí do kategorie kinetických testů. Použití specifické rychlosti má význam v tom, že pro různé biologické směsi můžeme získat stejné objemové rychlosti při jejich různých koncentracích. Jedná se o vztaženou hodnotu objemové respirační rychlosti r_V k sušině biomasy X [2]. Jinak řečeno specifická respirační rychlost vyjadřuje aktivitu biomasy vztaženou na jednotkovou hmotnost biomasy, jejíž množství se může ve stejném objemu lišit; objemová respirační rychlost ji takto nevyjadřuje.

Kinetické "batch testy" jsou běžnou součástí praxe a též laboratorního zkoušení modelů pro potřeby ověření procesů. Provádějí se smícháním biologické směsi z čistírny v respirometrické cele bez přístupu vzduchu (s dusíkovou atmosférou je-li nutné). Vzniklá směs nám poskytuje informace o počáteční koncentraci biomasy, substrátu a aktivitě.

4.4.4 Růst biomasy a kinetika odstraňování substrátu

Růstovou kinetiku biomasy dX/dt lze vyjádřit látkovou bilancí vzniku a rozkladu mikroorganismů:

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{MAX} \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot X - b \cdot X$$
(0.42)

kde se jako přiblížení procesu růstu biomasy používá tzv. Monodova funkce:

$$\mu = \mu_{MAX} \cdot \frac{S}{K_S + S},\tag{0.43}$$

která reprezentuje limitaci nárůstu v závislosti na koncentraci substrátu *S*. μ_{MAX} je maximální specifická rychlost růstu a K_S je saturační koeficient. V případě kdy $K_S=S$, činí specifická rychlost růstu polovinu μ_{MAX} .

K popisu procesu rozkladu biomasy se používá koncept endogenní respirace **[24]**, kde *b* značí specifickou rychlost rozkladu.

Základní kinetická rovnice pro odstraňování substrátu při jeho limitaci:

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y_{OBS}} \cdot \mu_{MAX} \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot X , \qquad (0.44)$$

kde Y_{OBS} je *pozorovaný specifický výtěžek biomasy*, a to znamená že v jeho hodnotě je již zahrnut rozklad organismů a tato hodnota je nižší než teoretická hodnota bez zahrnutého rozkladu.

K určení respirační rychlosti byl zvolen přístup měření spotřeby kyslíku pouze na růst, kdy jsou hodnoty nepatrně vyšší kvůli zvýšené koncentraci substrátu o rozklad biomasy, i když tento substrát může být zpětně využit k respiraci. Rovnice respirační rychlosti:

$$r_{V,O,H} = \frac{1 - Y_H}{Y_H} \cdot \mu_{H,MAX} \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot X_H . \tag{0.45}$$

Potom lze jednoduchým způsobem vyjádřit vztah mezi množstvím spotřebovaného kyslíku ΔO a množstvím využitého substrátu ΔS :

$$\Delta S = \frac{\Delta O}{1 - Y_H} \,. \tag{0.46}$$

5. Experimentální část

Experimenty využívají k měření koncentrace kyslíku, pH a vodivosti elektrochemické metody analýzy vod **[12,40]**. Jsou základními veličinami potřebnými ke stanovení technologických parametrů bioreaktoru.

Elektrochemické metody představují širokou oblast experimentálních technik, jejichž společným rysem je přenos elektrického náboje přes rozhranní mezi fázemi, z nichž alespoň jedna musí být iontovým vodičem elektrického proudu. Tento děj je ovlivněn existencí elektrického potenciálového rozdílu mezi stýkajícími se fázemi, vyvolaného buď vnějšími vlivy (vnější zdroj elektrického napětí) nebo přímo chemickým složením celé soustavy.

Roztoky elektrolytů jsou schopny vést elektrický proud díky kladně a záporně nabitým iontům. Měření vodivosti [G] = S(iemens) - roztoků elektrolytů je principielně totožné s měřením odporu R v elektrotechnice (G = 1/R). Problém připojení roztoku do elektrického měřícího obvodu zabezpečuje tzv. *vodivostní cela*, která obsahuje elektrody z inertního materiálu (platina, grafit apod.).

Stanovení obsahu rozpuštěného kyslíku se provádí velmi rychle a pohodlně potenciometricky s kyslíkovým čidlem, což principielně není nic jiného než typ iontově selektivní elektrody. Tato iontově selektivní elektroda má plastovou semipermeabilní membránu přes niž mohou procházet jen plyny, přičemž pouze kyslík dále interaguje s elektrodami, ukrytými za membránou.

5.1 Reálné odpadní vody

Aktivitu biomasy můžeme měřit z různých hledisek a rozdílnými metodami **[9]**. Ačkoliv je snaha při biologickém čištění odpadních vod minimalizovat vytváření nové biomasy a tvorbu metabolických produktů, tak kritériem její aktivity může být právě rychlost jejího přírůstku, kterou určujeme např. stanovením *sušiny kalu X*.

Při pěstování biomasy byla v nádrži přítomna průmyslová voda s reálným kyanidovým znečištěním, která byla kontinuálně připouštěna **[44]**. Model obsahoval nanovlákenné a plastové nosiče, u kterých bylo cílem dosáhnout fixace mikroorganismů na jejich povrchu. To je v počátečních fázích dlouhodobý proces, který trvá týdny, ale potřebná doba může dosahovat i několika měsíců.

Přebytečná voda odtéká do druhé odtokové nádrže, jejímž účelem je zachytit vodu obsahující biomasu, která pak může být zpětně v některých případech využita pro recykl.

Respirační rychlost slouží pro sledování aktivity bakterií měřením rychlosti spotřeby kyslíku [1] bez provzdušňování vzorku. Pro udržení základních životních funkcí mikroorganismů je potřeba pravidelná a důsledně dodržovaná péče. Proto se pravidelně (zpravidla každé dva dny nebo denně) sleduje teplota, pH... Též se stanovuje koncentrace biomasy buď jako *chemická spotřeby kyslíku* CHSK nebo jako *sušina kalu* X. CHSK vyjadřuje míru kyslíkového ekvivalentu potřebného pro oxidaci organického podílu ve vzorku (nutno vypočítat z rozdílu CHSK filtrovaná – CHSK nefiltrovaná).

Standardně se stanovuje *sušina kalu X* vážením vzorku vody po přefiltrování a vysušení. Je filtrována, protože vždy je obsažena část rozpuštěných látek (v tomto případě např. velké množství rozpuštěných solí) jež nepřipadají na biomasu a X by bylo vyšší než skutečná hodnota.
Pomocí těchto měření se nepřímo určuje aktivita; nárůstem či snížením množství biomasy. Ověřuje se tak vytváření biomasy s požadovanými vlastnostmi a na jejich základě se rozhoduje zda bude do bioreaktoru přidán *anilin*, který pro tento typ biomasy adaptované na kyanidy, plní funkci substrátu. K tomuto kroku se přistupuje za účelem udržení růstu biomasy na nosičích a dosažení maximální možné respirační rychlosti.

5.2 Modelový příklad OV z Lučebních závodů Draslovka a.s.

V současnosti existují v České republice dvě biologické ČOV s nosičem biofilmu [13,14]. Reálné průmyslové odpadní vody z průmyslové činnosti Lučebních závodů *Draslovka a.s., Kolín,* jsou první takovou ČOV v Česku a výborným příkladem vod čištěných chemickobiologickým způsobem. Zdejší bioreaktory využívají komerčně dostupný typ nosiče a proto se tato CHBČOV jeví jako vhodná pro zkoumání a porovnání vlastností s alternativními nanovlákennými nosiči vyvíjenými na TUL.

Ověřování vyvíjené technologie probíhá na modelovém případu OV z LZ Draslovka a.s., Kolín. Odpadní vody z této CHBČOV jsou vhodný modelový příklad pro testování: extrémní složení, vysoká salinita, změny teploty. Navíc rychlost do jisté míry ovlivňuje, i po vyčerpání substrátu, přítomnost pomalu se rozkládajícího DPG, které tvoří pozadí.

Vody vyprodukované Lučebními závody obsahují extrémní specifické znečištění a též vykazují vysokou salinitu. Proto není možné jejich společné čištění s běžnými komunálními vodami a jejich čištění je též významně nákladnější. Hlavním výrobním programem Lučebních závodů je výroba syntetického kyanovodíku HCN a jeho zpracování do 3 nosných produktů: kyanid galvanotechniku, sodný NaCN _ pro těžbu zlata а acetonkyanhydrin AKH (CH₃C(OH)CNCH₃)- pro výrobu umělých hmot a plexiskla a difenylguanidin DPG - jako urychlovač vulkanizace v gumárenském průmyslu [26]. Posledně jmenovaný produkt je obsažen ve vzorcích testované/zkoumané odpadní vody použité pro reálné modelové ověření vyvíjené technologie. Bioreaktory CHBČOV LZ Draslovka s 25 % náplní PE nosičem jsou na obrázku 22.



Obr. 21: Bioreaktory CHBČOV LZ Draslovka, a.s.

Problematika se zabývá zjišťováním limitů jednotlivých technologických faktorů souvisejících s provzdušňováním reaktoru a aktivitou směsi živých kultur mikroorganismů v takto extrémně znečištěné odpadní vodě – substrátu, optimalizací a ověřováním v různých provozních situacích. Stanovuje se množství kyslíku rozpuštěného ve vodě podle nároků biomasy na odstranění takového substrátu. Konkrétně se jedná o organotrofní (heterotrofní) mikroorganismy rodu Rhodococcus, které jsou adaptovány na rozklad *kyanidů*, *DPG a anilinu* $C_6H_5NH_2$. Modelové ověřování probíhá v laboratořích TUL na vodách přímo z průmyslové výroby a laboratorní modely kopírují uspořádání a základní technologické parametry biologické čistírny podniku.

Denní množství vody produkované v závodě je 160 m³ s obsahem koncentrací kyanidů 100-200mg/l, DPG 0,5-0,8g/l a anilinu 0,5-1 g/l **[13]**. Biologický stupeň je tvořen dvěma bioreaktory se středobublinnou aerací a dosazovací nádrží a je mu předřazeno fyzikálněchemické předčištění. V bioreaktorech je biomasa imobilizována na nosičích biofilmu ve fluidním loži při 25 % stupni plnění. Procentuální plnění nosiči vychází ze specifického chráněného povrchu použité náplně, objemů bioreaktorů, kvalitě a množství přiváděných OV. Zatížení povrchu náplně 15,5 g/(m².d) bylo poloprovozně ověřeno. Přiváděné množství potřebného vzduchu bylo stanoveno pro oba reaktory dohromady 1930 m³/h. Z vyčištěné vody získané z dosazovací nádrže je separována biomasa na tlakovém filtru/kalolisu a vedena do podnikové kanalizace a dále do recipientu. Koncepce technologického řešení byla prováděna v letech 1998-2006 a vychází z laboratorních, pilotních a poloprovozních testů provedených ve vodě s daným znečištěním.

5.2.1 Rhodococcus erythropolis

Pro primární inokulaci je používán mikroorganismus rodu *Rhodococcus erythropolis* (obr. 20), který byl pro danou aplikaci cíleně izolován na VŠCHT-ÚKCHB v Praze. Tvarem a uspořádáním buněk se jedná o krátké i delší tyčky s náznaky větvení, které mají chudé mycelium (shluk vzájemně propletených vláken). Typická velikost tyčky je 0,8-1,0 µm x 5-15µm **[38]**.



Obr. 22: SEM mikrosnímek biofilmu tvořeného Rhodococcus erythropolis na zeolitu (pravý panel). (Levý panel je kontrolní) (převzato z [39])

Zvolen byl v důsledku aplikace testů na vody z Lučebních závodů Draslovka, a.s. Modely pro laboratorní testy umístěné na TUL jsou založeny na kontaktu vody a biomasy volné a vázané na nosič. Jsou tvořeny 2 l nádobou s 30 % plněním oběma typy nosičů a umožňují zpracování 500 ml OV denně při době zdržení 4 dny (v poslední fázi 3 dny) **[42,44]**. Je do nich kontinuálně dávkovaná kontaminovaná OV a s tím související látkové zatížení. Míchaní je zajištěno aerací a odtok volným přepadem.

5.3 Oxygenační kapacita

Bylo provedeno několik sérií testů pro určení oxygenační kapacity a jejích parametrů z několika úhlů pohledu. Proměřovala se funkční závislost v uvažovaném intervalu I_V , kde se předpokládala nejvýhodnější oblast provzdušňování. Tím máme na mysli dostatečné zásobování kyslíkem pro zajištění optimálních podmínek životních pochodů biomasy s ohledem na ekonomické hledisko aerace. Provzdušňování musí být dostatečně silné, aby jeho spotřeba mikroorganismy byla nižší než zajišťovaná (OC), aby nebyla snížena účinnost technologie z důvodu nedostatku rozpuštěného kyslíku pro požadované procesy. To je ale v rozporu se vzrůstající energickou náročností technologického procesu. Proto se hledá optimum mezi těmito dvěma hledisky. Rychlost rozpustnosti kyslíku klesá nejen s rostoucí teplotou, ale i vlivem vysoké salinity odpadní vody.

Z respirační rychlosti známe minimální množství kyslíku, které je potřeba do systému dodávat pro potřeby biomasy, tzn. zjednodušeně že oxygenační kapacita musí být větší nebo rovna spotřebě kyslíku.

Použitý model nádrže využívá provzdušňování stlačeným vzduchem ke dnu nádrže, *tj. pneumatickou aeraci*. Vzduch se do vody rozptyluje pomocí děrovaných elementů. Středem nádrže je vedeno potrubí pro rozvod kyslíku do děrovaných trubic po jeho obou stranách tak, aby bylo provzdušňováno celé dno pravoúhlé nádrže.

Díky dosahovanému průměru vzduchových bublin d=5 až 10 mm se jedná středo až hrubobublinnou pneumatickou aeraci. Je ovlivněna objemem nádrže, velikostí otvorů v aeračních trubicích a pórozitou jejich materiálu.

5.3.1 Stanovení oxygenační kapacity v čisté vodě

Nejprve je nutné provést odkysličení, protože měření probíhá vícekrát pro různé intenzity aerace, byl zvolen způsob odkysličení *siřičitanem sodným* Na_2SO_3 , což je nejvhodnější metoda. Pro urychlení reakce je sice potřeba použít katalyzátor, jímž byla měďnatá sůl, ale ten stačí přidat pouze jednou. K oxidaci siřičitanu sodného dochází podle rovnice [**2**]:

$$2Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4 \,. \tag{0.47}$$

Měření probíhalo v nádrži o objemu vody 92 litrů. Podle stechiometrie je zapotřebí dávkovat 7,9mg pro chemicky čistou látku, respektive cca 15 mg siřičitanu $Na_2SO_3.7.H_2O$, na 1 mg kyslíku při počátečních koncentracích kyslíku pohybujících se okolo 9 mg/l. Množství katalyzátoru jednorázově použitého pro urychlení oxidační reakce, pro technický preparát *měďnaté soli CuSO*₄.5.H₂O, činí 8 mg/l.

Po nastavení měřené intenzity aerace a po přidání vypočtených dávek siřičitanu sodného a katalyzátoru se sleduje kyslíkovou sondou pokles koncentrace kyslíku. Až dosáhne koncentrace kyslíku 2 mg/l, tak se započne měřit čas (t=0). Koncentrace poté začne stoupat a měření se provádí v půlminutových intervalech dokud není dosaženo min. tří po sobě stejných hodnot, tj. *saturační koncentrace* c^+ .

Poté se přistoupí ke **zpracování výsledků**, které vychází z již uvedené rovnice bilance (1.28)

$$\frac{dc}{dt} = K_L a \left(c_s - c \right),$$

jehož integrací se získá

$$-\ln(c_s - c) = K_L at + konst.$$

Je potřeba zjistit integrační konstantu z počátečních podmínek t=0 a c=c₀, a ta má tvar

$$konst = -\ln(c_s - c_0).$$

Úpravami a převedením na dekadické logaritmy se získá vztah

$$2,3\log = \frac{c_s - c_0}{c_s - c} K_L at$$
(0.48)

a z této rovnice se zjistí hodnota K_La. V souřadnicích x=t a y=log[$(c_s-c_0)/(c_s-c)$] se poté v grafu z rovnice přímky y=p.x + q určí směrnice p= K_La/2,3. Celkový koeficient přestupu potom činí

$$K_L a = 2,3p$$
 (0.49)

a oxygenační kapacita (OC) se určí ze vztahu

$$(OC) = K_L .a.c_{s.} \tag{0.50}$$

A nakonec se vypočte množství využitého kyslíku

$$E = \frac{(OC)}{3I_V}.$$
(0.51)

Součin parametrů K_La může být také získán použitím regresní analýzy, která je součástí řady dostupných softwarových nástrojů. Jako závislá proměnná se využije y=ln[(c_s-c₀)/ (c_s-c)].

5.3.2 Intenzita využití kyslíku

První měření bylo zaměřeno na ověření závislosti intenzity využití kyslíku E a oxygenační kapacity (OC) na plošné intenzitě aerace I_A (resp. objemové intenzitě I_V). Rozsah provzdušňování podle technických možností a požadavků byl 500-7500 l/h, a byl sledován vzduchovým průtokoměrem. Očekávalo se, že při nižších hodnotách rozsahu bude aerace efektivnější [1]. Měření tuto domněnku potvrdila a vypočtené hodnoty (OC), E jsou vyneseny do grafu na obr. 23. Při měření byly zapojeny dvě kyslíkové sondy – po jedné na levé a pravé straně modelu.

První výsledky ukázaly na *pokles procentuální účinnosti využití kyslíku* při zvyšujícím se provzdušňování a proto se další testy byly prováděny při nižších intenzitách aerace.



Obr. 23: Efektivita využití kyslíku pro různé intenzity aerace

Ačkoli se podle grafu oxygenační kapacita s vyšším provzdušňováním zvyšuje, pro vyšší hodnoty aerace naopak dochází ke snížení efektivity díky poklesu využití kyslíku E. To poukazuje na vzrůstající náklady na energie bez požadovaného zvýšení efektivity technologického procesu. Mnohem více kyslíku pak projde vodou k hladině aniž by do ní

přestoupil a zvýšil koncentraci rozpuštěného kyslíku ve vodě. Přitom i nižší hodnoty (OC) by mohly být dostatečné.

Jako nejvýhodnější poměr množství dodávaného kyslíku ku efektivnosti jeho přestupu do vody, jsou hodnoty o objemové intenzitě aerace okolo $I_V=20 \text{ m}^3/(\text{m}^3.\text{h})$, tedy provzdušňování do 1500 l/h měřenému na průtokoměru. To jaká bude spodní hranice (nejnižší) aerace se určuje z testů respirační rychlosti, jež nám stanoví nejnižší potřebné množství rozpuštěného kyslíku nutného pro základní životní pochody daného typu biomasy.

<u>K3</u> % Plnění	<i>Aerace</i> [l/hod]	/ _A [m ³ /(m ² .hod)]	<i>K_La</i> [1/h]	<i>(OC)</i> [g/(m ³ .h)]	Průměr (OC) [ɑ/(m ³ .h)]	E [%]	E (na výšku hladiny) [% / m]
70 T IIIEIII	500	0.17	1.60	87 1	19,()]	1.02	2.59
10	500	2,17	1,60	135.6		1,03	2,58
10	1000	4,35	2,40	161.2		0,8	2,00
10	1500	6,52	2,70	200.2	247.6	0,64	1,59
10	2000	8,7	5,60	290,3	247,0	0,86	2,15
10	2500	10,87	5,88	310,7		0,74	1,84
10	3000	13,04	5,64	307,0		0,61	1,53
10	3500	15,22	8,56	443,3		0,75	1,88
20	1000	4,35	4,87	229,7		1,36	3,40
20	2000	8,70	3,34	224,9	284	0,67	1,66
20	3000	13,04	8,16	397,2		0,78	1,96
30	1000	4,35	3,19	155,3	259,5	0,92	2,30
30	2000	8,70	5,38	262,1		0,78	1,94
30	3000	13,04	7,58	361,1		0,71	1,78
40	1000	4,35	3,53	172,1		1,02	2,55
40	2000	8,70	6,61	308,2	324,4	0,91	2,28
40	3000	13,04	10,57	493,0		0,97	2,43
50	1000	4,35	2,44	131,6		0,78	1,95
50	2000	8,70	3,91	208,4	221,8	0,62	1,54
50	3000	13,04	6,04	325,7		0,64	1,61
60	1000	4,35	2,07	118,0		0,70	1,75
60	2000	8,70	4,55	236,0	233,7	0,70	1,75
60	3000	13,04	6,69	346,8		0,68	1,71
70	1000	4,35	2,50	134,6		0,80	1,99
70	2000	8,70	5,63	274,2	270	0,81	2,03
70	3000	13,04	7,98	400,9		0,79	1,98

5.3.3 Stupeň plnění systému nosiči biocenózy degraderu

Tab. 2: Kombinace vlivu různého stupně plnění a intenzity aerace na (OC) a E pro PE nosič

Základní proměřování stupně plnění probíhalo s plastovými nosiči biomasy, neboť nanobambule nebyly v době experimentu v dostatečném množství k dispozici. Určoval se vhodný nosný materiál na základě požadavku materiálové hustoty blízké hustotě vody a současně vhodný pro nanášení nanovláken, pro následující fázi výroby nanobambulí.

Při zjišťování vlivu náplně na doby zdržení kyslíku, které se projevují v koeficientu přestupu kyslíku, se neprokázala přímá závislost mezi stupněm plnění a měrou využití kyslíku E. Rozdíly E vychází z měření při různých intenzitách aerace pro stejné plnění. Střední hodnota E se blíží 2 %. Podle velikosti bublin se může použitý aerační systém považovat za středobublinový a hodnota 2% využití kyslíku je v normě [2]. Vliv kombinace rozdílného stupně plnění s rozdílnou intenzitou aerace na oxygenační kapacitu a množství využitého kyslíku je zachycen v tabulce 2.

Lze říci, že na výsledky s různými stupni plnění má na oxygenační kapacitu opět zásadní vliv jen intenzita aerace a ne stupeň plnění. S vyšší intenzitou aerace zůstává množství využitého kyslíku stejné nebo klesá jen málo. Přesto se ukázalo, že pro větší naplnění laboratorního modelu jsou hodnoty využití kyslíku E [% / m] (vztaženo na výšku hladiny) pro různé intenzity aerace stálejší, téměř beze změny, což nelze říci o stupních plnění do 20% objemu. Tuto skutečnost ukazuje tab. 3.

Stupeň plnění	Rozmezí E	Celkový rozdíl E
[%]	[% / m]	[-]
10	1,53 - 2,58	1,05
20	1,96 - 3,4	1,74
30	1,78 - 2,3	0,52
40	2,28 - 2,55	0,27
50	1,54 - 1,95	0,41
60	1,71 - 1,75	0,03
70	1.98 - 2.03	0.05

Tab. 3: Rozdíl ve využití kyslíku pro různé stupně plnění plastovými nosiči

Větší význam stupně plnění lze přikládat až při testování biologických procesů, kdy optimální množství nosičů biomasy bude zajisté klíčovým parametrem udržování mikroorganismů v nádrži při probíhajících technologických procesech. V grafech na obr. 24 je zachycen pokles využití kyslíku při všech realizovaných stupních plnění. Plnění nádrže bude přímo ovlivňovat množství biofilmu v systému, tedy skutečnost že imobilizovaný biofilm spolu s nosiči nebude vynášen z reaktoru a tím je zajištěna vyšší koncentrace přítomné biomasy.



Obr. 24: Pokles využití kyslíku E se vzrůstající plošnou intenzitou aerace IA

5.3.4 Porovnání technologií nosičů

Porovnání plastových nosičů s nosiči sférického tvaru vycházelo při prvních experimentech lépe pro polyetylenový nosič. Využití kyslíku u něho bylo vyšší jak je ukázáno v tabulce. Výška vodního sloupce použitá při výpočtech činila 0,41 m. Ta se využívá jak při přepočtu plošné intenzity aerace I_A na objemovou I_V, tak samozřejmě při vyjádření využití kyslíku na 1 m výšky hladiny E [%/m]. Nanovlákenné a polyetylenové nosiče byly proměřovány současně za shodných podmínek. Měření byla provedena v modelu dělenému utěsněnou přepážkou na poloviny o shodném objemu se stejnými aeračními zařízeními (viz. obr. 25). Pro vyloučení vlivu samotných kyslíkových sond byly pro polovinu zkoušek sondy prohozeny.



Obr. 25: Míšení nosičů obou technologií v laboratorním modelu reaktoru

Plast. nosiče Aerace I/h	l _v m³/(m³.h)	l _A m³/(m².h)	K⊾a 1/h	(OC) g/(m ³ .h)	<i>Prům</i> ěr <i>(OC)</i> [g/(m ³ .h)]	E %	E % / m (na výšku hladiny)
2000	3,57	8,70	5,59	298,3		0,88	2,20
2000	3,57	8,70	5,89	335,9		0,99	2,48
2000	3,57	8,70	5,22	281,1	303,6	0,83	2,08
2000	3,57	8,70	5,55	299,0		0,88	2,20

Nano bambule Aerace I/h	l _v m³/(m³.h)	l _A m³/(m².h)	K⊾a 1/h	(OC) g/(m ³ .h)	<i>Prům</i> ěr <i>(OC)</i> [g/(m ³ .h)]	E %	E % / m (na výšku hladiny)
2000	3,57	8,70	3,55	193,0		0,57	1,43
2000	3,57	8,70	3,30	188,0		0,56	1,40
2000	3,57	8,70	5,60	290,3	226,4	0,86	2,15
2000	3,57	8,70	4,53	234,5		0,69	1,73

Tab. 4: Efektivita využití dodaného kyslíku pro obě technologie nosičů

Příklad charakteristik okysličování vody pro náplň nanobambulemi a plastovými nosiči je na obr 26a. Při plnění nanobambulemi byly parametry aerace nižší, což mohlo být způsobeno nižší pohyblivostí zapříčiněnou zřejmě nižší hustotou nosného materiálu a jejich tendencí shlukovat se u hladiny. Ačkoli jejich hustota je přibližně 1 kg/l, tak měly nanobambule měly tendenci se držet u hladiny. Přitom u první generace/série nanobambulí byl obrácený problém s větší hustotou nosných vláken a jejich obtížným uvedením do vznosu, možným při vyšších již neekonomických intenzitách aerace.

Na obr. 26b jsou přepočtené průběhy koncentrace kyslíku v čase získané linearizací podle vztahu:

$$y = \log \left[(c_s - c_0) / (c_s - c) \right],$$
 (0.52)

kde je c aktuální koncentrace kyslíku, c_s saturační hodnota koncentrace kyslíku a c_0 počáteční koncentrace kyslíku. Všechny veličiny kyslíku mají jednotku mg/dm³. Z nich byly získány směrnice přímek pro výpočet koeficientu přestupu kyslíku K_La, který se používá pro určení oxygenační kapacity podle vztahu (1.49).



Obr. 26: Průběhy procesu okysličování vody a jejich linearizace potřebná ke stanovení (OC)

V dalším kroku se přikročilo k proměřování předešlých parametrů při nižší aeraci 1000 l/h (z poznatků z předchozích měření), ale již pro všechny uvažované procentuální stupně plnění. Nejnižší poměr plnění je 1:9, který lze považovat za ještě relativně přijatelný svým celkovým specifickým povrchem pro fixaci dostatečného množství biomasy, ale standardně/běžná bývá náplň okolo 20-30 %.

Jako nejvyšší stupeň plnění se doporučuje nepřekročit 70 % nosičů, neboť při vyšších náplních již není umožněn volný pohyb nosičů a poměr objemu nosičů ku objemu vody je značný. Pro stejný objem čištěné vody pro definovanou dobu zdržení tekutiny je potom zapotřebí projektovat větší nádrže, jelikož jejich značnou část zabírají nosiče. Také s větší náplní narůstají pořizovací náklady na samotnou náplň nádrže z nosičů. Avšak větší množství nosičů může pomoci intenzifikovat čistící procesy při zvýšeném zatížení, způsobeném například navýšením výroby [5]. Proto se zabýváme i tímto krajním případem.

V grafech jsou zobrazeny linearizované průběhy funkční závislosti zvyšování koncentrace rozpuštěného kyslíku na čase pro jednu intenzitu aerace pro každý stupeň plnění a technologii nosičů. Z nich jsou určeny směrnice přímek pro výpočet koeficientu přestupu kyslíku K_La, který je použit pro určení (OC) a zjištění procentuálního využití kyslíku E. Hodnoty i s mezivýpočty pro obě technologie jsou uvedeny v tabulce 5. Ukázky linearizovaných průběhů při jedné intenzitě aerace pro všechny stupně plnění oběma typy nosiče jsou na obr. 27.

<i>Plast.</i> <i>nosiče</i> Plnění	K _⊾ a 1/h	(OC) g/(m³.h)	<i>Průměr</i> <i>(OC)</i> [g/(m ³ .h)]	E %	E % / m (na výšku hladiny)
10%	0,07	186,0		1,10	2,75
20%	0,07	182,1		1,08	2,70
30%	0,06	172,5		1,02	2,55
40%	0,06	169,2	163,5	1,00	2,50
50%	0,05	142,8		0,85	2,13
60%	0,05	148,7		0,88	2,20
70%	0,05	140,3		0,83	2,08

Nano bambule Plnění	K _⊾ a 1/h	(OC) g/(m³.h)	<i>Průměr</i> (OC) [g/(m ³ .h)]	E %	E % / m (na výšku hladiny)
10%	0,07	298,3		1,77	4,43
20%	0,05	140,9		0,83	2,08
30%	0,04	115,9		0,69	1,73
40%	0,04	119,1	160,6	0,70	1,75
50%	0,05	131,9		0,78	1,95
60%	0,06	154,5		0,91	2,28
70%	0,06	165,4		0,98	2,45

Tab. 5: Efektivita využití dodaného kyslíku pro různé stupně plnění nosiči biomasy při intenzitě aerace 11 m³/(m³.h)







Obr. 27: Linearizované průběhy nárůstu koncentrace kyslíku obsahující směrnice přímek (při jedné intenzitě aerace)

5.3.5 Simulace reálné průmyslové vody

Vzhledem k vysoké salinitě, zpracovávané modelové vody 30 gl⁻¹ z Lučebních závodů Draslovka, bylo nutné simulovat snížený koeficient přestupu kyslíku zajištěním podobné koncentrace rozpuštěných solí **[13]**. Jinak tyto testy probíhaly za stejných podmínek jako předešlé. Průběhy narůstání koncentrace kyslíku v čase a jeho linearizace pro max. plnění dvěma typy nosičů jsou zachyceny na obr. 28.





Obr. 28: Naměřený průběh oxygenace a průběh její linearizace při simulaci reálných vod s nosiči a) Anox Kaldnes K3, b) nanobambule

Hodnoty v tab. 6 pro standardní a maximální stupeň plnění, ukazují na vyšší (OC) při náplni bioreaktoru tvořené z PE nosiče. Avšak rozdíly nejsou významného charakteru, stejně tak jako malé navýšení (OC) při max. 70% plnění dostatečně neprokázalo vliv plnění na oxygenační kapacitu.

Experiment & Plnění %	<i>Aerace</i> [l/hod]	/ _v [m³/(m³.hod)]	<i>l_A</i> [m³/(m².hod)]	<i>K_La</i> [1/h]	<i>(OC)</i> [g/(m ³ .h)]	<i>Průměr (OC)</i> [g/(m ³ .h)]	E [%]	<i>E</i> (na výšku hladiny) [% / m]
Nanobambule 30%	800	10,23	3,48	5,80	213,2		1,34	1,97
Nanobambule 30%	1000	12,79	4,35	4,97	193,1	210,5	0,97	1,43
Nanobambule 30%	1400	17,90	6,09	5,80	225,2		0,81	1,19
Anox K3 30%	800	10,23	3,48	6,62	223,1		1,40	2,06
Anox K3 30%	1000	12,79	4,35	6,62	240,3	254,8	1,10	1,62
Anox K3 30%	1400	17,90	6,09	7,45	301,2		1,08	1,59
Nanobambule max. 70%	1400	17,90	6,09	7,45	289,6	310	1,04	1,53
Anox K3 max. 70%	1400	17,90	6,09	9,11	330,4	510	1,14	1,68

Tab. 6: Oxygenační kapacita a efektivita využití kyslíku pro obě porovnávané technologie nosiče

5.3.6 Zhodnocení výsledků

Při stanovování oxygenační kapacity byly hodnoty vyjadřující schopnost systému dodávat kyslík vztaženy k objemu. Proto bude při návrhu technologických parametrů určujícím parametrem *objemová respirační rychlost*. Při hodnocení provzdušňování je vyžadováno sledování oxygenace celého objemu, a tedy i respirační rychlost je nutné vztáhnout k objemu a ne k sušině kalu. Není zapotřebí detailní identifikace jednotlivých vlivů (včetně růzých frakcí biomasy) působících na spotřebu kyslíku, ale je nutné znát spotřebu kyslíku jako celku. Specifická respirační rychlost je informativního charakteru.

Vyšší (OC) byla naměřena s náplní z PE nosičů, ale rozdíly nejsou významné. Při maximálním stupni plnění byla oxygenační kapacity opět o něco vyšší. Přímá závislost mezi stupněm plnění a intenzitou aerace nebyla pozorována.

Pro návrh systému byla vyhodnocena jako dostačující intenzita aerace 1000 l/h, i když by mohla být i nižší, neboť je zapotřebí zachovat rezervu. V tabulce 7 je uveden souhrn hodnot oxygenační kapacity při vybrané intenzitě aerace.

Průměr (OC) [g/(m ³ .h)]	<i>(OC)</i> [g/(m³.h)]	<i>Aerace</i> [l/hod]	<i>(OC)</i> [g/(m ³ .h)]	<i>Aerace</i> [l/hod]	<i>(OC)</i> [g/(m³.h)]	<i>Aerace</i> [l/hod]
	298,3	1000	186,0	1000	135,6	1000
	140,9	1000	182,1	1000	229,7	1000
	115,9	1000	172,5	1000	155,3	1000
173 5	119,1	1000	169,2	1000	172,1	1000
173,5	131,9	1000	142,8	1000	131,6	1000
	154,5	1000	148,7	1000	118,0	1000
]	165,4	1000	140,3	1000	134,6	1000
]	301,2	1000	289,6	1000	225,2	1000

Tab. 7 : Oxygenační kapacita při zvoleném provzdušňování

Z tabulky hodnot oxygenační kapacity při intenzitě aerace 1000 l/hod byla vyjádřena *optimální oxygenační kapacita :*

 $(OC)_{optim} = (\Sigma(OC)_i/n) \doteq 180 [mg/(l.hod)], \text{ pro } i=1,2,..n, j=1,2,..m, \text{ kde } n=24, m=20.$

Je možné očekávat max. spotřebu kyslíku blížící se oxygenační kapacitě < 200[mg/(g.hod)].

Z ekonomického hlediska se sledovala hodnota výtěžku, která činila $E^+ = (OC)_V/W =$ =24.200/1000.1,8 = 2,67 kg/kWh, kde W je spotřeba elektrické energie v kWh/(m³.d). Výsledek je ve shodě s hodnotami uváděnými v literatuře **[1,2]** pro pneumatickou aeraci za standardních podmínek. Parametr E^+ je užitečný při porovnávání různých aeračních zařízení.

5.4 Respirační rychlost

5.4.1 Postup měření

Při práci s biomasou výsledky obecně platné, ale vztahují se ke konkrétním podmínkám za kterých bylo měření provedeno. Tj. typ funkční skupiny mikroorganismů (heterotrofní), koncentrace biomasy (specifická respirační rychlost), metodě měření (v čisté vodě). Tato skutečnost se vyjadřuje pomocí řady indexů uváděných za označením veličiny. Při měřeních provedených v rámci této práce se setkáme s respirační rychlostí heterotrofních mikroorganismů H, specifickou vztaženou k sušině kalu X, za oxických podmínek O a měřenou metodou v čisté vodě pro určení nejvyšší rychlosti max. Pak budeme *specifickou respirační rychlost* značit $\mathbf{r}_{X.O.H.max}$ a vyjadřujeme pomocí vztahu:

$$r_{X,O,H,max} = r_{V,O,H,max} / X$$
. (0.53)

Udává rychlost spotřeby kyslíku v [mg/(g.hod)] organotrofními (*heterotrofními H*) oxickými mikroorganismy. Používá se ke stanovení minimální potřebné hodnoty okysličování systému (udávané oxygenační kapacitou) pro životní metabolické procesy biomasy. Sušina biomasy X se nejčastěji stanovuje filtrací a vysušením.

Cílem provedených kinetických tzv. "*batch testů*" bylo získat podrobnější údaje o stavu biomasy. Označením batch testy je myšleno, že měření probíhá v podmínkách jednorázové kultivace, jejíž předností je časová nenáročnost. Avšak při interpretaci výsledků je nutné vzít na vědomí, že se jedná o odlišné podmínky než jsou u reálného biologického procesu (kontinuální s možnou recirkulací), kdy může docházet k dělení biomasy nízkého stáří a v důsledku toho ke zkreslení hodnot narůstáním rychlosti. Proces by měl probíhat za počátečního poměru substrátu k biomase S/X < 1.

Pro stanovení respirační rychlosti je určující sledování měření ve fázi *maximální respirační rychlosti*, která je potom ve zlomu v grafu nahrazena značně pomalejší rychlostí respirace v endogenní fázi, tzv. zbytková respirační rychlost. V tomto konkrétním případě OV obsahují navíc DPG, které tvoří pozadí. Hodnota snížené respirace se může odečíst pro nalezení maxima příslušejícího jen heterotrofní frakci a hlavnímu substrátu(obr. 30 níže). Určuje se na základě sledování rychlosti spotřeby rozpuštěného kyslíku odpovídající rychlosti odbourávání substrátu z vody. V průběhu měření se udržuje stálá teplota.

Důležitým údajem pro stanovení respirační rychlosti, jak již bylo zmíněno, je sušina kalu, která se zjišťuje před provedením testů na stanovení r. Pro dosažení přiměřené doby experimentu je výhodný poměr koncentrace substrátu ku koncentraci sušiny kalu S/X okolo 0,2 g/g. Výchozí hodnota koncentrace kyslíku by měla být nejméně 6 mg/l, ale při vyšších koncentracích se mohou vyskytovat problémy s přesycením.

Před vlastním experimentem se odebere vzorek a změří sušina kalu X ze 40 ml vzorku vody přefiltrováním, vysušením v peci a zvážením. Změřená hodnota sušiny kalu $X_{měr}$ se přepočtem vztáhne na jednotku objemu

$$X = X_{m \check{e}\check{r}} / V [mg / l].$$

(0.54)

Experimenty se nejlépe provádí v respirometrické cele, ve které je zabráněno volnému přístupu vzduchu k hladině biologické směsi. V průběhu kinetického testu se střídají periody měření spotřeby kyslíku s periodami provzdušňování, jehož realizace je zachycena na obrázku 29.



a) měření biologické spotřebyb) perioda provzdušňování rozpuštěného kyslíku

Obr. 29: Reálné provedení kinetických testů (na příkladu PE nosičů)

Realizace experimentu je schematicky znázorněna na obr. 25. V první fázi měření, okamžitě po uzavření aktivační směsi v respirometrické cele (1), se začne spotřebovávat kyslík a začne klesat jeho koncentrace. V tom okamžiku je potřeba začít zapisovat měřícím přístrojem WTW hodnoty z kyslíkové sondy (2) v závislosti na čase a to do doby než kyslík poklesne k dolním hodnotám koncentrace okolo 2 mg/l. Potom následuje perioda aerace a celý cyklus se několikrát opakuje až dojde ke zlomu indikujícímu odstranění substrátu. Ke dnu nádoby je ve fázi provzdušňování přiváděn vzduch provzdušňovací fritou (3), jelikož měření respirační rychlosti se v cyklech mění s periodou aerace. Pro zachycení endogenní fáze se cyklus provádí ještě alespoň jednou, což nebylo nutné provádět vždy, neboť významná rychlost pro stanovení technologických parametrů byla maximální respirační rychlost před odstraněním substrátu. V průběhu měření bylo zajištěno míchání za pomoci magnetického míchadla (4), pro zajištění homogenity směsné kultury mikroorganismů a kyslíku.



Obr. 25: Respirometrická cela uzpůsobená pro kinetické testy se schematicky znázorněným příslušenstvím

Ze změřených dat koncentrace kyslíku a času se nejdříve vypočítává objemová respirační rychlost $r_{V,H,max}$

$$\mathbf{r}_{\mathrm{V,H,max}} \doteq \frac{\left|\Delta c_{O_2}\right|}{\left|\Delta t\right|} \left[\frac{mg}{l \cdot hod}\right],\tag{0.55}$$

a to z podílu absolutních hodnot rozdílu koncentrace rozpuštěného kyslíku ku rozdílu příslušných dob; nebo za pomoci softwarového vybavení proložením přímky a zjištěním její směrnice (OBR níže). Tato zjištěná hodnota ovšem není vztažena ke koncentraci biomasy a nevyjadřuje tak její aktivitu přímo k množství mikroorganismů, protože pro různé koncentrace biomasy mohou být objemové respirační rychlosti stejné. Proto se přistupuje ke vztažení této objemové respirační rychlosti $r_{V,H,max}$ ke koncentraci sušiny kalu X [1]. Potom pro specifickou respirační rychlost platí:

$$\mathbf{r}_{\mathrm{X,H,max}} = \frac{\mathbf{r}_{\mathrm{V,H,max}}}{\mathbf{X}} \left[\frac{M}{M \cdot T} \right] \left[\frac{mg}{g \cdot hod} \right] \left[\frac{g}{g \cdot den} \right],\tag{0.56}$$

a dle potřeby se používá jeden z několika obvyklých způsobů vyjadřování fyzikálních jednotek, podle symbolů rozměrů příslušných veličin hmotnosti a času, známých z rozměrové analýzy.

U části zkoušek byl přidáván anilin, aby bylo dosaženo maximální sledovatelné aktivity biomasy. K tomu bylo použito roztoku anilinu o koncentraci 4 mg/ml, která byla vždy stejná. Například nejčastěji bylo přidáváno 3,5 ml tohoto roztoku, což činilo 14 mg anilinu dodaného před započetím testu.

5.4.2 Kinetické testy

Série testů začínali zkouškami bez nosičů biomasy s nižší koncentrací mikroorganismů, a to proto, že v těchto počátečních fázích se biocenóza selektivního degraderu začínala kultivovat a vyšší aktivity se podařilo dosáhnout až o několik týdnů později **[44]**. Ale tyto první údaje poskytly informace o vlivu anilinu na rychlost respirace; tedy situace pokud je anilin přítomný a pokud není. Přidání anilinu zvyšuje respirační rychlost až dvojnásobně. Pokud se ale testy provádějí ve vodě z odtoku je rychlost nižší. Zřejmě z důvodu vyšší frakce odumřelých mikroorganismů, způsobeným absencí provzdušňovacího systému. Hodnoty jsou uvedeny v tab. 8:

Podmínky Experimentu	X [mg/l]	r΄_{V,H,max} [mg/(l.hod)]	r΄_{X,H,max} [mg/(g.hod)]
VODA BIOREAKTORU; BEZ PŘIDÁNÍ ANILINU	275	2,37	8,62
VODA BIOREAKTORU; 3,5 ml ANILINU	275	6,3	22,91
VODA Z ODTOKU; 3,5 ml ANILINU	325	2,58	7,94

Tab. 8: Prvotní kinetické testy se sníženou aktivitou

Experimenty sledují rychlost respirace na vzorcích vody kumulované a zachytávané na odtoku z bioreaktoru. Opět vykazují vyšší hodnoty při dodání anilinového roztoku (tab. 9). Respirace u těchto vzorků probíhala pomalu, což potvrzuje domněnku vyššího odumírání heterotrofních organismů. Je zřejmé, že je to důsledek neprovzdušňování vody této nádrže na odtoku z biorektoru, jenž je okysličován.

Podmínky Experimentu	X [mg/l]	ŕ_{V,H,max} [mg/(l.hod)]	r′_{X,H,max} [mg/(g.hod)]
VODA Z ODTOKU; BEZ PŘIDÁNÍ ANILINU	330	4,17	12,62
VODA Z ODTOKU; 3,5 ml ANILINU	330	4,38	13,29

|--|

Rozdíl ve specifických respiračních rychlostech je závislý na hodnotách sušiny kalu X. I když jsou objemové respirační rychlosti podobné, tak specifické respirační rychlosti jsou pochopitelně nižší při větším množství biomasy. Při testech byly, pro vyjádření specifické respirační rychlosti r_x , použity průměrné hodnoty X, stanovované minimálně ze tří hodnot z laboratorních rozborů provedených společností Aquatest v Praze. V tab. 10 jsou uvedena množství sušiny ze souboru hodnot pro daný nosič, jež jsou použity v níže diskutovaných výsledcích.

Měření	X [mg/l]
Nanobambule	116
PE nosič	270

Tab. 10: Průměrné hodnoty sušiny biomasy

Následující testy byly provedeny v pokročilejších fázích pěstování kultury mikroorganismů, kdy byla aktivita směsi vyšší než v případě předchozích experimentů. To má za následek vyšší hodnoty objemových respiračních rychlostí.

Ale zvyšování množství biomasy nebylo v přímé úměře se zvyšováním specifické respirační rychlosti vztažené k sušině kalu. Při měřeních se sušinou X = 270 mg/l (tab. 11) byly při srovnatelných objemových rychlostech *specifické respirační rychlosti r_X* vyšší než u měření se sušinou X > 3 g/l (tab. 19).

V době, kdy ještě nebyly dostupné nanovlákenné nosiče v požadovaném množství, byly provedeny kinetické testy s PE nosičem K3. Výsledky v tab. 11 mohou dobře posloužit k porovnání hodnot respirace zpočátku s nárůstem respirace proměřovaným později, na lépe vypěstované mikrokultuře bioreaktoru (výsledky níže v podkapitole *Kinetické testy s biomasou a nosiči*). V pozdějších experimentech se suspenzí z bioreaktoru s plastovým nosičem, byla průměrná hodnota objemové respirační rychlosti *69 mg/(l.hod)*, což je výsledek více jak 3x vyšší.

Podmínky Experimentu	X [mg/l]	r΄_{V,H,max} [mg/(l.hod)]	r΄_{X,H,max} [mg/(g.hod)]
VODA BIOREAKTORU; BEZ PŘIDÁNÍ ANILINU	270	17,64	65,33
VODA BIOREAKTORU; 3,5 ml ANILINU	270	22,61	83,74
VODA BIOREAKTORU; 3,5 ml ANILINU	270	20,16	74,68
VODA BIOREAKTORU; 3,5 ml ANILINU	270	22,68	84
VODA BIOREAKTORU; 3,5 ml ANILINU	270	20,52	76

Tab. 11: Kinetické testy na vzorcích vody pouze s PE nosičem

Experimenty provedené s přidáním 0,5 ml roztoku anilinu na začátku testu, ilustrují jak se z biologické směsi odstraňuje substrát. Odstranění substrátu z odpadní vody se dosahuje provedením několika period střídajících samotné měření a provzdušňování. Naměřené hodnoty těchto respiračních rychlostí jsou v tab. 12, kde poslední hodnota ukazuje výrazné zpomalení v důsledku odstranění přítomného substrátu, tzv. zbytkovou respirační rychlost.

Podmínky Experimentu	X [mg/l]	r΄ _{V,H,max} [mg/(l.hod)]	r΄_{X,H,max} [mg/(g.hod)]
VODA BIOREAKTORU; 0,5 ml ANILINU	270	29,52	109,34
VODA BIOREAKTORU; - mi ANILINU	270	21,6	80
VODA BIOREAKTORU; - ml ANILINU (zbytková respirace)	270	9,68	35,85

Tab. 12: Periodické kinetické testy

Průběhy kinetického testu jsou ukázány v grafech na obrázku 30 a ukazují úbytek kyslíku způsobený respirací biomasy v několika periodách, charakteristických počáteční vysokou maximální rychlostí poklesu. Při procesu se odstraňuje substrát a v důsledku jeho spotřebování dochází ke zlomu a přechodu do endogenní fáze s nízkou rychlostí spotřeby kyslíku s pozadím DPG o koncentraci 500-800 mg/l. Specifická CHSK_{DPG}= 2gCHSK/gDPG. Z přímek poklesu kyslíku, v jednotlivých dvojicích bodů zvlášť pro každou periodu, se vypočítají respirační rychlosti a vynese se křivka OUR (Oxygen Uptake Rate) vs. čas (obr. 30b). Odebíráno z modelu, který byl maximálně zatěžovaný, aby se zjistila max. respirace.



Obr. 30:Kinetický test na stanovení respirační rychlosti: a) Periody sledovaného poklesu koncentrace kyslíku při odstraňování substrátu, b) Křivka ukazující průběh respirační rychlosti s fází max. specifické resp. rychlosti a s endogenní fází

První část s průběhem *respirační rychlosti (OUR)* na obr. 30a ukazuje maximální respirační rychlost a druhá pak endogenní fázi respirace biomasy. Pokud numericky stanovíme integrál této křivky, získáme údaj o množství spotřebovaného kyslíku během experimentu. Pokud odečteme část křivky se zbytkovou respirační rychlostí, získáme z integrálu množství kyslíku $\Delta O = 15,4$ mg/l použitelné v rovnici S=O/(1-Y_H)=> (číslo této rovnice). Koeficient produkce heterotrofní biomasy z literatury je Y_H=0,58. Potom množství odstraněného substrátu $\Delta S = 36,7$ mg (CHSK) v 0,5 *l* odpadní vody. Podíl rozložitelného substrátu při sušině kalu X = 270 mg/l činí:

$$Podíl = \frac{\Delta S}{X} = \frac{0,0733}{0,270} \doteq 27 \%$$
.

Následující průběh na obr. 31 dokumentuje vliv množství anilinu pro hodnoty uvedené v tab. 13. Ukazuje se, že jeho množství rychlost zkoušek neovlivňuje. Přidává se na počátku testů pouze z důvodu urychlení biologického procesu a jako substrát na syntézu biomasy. Dostatečné je i menší množství. Na základě výsledků se ukázalo, že i malé množství anilinu výrazně zrychluje respiraci biomasy.

Podmínky Experimentu	X [mg/l]	r΄_{V,H,max} [mg/(l.hod)]	r΄_{X,H,max} [mg/(g.hod)]
1. VODA BIOREAKTORU; 0,25 ml roztoku ANILINU	270	37,08	137,33
2. VODA BIOREAKTORU; 0,5 ml roztoku ANILINU	270	30,6	113,33
3. VODA BIOREAKTORU; 1 ml roztoku ANILINU	270	33, 12	122,67
4. VODA BIOREAKTORU; 1,5 ml roztoku ANILINU	270	34,92	129,26

Tab. 13: Kinetické testy s anilinem se střední aktivitou biomasy



Obr. 31: Kinetické testy na stanovení/ověření vlivu přidávaného anilinového roztoku (pozn.: množství roztoku s anilinem s koncentrací 4 mg/ml)

Přehled stanovených koncentrací sušiny kalu, objemových a specifických respiračních rychlostí i s podmínkami při nichž byly měření prováděna, je v následujících tabulkách. Hodnoty specifických respiračních rychlostí byly posuzovány z hlediska vlastností při jednotlivých podmínkách. Srovnány jsou vlastnosti vzorků z bioreaktoru se vzorky vody z odtoku v tab. 14 a jejich průměrné hodnoty. Jak je ukázáno, vzorky z bioreaktoru mají vyšší aktivitu a průměrně

dosahují 6x vyšší rychlosti respirace. Zřejmě z důvodu vysoké frakce odumřelých mikroorganismů ve vodě z odpadu.

Srovnání skupin vzorků s přidaným anilinem a těch bez anilinu vychází respirace cca 3x lépe pro experimenty s anilinem. Výsledky potvrzují, že anilin plní svoji funkci hlavního substrátu a respiraci biomasy urychluje. Jejich přehled i se středními hodnotami je v tabulce 15.

Pořadov é číslo	Podmínky Experimentu (Vzorky Vody z bioreaktoru vs. Voda z odtoku)	X [mg/l]	r _{V,H,max} [mg/(l.hod)]	r _{X,H,max} [mg/(g.hod)]
1.		270	17,64	65,33
2.		270	22,61	83,74
3.		270	20,16	74,68
4.		270	22,68	84
5.		270	20,52	76
6.	Vzorky z bioreaktoru	270	29,52	109,34
7.		270	21,6	80
8.		270	37,08	137,33
9.		270	30,6	113,33
10.		270	33, 12	122,67
11		270	34,92	129,26
	PRŮMĚRNÁ HODNOTA		26,4	97,8
1.		330	4,17	12,62
2.	vzorky z odtoku	330	4,38	13,29
	PRŮMĚRNÁ HODNOTA		4.3	12.95

Tab. 14:Přehled objemových a specifických respiračních rychlostí + průměrné hodnoty vzorků vody z bioreaktoru vs. vody z odtoku

Pořadov é číslo	Podmínky Experimentu (Vzorky S anilinem vs. Bez anilinu)		r΄_{V,H,max} [mg/(l.hod)]	r΄_{X,H,max} [mg/(g.hod)]
1.		270	22,61	83,74
2.		270	20,16	74,68
3.		270	22,68	84
4.		270	20,52	76
5.		270	29,52	109,34
6.	vzorky s pridavkem anilinu	270	21,6	80
7.		270	37,08	137,33
8.		270	30,6	113,33
9.		270	33, 12	122,67
10.		270	34,92	129,26
	PRŮMĚRNÁ HODNOTA		27,3	101
1.		275	2,37	8,62
2.	Bez přídavku anilinu	330	4,17	12,62
3.			17,64	65,33
	PRŮMĚRNÁ HODNOTA	8,1	28,9	

Tab. 15: Přehled objemových a specifických respiračních rychlostí + průměrné hodnoty vzorků s anilinem vs. vzorků bez anilinu

5.4.3 Kinetické testy s biomasou a nosiči

Účelem série dvou typů kinetických testů:

a) série s 30% plněním nosiče biofilmu a 70% suspenze

b) srovnávací série kinetických testů pouze se suspenzí,

bylo získat data pro vyjádření specifické respirační rychlosti připadající na biofilm fixovaný na nosičích. Záměrem bylo určit vliv na rychlost respirace způsobený imobilizovaným biofilmem, tj. stanovit orientačně rozdíl připadající jen na biofilm na nosiči po odečtení rychlosti získané v samotné suspenzi v poměru k zabíranému objemu. Na obr. 32 jsou vlevo zobrazeny experimenty s plastovými nosiči a vpravo s nanovlákennými nosiči.



Obr. 32: Respirační testy se 30% plněním plastovým a nanovlákenným nosičem a testy pouze ze suspenzí bez nosičů obsaženou ve vodě reaktorů

Biofilm fixovaný na nosič se stanovuje vážením před a po ponoření na 2,5 hodiny do kyseliny chromsírové CrSo₄, čímž se nanesený biofilm odstraní z povrchu nosičů. Sušina je pak vypočtena z rozdílu těchto hmotností nosiče. Hodnoty sušiny biomasy na obou typech nosiče v laboratorních podmínkách jsou v tab. 16 a 18. Pro PE nosič jsou dostupné hodnoty též z provozních podmínek LZ Draslovka, a.s. – tabulka 17.

Pořado	Hmotnost PE nosič & Biomasa [g]	Hmotnost po vymytí v CrSo ₄ [g]		Jednotlivé
vé číslo		PE nosič	Biomasa X	průměry biomasy [g]
1.	1,002	0,935	0,067	0,071
2.	0,961	0,886	0,075	
1.	0,925	0,874	0,051	0,052
2.	0,980	0,927	0,053	
1.	0,901	0,861	0,040	0,046
2.	0,894	0,843	0,051	
1.	0,917	0,872	0,045	0,055
2.	1,007	0,943	0,064	
1.	0,906	0,850	0,056	0,055
2.	0,877	0,824	0,053	
1.	0,922	0,836	0,086	0,077
2.	0,923	0,855	0,068	
1.	0,965	0,910	0,055	0,054
2.	0,911	0,870	0,041	
3	0,967	0,900	0,067	
Э.	0,307	0,900	0,007	L Celkový průměr: 0,0586 g

Tab. 16: Stanovení sušiny X imobilizované na nosičích Anox Kaldnes™ v laboratorních podmínkách

Pořado	Hmotnost	Hmotnost po vymytí v CrSo₄ [g]		Jednotlivé
vé číslo	PE nosič & Biomasa [g]	PE nosič	Biomasa X	průměry biomasy [g]
1.	0,921	0,882	0,039	
2.	0,888	0,840	0,048	0,039
3.	0,856	0,825	0,031	
				Celkový průměr: 0.039 a

Tab. 17: Stanovení sušiny X imobilizované na nosičích Anox Kaldnes™ v provozních podmínkách

Pořado	Hmotnost	Hmotnost po vymytí v CrSo₄ [g]		4 Jednotlivé
vé číslo	Nanobambule & Biomasa [g]	Nanobambule	Biomasa X	průměry biomasy [g]
1.	0,960	0,840	0,120	
2.	0,930	0,970	0,040	0,18
З.	1,310	0,930	0,380	
				Celkový průměr: 0,18 g

Tab. 18: Stanovení sušiny X imobilizované na nanovlákenných nosičích v laboratorních podmínkách

Tyto experimenty probíhaly s 30% sypným objemovým plněním nosiči v 1 litrové respirometrické cele, což činilo 41 kusů plastových nosičů K3 a 17 kusů nanobambulí. Zbytek objemu byl doplněn vodou se suspenzí biomasy z příslušného bioreaktoru.

Podmínky Experimentu	X [g/l]	ґ_{V,H,max} [mg/(l.hod)]	<i>ľ_{X,H,max}</i> [mg/(g.hod)]
	4	82,8	20,7
	4	109,44	27,4
	4	119,88	30
	4	151,98	38
30% PLNENI NANOBAMBOLEMI	4	153	38,3
	4	82,8	20,7
	4	70,92	17,7
		110	27,5
	3,3	62,64	19
	3,3	62,64	19
	3,3	64,8	19,6
	3,3	65,16	19,8
30% PLNENI PLASTOVYMI NOSICI	3,3	73,44	22,3
	3,3	64,08	19,4
	3,3	71,64	21,7
		66,3	20,1
	0,116	81,72	705
100% SUSPENZE Z REAKTORU	0,116	87,84	757
S NANOBAMBULEMI	0,116	99,18	855
		89,6	772
	0,270	66,96	248
100% SUSPENZE Z REAKTORU S PLASTOVÝMI NOSIČI	0,270	72,72	269
	0,270	70,2	260
	0,270	66,96	248
		69	256

Tab. 19 : Kinetické testy pro zachycení vlivu samotného fixovaného biofilmu na obou typech nosiče

Ve výše uvedené tabulce již byly hodnoty sušiny samostatné suspenze: a) $X_{100\%SuspNano} = 0,116g/l$, b) $X_{100\%SuspPE} = 0,270g/l$. Při plnění 30% nosiči a průměrné hodnotě sušiny v suspenzi s nanonosičem 0,116g/l je v 70% objemu testovaného vzorku $X_{70\%SuspNano} = 0,116 * 0,7 = 81 \text{ mg/l}.$

Průměrná hodnota biofilmu na 1 ks nanobambule byla 0,18 g a tedy na 17 kusech zabírajících zbylých 30% objemu je $X_{Nano30\%} = 3,06 \text{ g} = 10,2 \text{ g/l}$. V suspenzi z bioreaktoru s PE nosičem byla v 0,7 litru $X_{60\%SuspPE} = 0,270 * 0,71 = 189 \text{ mg/l}$. Pro plastové nosiče K3 činila biomasa 0,0586 g na jeden kus. Na objem 300 ml jich bylo zapotřebí 41 kusů s celkovou sušinou $X_{PE30\%} = 2,4 \text{ g} = 8 \text{ g/l}$.

V jednom litru testované směsi pro vlákenný nosič byla celková sušina $X_{Nano} = 10,2*0,3+0,116*0,7 = 3,1 \text{ g/l}$ a pro PE nosič $X_{PE} = 8*0,3+0,270*0,7 = 2,6 \text{ g/l}$. Výsledky jsou shrnuty v tab. 19.

Pro účely stanovení technologických parametrů je rozhodující veličinou objemová respirační rychlost. Tedy jakou spotřebu má výsledná náplň bioreaktoru bez nutnosti detailně rozlišit podíly vlivu jednotlivých složek. Sledovalo se, jak se chová náplň takto v celku a není bezpodmínečně rozlišeno, co je způsobeno jen biomasou na nosiči. Jelikož se nesledují jednotlivé biologické procesy, ale celková aktivita náplně bioreaktoru, není zapotřebí sledovat respirační aktivitu na 1 g biomasy a hodnoty specifické respirační hodnoty slouží jen jako doplňující informace. Cílem bylo najít maximum objemové respirace.

Je vidět, že nejrychleji probíhala respirace při testech s biomasou fixovanou na nanovlákenný nosič; asi 1,5 rychleji než v případě dodání biofilmu na PE nosiči. Z výsledků se dá usoudit (při tomto uspořádání) též na zanedbatelný vliv plastových nosičů s biofilmem na zvýšení respirační rychlosti oproti samostatné suspenzi. Hodnoty jsou téměř shodné. S přidáním nanobambulí došlo k očekávanému navýšení max. respirační rychlosti.

5.4.4 Zhodnocení výsledků

Nejvyšší respirační rychlosti byly tedy naměřeny při pokusech s vodou a biomasou fixovanou na vlákenný nosič. Musí být podotknuto, že výsledky se samostatnou suspenzí pro obě technologie nosiče, mohou být ovlivněny rozdílnými podmínkami v závislosti na různých fázích metabolismu dané biomasy v každém z bioreaktorů. Podíly exogenní a endogenní frakce se tak pochopitelně mohou lišit, jelikož jejich kultivace probíhá v oddělených, na sobě nezávislých, systémech.

Pro stanovení technologických parametrů je rozhodujícím parametrem objemová respirační rychlost, protože pro návrh systému je potřeba znát spotřebu kyslíku jako celku. Je možné očekávat takovéto maximální objemová respirační rychlosti cca 150 mg/l.hod pro které je hodnota oxygenační kapacity 200 mg/l.hod u 30% plnění nanobambulí dostatečná. Při max. plnění vlákenným nosičem je rychlost respirace 220 g/(m³.hod) a potřebná oxygenační kapacita (OC) je 300 g/(m³.hod). Intenzita aerace 11 m³/(m³.h) byla při výšce vodního sloupce 40 cm dostačující a mohla by být i nižší, ale je zapotřebí zachovat přiměřenou minimální rezervu 30%.

5.5 Hydraulická charakteristika

Biologické čištění odpadních vod se dělí na *čištění směšovací* a *čištění s postupným tokem*. Závisí to na uspořádání systému. Práce se zabývá hodnocením průtočného laboratorního modelu systému založeného na směšovacím principu, za účelem udržování nanobambulí míchaných ve vznosu. Systému, blížícímu se svým chováním ideálnímu míšení, kde složení každého elementu tekutiny je stejné a pro který je při hodnocení rozhodující hydraulická charakteristika. Toto provedení je častější. Jedná se o provzdušňovaný bioreaktor s maximálním objemem 200 l.

Druhým ideálním extrémem, který by mohl být využit je *pístový tok*, který se vyskytuje v dlouhých protékaných nádržích a rychlost průtoku je v každém bodě průtočného profilu stejná.

5.5.1 Postupy měření

Na základě znalostí okysličování nádrže vyjádřeného *oxygenační kapacitou* systému, spotřebou kyslíku určenou *respirační rychlostí*, předpokládaným přítokem a nutnou dobou zdržení vody v nádrži (závisí na koncentraci znečištění a rychlosti jeho odstraňování), lze navrhnout pro systém potřebnou velikost nádrže a odtok, které se ověří zkouškami hydraulické charakteristiky.

5.5.2 Fotometrie

Metoda vizuálního sledování pohybu objektů speciální kamerou, byla vyzkoušena při sledování trajektorií nanobambulí. Použití metody se ukázalo jako obtížně prakticky využitelné, protože bylo problematické dosáhnout dostatečného kontrastu s okolním prostředí. Mimoto bylo zapotřebí zachytit vzájemné interakce většího počtu nanobambulí, kde docházelo k očekávanému překrývání a záměně sledovaných objektů. Proto se ustoupilo od experimentálního použití fotometrie ke standardním metodám používaným v technologii vody. I z důvodu obtížné interpretace získaných výsledků, bylo sledování trajektorií nanobambulí jednoznačně doplňkovým měřením.

5.5.3 Metoda vzruchu a odezvy

Odezvová křivka se měří *metodou vzruchu a odezvy* a jejím účelem je zjišťování stupně míšení. Provádí se jednorázovým vpravením značkovací látky – *vzruch* a měří se koncentrace stopovače na výstupu – *odezva* [4]. Zkouška probíhá vnesením vhodné stopovací látky v čase t = 0 tak, aby na výstupu byly dostatečné koncentrace pro její detekci, což u některých látek znamená použít velmi koncentrované roztoky. V nejhorším případě by mohly tyto látky svojí hustotou ovlivnit sledovanou hydraulickou charakteristiku. Proto bylo pro experimenty použito barvivo *Rhodamine B*, které je vhodné pro měření na malých laboratorních zařízeních (ekologické, neovlivňuje hydraulickou charakteristiku). Koncentrace stopovací látky v závislosti na čase se pak snadno měří fotometricky. Absorbance byla měřena spektrometricky (při vlnové délce 553 nm) na 16 vzorcích odebíraných po 1 sec po vnesení 100ml roztoku s 0,5g fluorescenčního barviva Rhodamine B (červené) na jeden konec laboratorní nádrže naplněné vodou o objemu 190 litrů a tím se vizuálně i koncentračně sledovalo míšení při aeraci v systému (obr. 33). Křivka získaná tímto měřením je na obrázku 34.



Obr. 33: Demonstrace a průběh zkoušky metodou vzruchu a odezvy (s barvivem Rhodamine B)



Obr. 34: Odezvová křivka s použitím barviva Rhodamine B

Odezvová křivka, která se touto metodou získá, je obecně pro směšovací systém znázorněna na obrázku 35. Mžikové vnesení stopovací látky se schematicky značí *Dirackovou* δ *funkcí* v čase t = 0:



Obr. 35: Teoretická odezvová křivka pro metodu vzruchu a odezvy

V případě prvních provedených hydraulických zkoušek nebyl průběh u odezvové křivky celý a obsahoval pouze část s přirůstající koncentrací v čase (obr. 36). To proto, že systém měl ve srovnání s celkovým objemem nádrže zanedbatelný odtok, a to způsobovalo extrémně dlouhý čas odtoku stopovače z nádrže. Odtok druhou část grafu s úbytkem koncentrace téměř neovlivňuje a pokles je minimální. Avšak tyto první zkoušky byly prováděny za účelem sledování rozmíchání stopovací látky z důvodu ověření, že použitý aerační systém je dostatečný pro tyto účely. Později byly do modelu přidány adekvátně velký přítok, odtok a

provedeny další zkoušky za účelem získat kompletní průběhy odezvové křivky, jež jsou prezentovány níže.

Vliv množství stopovací látky na průběh odezvové křivky byl sledován po přidání soli NaCl. Získaly se tak další odezvové průběhy a sledovalo se, zda hustota roztoku s přidaným stopovačem ovlivní hydraulickou charakteristiku během měření nárůstu jeho koncentrace na výstupu (grafy na Obr. 4). Měření zachycují rychlý průběh promíchání stopovací látky v celém objemu nádrže.



Obr. 36 : Odezvové křivky pro různé koncentrace stopovací látky

Odezvová křivka na obr. 37 ukazuje naměřenou charakteristiku vodivosti získanou vyplavováním stopovače ze systému v intervalu 5 minut v průběhu ~ 4 dní. Tato křivka je potřebná/ nezbytně nutná pro hydraulické výpočty. Vzhledem k rychlosti míšení a délce intervalu není zachyceno promíchání stopovače po jeho impulsním vnesení tak, jak tomu je na grafech výše. Takový průběh promíchávání nelze na tomto typu systému získat. Teoretická doba zdržení molekul kapaliny byla podle empirických předpokladů / předpokládána 3 dny.

Ve skutečnosti experiment probíhal ~ 4 dny s použitím vodivostní sondy při průtoku vzduchu 1000 l/h a tedy objemové intenzitě aerace 19,2 m³/(m³.h). Maximální přítok a odtok byly Q = 9,2 ml/min =13,3 l/d a stejný průtok byl zajištěn dvojcestným peristaltickým čerpadlem.

Objem vody v nádrži činil 52 litrů při výšce vodního sloupce 22,5 cm. Vzhledem k předchozím experimentům (např. měření oxygenační kapacity se simulací vysoké salinity reálných OV) bylo v systému přítomno velké vodivostní pozadí 5 mS/cm, způsobené stopami solí v nádrži, aeračních elementech, a pozadí bylo odečteno.



Obr. 37: Odezvová křivka (Qodtok = 9,2 ml/min, V = 52 litrů)

5.5.4 Vyhodnocení naměřených dat

Ze získaných dat byly lichoběžníkovým pravidlem určeny odhady integrálů $\int_{0}^{\infty} c.dt$ a $\int_{0}^{\infty} c.t.dt$ pro určení průměru t_c a rozptylu σ^2 , podle vztahů (1.3) uvedených v kapitole 4.1.1 Uzavřený systém: $\tilde{t}_c = \frac{\int_{0}^{\infty} c.t.dt}{\int_{0}^{\infty} c.dt} \sigma_r^2 = \frac{\int_{0}^{\infty} c.(t-\overline{t_c})^2.dt}{\int_{0}^{\infty} c.dt} = \frac{\int_{0}^{\infty} c.t^2.dt}{\int_{0}^{\infty} c.dt} - \frac{t_c^2}{t_c^2}$.

Takto se získala průměrná doba prodlení t_c= 92,3hod = 3,8dne. Z empiricky podložených předpokladů a podle nich nastavených parametrů experimentu se stanoví teoretická doba zdržení t= 94,2 hod= 3,9 dne $\overline{t} = \frac{V}{Q}$. Obě veličiny času jsou využity při vyjadřování poměru neúčinných oblastí v další . Lze ověřit množství přidávaného stopovače podle vztahu $c_0 = \frac{m}{V} = \frac{1}{t} \int c \cdot dt$. (0.57)

Po vyjádření bezrozměrných veličin $\Theta = \frac{t_i}{t}$, $C = \frac{C_i}{c_o}$ a $I = 1 - \int_{0}^{\Theta_1} E d\Theta$ lze vyjádřit a odhadnout integrál bezrozměrného rozptylu z rovnice (1.17):

$$\sigma^2 = \frac{\sigma_t^2}{t_c} = \int_0^\infty (\Theta - 1)^2 . C.d\Theta = 0,00233, \text{ jenž slouží k výpočtu disperzního čísla } \frac{D}{u \cdot L}.$$

Vypočtená E a I – křivka z experimentálních dat jsou na obr. 38 a 39. Pro hydraulicky uzavřený systém se E – křivka rovná C – křivce.



Obr. 38: E – křivka pro hydraulicky uzavřený systém

Obr. 39: I – křivka pro hydraulicky uzavřený systém



Obr. 40: Průběh funkce pro bezrozměrný rozptyl hydraulicky uzavřeného systému a průběh funkce se zanedbáním exponenciálního členu

Ve vztahu pro bezrozměrný rozptyl hydraulicky uzavřeného systému $\sigma^2 = 2 \cdot \frac{D}{u \cdot L} - 2 \cdot \left(\frac{D}{u \cdot L}\right)^2 \cdot \left(1 - e^{-\frac{u \cdot L}{D}}\right) = 0,00233$ využijeme hodnotu rozptylu získanou

v předchozím kroku. Analytické vyjádření disperzního čísla této rovnice není možné, a tak na základě matematického rozboru s využitím softwarových prostředků bylo zjištěno, že pro nízké hodnoty rozptylu, jak tomu je v tomto případě, lze exponenciální člen zanedbat, zapsat ve

tvaru $2 \cdot \left(\frac{D}{u.L}\right)^2 - 2 \cdot \frac{D}{u.L} + \sigma^2 = 0$ a řešit jako kvadratickou rovnici s jedním kořenem/řešením.

Neboť jak je ukázáno na obrázku obr. 40 pro nízké hodnoty jsou průběhy původní rovnice a té se zanedbaným členem shodné. Potom tedy *disperzní číslo* je rovno:

$$\frac{D}{u \cdot L} = \frac{\sigma^2}{2} = 0,00117. \tag{0.58}$$

Jelikož se jedná o systém téměř ideálně míšený je disperzní číslo malé; totiž k promíšení celého objemu dochází v řádu deseti sekund bez typického náběhu koncentrace na počátku, protože doby vyplavení stopovače jsou řádově vyšší (jedná se o dobu 3 dny). Tedy nedochází k výraznému rozptylu hodnot koncentrací [1]. Opačná situace by nastala pokud by se jednalo např. o dosazovací nádrž.

5.5.5 Neúčinné oblasti

Ale při měřeních provedených na malých laboratorních zařízeních vychází $t_c < t$. Na odezvové křivce se tento jev projevuje značně dlouhou konečnou fází vyplavování stopovací látky a střední doby prodlení dvojnásobné a delší jsou považovány za neúčinné.

Pokud je objem nádrže **V=52 litrů** a účinný objem V_u při průtočném množství **Q=**9,2 cm³/min=13,3 l/den=**0,0092 l/min**, potom z rovnic (1.20), (1.21):

$$V_u = \bar{t}_c \cdot Q = 3, 8 \cdot 0,0092 = 0,035 \ m^3$$

 $V = \bar{t} \cdot Q = 3,9 \cdot 0,0092 = 0,0359 \, m^3$,

kde $t = 3,9 \, dne$ je teoretická doba zdržení a $t_c = 3,8 \, dne$ je průměrná doba prodlení. Výpočet těchto dob byl uveden výše. Neúčinný objem je potom možno vyjádřit jako (1.22):

$$V_n = V - V_u = 0,0359 - 0,035 = 0,9 \cdot e^{-3} m^3$$

Z předešlého plyne vztah (1.23) pro odhad podílu neúčinné oblasti na celém objemu

$$\frac{V_n}{V} = 1 - \frac{t_c}{\overline{t}} = 0,021, \text{ tj. neúčinný prostor činí 2 % objemu nádrže.}$$

5.5.6 Zhodnocení výsledků

Za pomoci statistických výpočtů byl určen bezrozměrný rozptyl, jenž se použil pro určení disperzního čísla. Jeho hodnota vyšla malá, což ukazuje na to, že nedocházelo k výraznému rozptylu hodnot koncentrací a tedy i hodnota bezrozměrného rozptylu musela být malá. Výsledky dokládají, že v systému docházelo k téměř ideálnímu míšení celého objemu.

Neúčinný prostor stanovený na základě hydraulické zkoušky činí 2 % objemu nádrže, což může být považováno za téměř ideálně míšený systém. Může to být způsobeno pravoúhlým tvarem reaktoru, neboť míšení v rozích systému lze považovat za problematické, přesto nejsou významného charakteru.
6. Diskuze výsledků

Hydraulická charakteristika

Pro hodnocení systému, založeného na principu kontinuálního téměř ideálního míšení, je rozhodující hydraulická charakteristika. Z výsledků měření byly vypočteny statistické veličiny střední doby zdržení a rozptylu. Ty slouží ke stanovení bezrozměrného rozptylu, z bezrozměrné veličiny koncentrace a času, a k finálnímu odvození disperzního čísla. Měření byla prováděna při průtoku vzduchu 1000 l/h, objemu 52 l a tedy intenzitě aerace 19,2 m³/(m³.h) metodou vzruchu a odezvy.

Hodnota disperzního čísla vyšla malá, což potvrzuje skutečnost, že nedocházelo k výraznému rozptylu hodnot koncentrací (v důsledku okamžitého promíchání byla koncentrace v celém objemu stejná) a tedy i hodnota bezrozměrného rozptylu byla malá. Výsledky dokládají, že v systému docházelo k téměř ideálnímu míšení celého objemu. Jako doplňující informace byl stanoven neúčinný objem, který činil 2 %, což může být považováno za téměř ideálně míšený systém.

Respirační rychlost

Organismy, využité pro rozklad znečištění potřebují pro zajištění životních funkcí zdroj energie, tzv. *substrát*. Jako modelový substrát byly použity průmyslové odpadní vody s extrémním znečištěním kyanidy a anilinem z *Lučebních závodů Draslovka a.s.*, Kolín. Odstraňování takového substrátu je základním projevem *aktivity* biomasy. Aktivita biomasy byla sledována kinetickými testy sloužícími ke stanovení respiračních rychlostí.

Respirační rychlost byla měřena za různých podmínek (bez/s anilinem, z části plnění nosičem biomasy nebo jen suspenzí), aby byly prověřeny veškeré varianty a maxima ovlivňující spotřebu kyslíku biomasou. Cílem bylo určit maximální objemovou respirační rychlost, pro jejíž stanovení byly rozhodující vzorky se suspenzní biomasou a nosiči z bioreaktoru v období maximálního látkového zatížení.

Paralelně k tomu byly zahájeny testy experimentální kultivace biomasy. Testy ověřují z dlouhodobého pohledu vlastnosti biomasy a kolonizovatelnost nosičů biofilmem. Měření respirace s nanobambulemi vykazovalo v některých případech až dvojnásobnou rychlost odstraňování substrátu [44] (především v posledních fázích se zvýšenou aktivitou biomasy).

Na základě provedených měření lze očekávat max. objemové respirační rychlosti $r_V=150 \text{ mg/(l.hod)} = 150 \text{ g/(m}^3 \text{.hod)}$ při 30 % plnění vlákenným nosičem. Celková sušina byla při tomto uspořádání experimentu pro vlákenný nosič $X_{\text{Nano}} = 3.1 \text{ g/l}$ a pro PE nosič byla sušina $X_{\text{PE}} = 2,6 \text{ g/l}$. Výsledky jsou platné pro rychlosti respirace zjištěné na tomto konkrétním případu OV s extrémním znečištěním (*anilin a kyanidy*), vysokou salinitou.

Byla stanovena spotřeba kyslíku biofilmem fixovaným na povrch nosiče. Stanovení specifické respirační rychlosti vztažené na sušinu biomasy bylo informativního charakteru, neboť určujícím parametrem byla *objemová respirační rychlost*. Při hodnocení provzdušňování je vyžadováno sledování oxygenace celého objemu, a tedy respirační rychlost není nutné vztáhnout ke sušině biomasy. Není zapotřebí detailní identifikace jednotlivých vlivů (včetně

různých frakcí biomasy) působících na spotřebu kyslíku, ale je nutné znát spotřebu kyslíku jako celku.

Oxygenační kapacity

Pokud byly známy respirační metabolické nároky biomasy, potom bylo zapotřebí zjistit potřebnou intenzitu aerace k pokrytí nároků biomasy na množství kyslíku. Určující charakteristikou při hodnocení uzavřených provzdušňovaných nádrží je *tzv. oxygenační kapacita* aeračního zařízení. Charakterizuje schopnost systému dodávat kyslík do daného objemu kapaliny za jednotku času. Protože při zkoumání aerobních systémů se jedná o klíčový parametr při uspokojování potřeb kyslíku pro biochemickou oxidaci. Oxygenační kapacitu byla zjišťována z provozních, technologických a ekonomických důvodů.

Vyšší oxygenační kapacita (OC) byla naměřena s náplní z PE nosičů, ale rozdíly nejsou významné. Při maximálním stupni plnění byla oxygenační kapacity opět o něco vyšší. Přímá závislost mezi stupněm plnění a intenzitou aerace však nebyla prokázána a při návrhu provzdušňovacího systému se doporučuje stanovovat oxygenační kapacitu jako v bioreaktoru bez nosičů, protože takové stanovení je jednoduší. Avšak v případě vyšší měrné hmotnosti nosičů v důsledku nárůstu biofilmu může být vyžadováno adekvátní zvýšení aerace.

Výsledkem experimentů jsou hodnoty veličin oxygenační kapacity a respirační rychlosti při intenzitě aerace 11 m³/(m³.h) a plnění 30% nanobambulemi. Optimální oxygenační kapacita (s rezervou 30%) byla (OC)_{X,optim} = 200 mg/(l.hod) =200 g/(m³.hod) pro maximální zjištěnou objemovou respirační rychlost $r_{V,H,max} = 150 \text{ mg}/(l.hod) = 150 \text{ g}/(m³.hod)$.

Při max. plnění vlákenným nosičem je respirační rychlost rovna 220 g/(m³.hod) a potřebná optimální oxygenační kapacita (OC) je 300 g/(m³.hod). Max. plnění mají význam zejména při intenzifikaci čistících procesů, která může být nutná při zvýšeném zatížení, které může po určité době nastat, například v důsledku navýšení objemu výroby větším než pro který byla ČOV projektována. Pro biorektor s nosiči ve fluidním loži se navrhuje plnění na úrovni 25-30 % objemu, jež je běžně používáno v provozních podmínkách a umožňuje intenzifikaci v případě nutnosti o více jak 100%.

Intenzita aerace

Na základě výše uvedených výsledků sledujících spotřebu a potřebu kyslíku byla pro biologický systém se středo- až hrubobublinným provzdušňováním 1000 l/h v objemu 92 l, zvolena potřebná intenzita aerace cca 11 m³/(m³.h). Běžné provozní výšky vodního sloupce v aerační nádrži jsou 5-6 metrů. V laboratorním modelu byla výška 40 cm a předpokládá se lineární nárůst přestupu kyslíku [3]. V reálných podmínkách je potom koeficient přestupu zhruba 10krát vyšší a pro dobrý průběh biologických procesů bude zapotřebí intenzita aerace $1-2 \text{ m}^3/(\text{m}^3.\text{h}).$

Vlastnosti vlákenného nosiče

Ukázalo se tak, že ve výsledku nanovlákenné nosiče poskytují výhodnější vlastnosti z biologického hlediska, jelikož se na jejich povrchu fixuje biofilm lépe, což dokazují vyšší

hodnoty respiračních rychlostí a vyšší hodnoty sušiny biomasy [44]. Naproti tomu zkoušky s PE nosičem vykazovaly mírně vyšší oxygenační kapacitu. Měření s náplní nanobambulí vykazovala (OC) nižší než s plastovými nosiči a neprokázal se tedy očekávaný příznivý vliv nanobambulí na zvýšení (OC) a tedy i účinnosti E.

Byla vyloučena možnost negativního chemického ovlivnění a (OC) byla nižší zřejmě z důvodu nerovnoměrná distribuce nanobambule při nízkých intenzitách aerace (které jsou předpokladem ekonomického provozu). Vlákenné nosiče neměly takové migrační schopnosti. Při projektování systémů je potřeba k tomu přihlédnout. Toto ovšem nevylučuje jiné dobré vlastnosti nanobambulí, jež jsou ale mimo rámec práce a týkají se čistě biologické oblasti.

Shrnutí a doporučení

Protože se nepodařilo prokázat významný vliv plnění u žádné z obou testovaných technologií na oxygenační kapacitu, návrh (OC) se doporučuje provést jako u systému bez nosičů biofilmu a oxygenace se tak může stanovovat stejnými postupy. Jediné výrazné specifikum bioreaktoru s nosiči a toho bez nich, je v tom, že pro nosiče musí být použita mírně zvýšená intenzita aerace na udržení nosičů ve vznosu i pro zajištění jejich homogenizace ve fluidním loži.

Polyetylenový nosič MMBR K3 byl podle předpokladu, z již existujících provozních aplikací, shledán jako vyhovující pro požadavky na ně kladené, tj. hustota blízká hustotě OV, dobrá kolonizovatelnost biomasou. Ale tato skutečnost se potvrdila i u nanovlákenných nosičů sférického tvaru, na kterých biofilm narůstal s dvojnásobnou rychlostí [44]. Což je velice významná vlastnost při zapracování systému, regeneraci po mimořádných událostech jež jsou reálným rizikem.

Na počátku se vyskytly problémy s velkou materiálovou hustotou nosného materiálu nanovláken - nanobambule bylo obtížné uvést a udržet ve vznosu a proto jejich promíchávání nebylo ideálně homogenní a to zejména u hladiny systému. Avšak po výměně materiálu za materiál s nižší denzitou byl problém opačný. Nebyla zcela zajištěna rovnoměrná distribuce nanobambulí u dna systému (zřejmě i díky použití nosičů bez nárůstu biofilmu) a bude zapotřebí vyrobit novou sérii bambulí s vyšší materiálovou hustotou (pořád blízkou hustotě vody).

Z důvodu, jak omezených finančních možností, tak časové náročnosti produkce nanovlákenného nosiče, nebylo možné nechat vyrobit další sérii nanobambulí a použít k tomu více denzitní materiál. Při výběru materiálu je třeba ověřit jeho kolonizovatelnost a další omezení vyplývající z faktu nevhodnosti některých materiálů jako nosného materiálu pro fixaci nanovláken, kdy ne každý materiál byl pro tyto účely vhodný i při/přes splnění jiných výběrových kritérií.

Na základě výše uvedeného mohou být nanobambule doporučeny pro další fáze testování rozvíjející biologickou tematiku problému v navazujících pracích. Pokud bude vhodně změněn nový nosný materiál určený pro výrobu nanovlákenného nosiče, mohly by být tyto nosiče vhodnou alternativou nosiče biomasy i z hydraulického hlediska.

7. Závěr

Práce měla za úkol stanovit základní technologické parametry bioreaktoru s nosiči biomasy ve fluidním loži. Cílem bylo stanovit parametry související s hydraulickými parametry nádrže a hydraulického režimu, potřebou a spotřebou kyslíku pro metabolické procesy organotrofní aerobní biomasy využité na příkladu odstraňování reálného specifického znečištění z průmyslové činnosti. Problematika se vztahuje k čistírenským procesům průmyslových OV a využívá čistírenských metod technologie vody.

Podnětem tohoto tématu bylo zkoumání kombinace biologického čištění s vlastnostmi nanovláken. V mnohé literatuře **[21,22,23]** bylo prokázána dobrá imobilizace populace mikroorganismů na povrchu těchto nanovláken. Vrstva polyuretanových nanovláken byla metodou elektrospinningu nanesena na nosný polypropylenový spunbond o vhodné měrné hustotě blízké hustotě odpadní vody.

Ke stanovení spotřeby kyslíku byly provedeny kinetické testy, zjišťující rychlost *respirace* organotrofních mikroorganismů. Při stanovení technologických parametrů byla rozhodujícím parametrem objemová respirační rychlost, protože pro návrh systému je třeba znát spotřebu kyslíku jako celku. Je možné očekávat takovéto maximální objemové respirační rychlosti – *cca 150 g/(m³.hod)* při standardním 30% plnění vlákenným nosičem. Výsledky jsou platné pro rychlosti respirace zjištěné na tomto konkrétním případu OV s extrémním znečištěním (*anilin a kyanidy*), vysokou salinitou.

Parametr oxygenační kapacity charakterizuje schopnost systému dodávat kyslík do daného objemu kapaliny za jednotku času pro pokrytí metabolických nároků biomasy. Lze očekávat hodnoty optimální *oxygenační kapacity* $(OC)_{X,optim} = 200 \text{ mg/}(l.hod) = 200 \text{ g/}(m^3.hod)$ při 30% plnění a (OC) při maximálním plnění 300 g/(m³.hod).

Hydraulická charakteristika byla využita k hodnocení systému, založeného na principu ideálního míšení. Vychází z výpočtů statistických veličin střední doby zdržení a rozptylu. Ty slouží ke stanovení disperzního čísla Výsledky dokládají, že v systému docházelo k téměř *ideálnímu míšení* celého objemu. Jako doplňující informace byl stanoven neúčinný objem, který činil 2 %, což může být považováno za hodnotu odpovídající ideálně míšenému systému bez neúčinných oblastí.

V rámci diplomové práce byly stanoveny takové technologické parametry, které budou použity v navazujících pracích zabývajících se čistě problematikou biologickou, kdy bude přímo na nanovlákennou strukturu imobilizována biocenóza selektivního degraderu a kdy se budou ověřovat z dlouhodobého pohledu vlastnosti biomasy a kolonizovatelnost nosičů biofilmem.

Z provozního hlediska byla vyhodnocena jako vhodná intenzita aerace $1-2 m^3/(m^3.h)$, z technologického hlediska byly navrženy základní provozní parametry – hodnota oxygenační kapacity $200 g/(m^3.hod)$ a respirace $150 g/(m^3.hod)$ při základním stupni plnění 30 % vlákenným nosičem. Navržená hodnota respirace při max. plnění vlákenným nosičem je $220 g/(m^3.hod)$ a pro ni potřebná oxygenační kapacita (OC) je $300 g/(m^3.hod)$. Max. plnění mají význam zejména při intenzifikaci čistících procesů, například v důsledku navýšení objemu výroby větším než pro který byla ČOV projektována.

Z ekonomického hlediska se sledovala hodnota výtěžku, která činila $E^+ = 2,67 \ kg/kWh$. Výsledek je ve shodě s hodnotami uváděnými v literatuře [2] pro pneumatickou aeraci za standardních podmínek. Parametr E^+ je užitečný při porovnávání různých aeračních zařízení. Vliv nanovlákenného nosiče na oxygenační kapacitu nebyl prokázán. Doporučený stupeň *plnění je 25-30%* jako základ s možností navýšení při intenzifikování biologických procesů. Doporučené množství zapracovaných nanobambulí potřebné na jednotku objemu je *14-17 ks/l*.

Literatura a zdroje

- [1] Strnadová N.; Janda V.: **Technologie vody I**, VŠCHT Praha, 2. přepracované vydání.2004. ISBN 80-7080-348-7
- [2] Zábranská J.; a kol.: Laboratorní metody v technologii vody, VŠCHT Praha, 1. vydání dotisk 2001, ISBN 80-7080-272-3.
- [3] Tuček F.; Chudoba J.; Koníček Z.: **Základní procesy a výpočty v technologii vody**, SNTL, 2. přepracované vydání, 1988.
- [4] Jandora J., Hlavínek P.: Hydraulika čistíren odpadních vod, NOEL 2000, ISBN 80-86020-04-5
- [5] Hlavínek P.; Novotný D.: Intenzifikace čistíren odpadních vod, NOEL 2000, ISBN 80-86020-01-0
- [6] Zpráva výzkumného centra ARTEC 2006 (interní dokument TUL)
- [7] Dohányos M.; Šmejkalová P.: Biotechnologie v ochraně životního prostředí, VŠCHT Praha
- [8] Dohányos M.; Koller J.; Strnadová N.: Čištění odpadních vod, VŠCHT Praha, 2. vydání dotisk 2004, ISBN 80-7080-316-9.
- [9] Malý J.; Hlavínek P.: Čištění průmyslových odpadních vod, NOEL 2000, ISBN 80-86020-05-3
- [10] Hanika J.: Vícefázové reaktory, VŠCHT Praha, 1. vydání 1997, ISBN 80-7080-290-1, dostupné online na http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-290-1/pagespdf
- [11] Ambrožová J.: Mikrobiologie v technologii vod, VŠCHT Praha, 2. vydání 2008, ISBN 978-80-7080-676-0, dostupné online na http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-676-0/pages-pdf
- [12] Horáková M.; Janda V.; Koller J.: Analytika vody, VŠCHT Praha, 2. vydání 2003 (dotisk 2007), ISBN 978-80-7080-520-6, dostupné online na http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-520-6/pages-pdf
- [13] Zahrádka V.; Janda S.: Laboratorní posouzení vlivu odpadních vod z provozu spol. LZ Draslovka, a.s. Kolín na oxygenační účinnost středobublinné aerace biologické ČOV, duben 2006, Aquatest a.s.
- [14] Novák L.; Chudoba P.; Lederer T.; Šorm R.: Uplatnění technologií biologického
 čištění odpadních vod s nosiči biomasy ve vznosu (MBBR) pro podmínky ČR a SR

- [15] Holoubek I.: Čištění vod, Recetox-Tocoen & Associates, www.recetox.muni.cz
- [16] Šedivý V.: Obecné zásady biologických čistírenských procesů, Ústav procesní a zpracovatelské techniky FS ČVUT, http://www2.muvs.cvut.cz/cz/U218/pedagog/predm ety/5rocnik/tov/studmat/pdf/obezbcov.pdf
- [17] Militký, J.: Sorpční vlastnosti vláken, přednáška FT TUL, http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/VlastnostiVlaken-prednaska8.pdf
- [18] Jak fungují čističky odpadních vod, www.priroda.cz, listopad 2007
- [19] Jirsák, O.; Lukáš, D.; Sanetrník, F.; a kolektiv.: **Prezentace: Výroba a vlastnosti** nanovláken. TUL (interní dokument TUL)
- [20] Jirsák, O.; Sanetrník, F.; Lukáš, D.; a kolektiv.: A method of nanofibres production from a polymer solution using electrostatic spinning and a device for carrying out the method. CZ Pat. 294274, 2003; PCT/CZ2004/000056, 2004; WO 02410, 2005.
- [21] Mosinger, J.; Jirsák, O.; Kubát, P.: Bactericidal nanofabrics based on photoproduction of singlet oxygen, J. Mater. Chem., 2007, Vol. 17, p. 164–166.
- [22] Jirsák, O.; Mosinger, J.; Chaloupek, J.: Kapitola 4.3 : Nanovlákenné vrstvy pro pěstování bakterií, Zpráva centra ARTEC (II. Sekce Speciální technologie), 2006.
- [23] Článek Panorama: Smrtící past pro baktérie a viry z českých univerzit, březen 2007. http://www.radio.cz/cz/clanek/86877
- [24] Wanner J.: Modelování a výpočty v technologii vody, přednáška VŠCHT Praha, www.vscht.cz/tvp/download/zakl-mat-modelu.ppt
- [25] Fy Anox Kaldnes, http://www.anoxkaldnes.com/Eng/c1prodc1/mbbr.htm
- [26] Sýkora V.; Schejbal P.: Statistika v ochraně vod, VŠCHT Praha, 1996, http://www.vscht.cz/tvp/
- [27] www.draslovka.cz, září 2008
- [28] www.gate2biotech.cz, září 2008
- [29] www.enviport.cz, červenec 2008
- [30] Hlavínek P.: Prezentace: Aerační systémy pro čistírny odpadních vod ve 3. tisíciletí, říjen 2008, http://water.fce.vutbr.cz/zamestnanci/hlavinek/denni.htm
- [31] Hlavínek P.: Prezentace: Návrh intenzifikace čistírny odpadních vod, říjen 2008, http://water.fce.vutbr.cz/zamestnanci/hlavinek/denni.htm
- [32] Hlavínek P.: Prezentace: Investiční a provozní náklady čistíren odpadních vod ve vazbě na jejich účinnost, říjen 2008,http://water.fce.vutbr.cz/zamestnanci/hlavinek/den ni.htm

- [33] Hlavínek P.: Prezentace: Úskalí aerobních procesů biologických čistíren odpadních vod, říjen 2008, http://water.fce.vutbr.cz/zamestnanci/hlavinek/denni.htm
- [34] Hlavínek P.: Přednáška: Vývoj a současný stav čištění odpadních vod v Evropě a v ČR, říjen 2008, http://water.fce.vutbr.cz/zamestnanci/hlavinek/denni.htm
- [35] Hlavínek P.: Přednáška: **Biologické čištění odpadních vod,** říjen 2008, http://water.fce.vutbr.cz/zamestnanci/hlavinek/denni.htm
- [36] Hlavínek P.: Přednáška: Aerační systémy a hodnocení jejich funkce, říjen 2008, http://water.fce.vutbr.cz/zamestnanci/hlavinek/denni.htm
- [37] Hlavínek P.: Přednáška: Aerobní reaktory s biomasou přisedlou (tj. imobilizovanou)– biofilmové reaktory, říjen 2008, http://water.fce.vutbr.cz/zamestnanci/hlavinek/denni.htm
- [38] Miniatlas mikroorganismů http://www.vscht.cz/obsah/fakulty/fpbt/ostatni/miniatlas/rhodo.htm
- [**39**] Čejková, A.; Masák, J.; Jirků, V.; a kol.: **Potential of Rhodococcus erythropolis as a bioremediation organism.** *J. Microbiology and Biotechnology*, 2004, Vol. 21, p. 317-321, DOI: 10.1007/s11274-004-2152-1
- [40] Elektrochemické metody v analýze vod, http://fch.upol.cz/skripta/zfcm/elch/elch_teorie.htm
- [41] Ústřední čistírna odpadních vod Praha, http://www.fs.cvut.cz/cz/u218/pedagog/predmety/5rocnik/tov/exkurse/ucov_pha.htm
- [42] Křiklavová L.; Lederer T.: Optimalizace biologického čištění průmyslových odpadních vod v biofilmovém bioreaktoru, Seminář Ekomonitor www.ekomonitor.cz/cz/seminare/obsah/081008.pdf
- [43] www.elmarco.com
- [44] Ústní sdělení Bc. Lucie Křiklavová (biologická problematika testů a kultivace)

Seznam obrázků

Obr. 1: Elektrozvlákňující stroj vyvinutý podle technologie TUL	7
Obr. 2: Plastový nosič s nárůstem biofilmu (převzato z [25])	8
Obr. 3: Schéma návrhu biologického směšovacího systému s nosiči biomasy ve	
fluidním reaktoru	. 10
Obr. 4: Schéma rozložení hladin redoxního potenciálu charakterizujícího biologické čistíren	ské
procesy	. 11
Obr. 5: Obecné řazení čistírenských procesů technologické linky	. 12
Obr. 6: Závislost procentuality využití kyslíku ze vzduchu na	. 14
Obr. 7: Schéma dělení biorektorů podle principu využívání biomasy	. 15
Obr. 8: Ústřední čistírna odpadních vod v Praze	. 15
Obr. 9: Technologie biologického čistírenského procesu (převzato z [15])	. 16
Obr. 10: PE nosič AnoxKaldnes bez/s biofilmem	. 17
Obr. 11: Základní polyuretanová vrstva (převzato z [4])	. 18
Obr. 12: Technologie přípravy nanovláken metodou elektrospinningu s kapilárou	. 19
Obr. 13: Příklad provedení zařízení Nanospider:	. 20
Obr. 14: <i>Rhodococcus na plastovém nosiči, 100x</i> Obr. 15: <i>Rhodococcus na vláknitém</i>	
nosiči, 10x	. 21
Obr. 16: "Nanobambule" bez/s biofilmem	. 22
Obr. 17: Dělení systémů podle možnosti pohybu hmoty	. 23
Obr. 18: Teoretická C-křivka pro ideálně míchaný systém	. 24
Obr. 19: Závislost oxygenační kapacity objemové intenzitě aerace pro různé výšky vodního	
sloupce	. 31
Obr. 20: SEM mikrosnímek biofilmu tvořeného Rhodococcus erythropolis	. 39
Obr. 21: Růstová křivka a závislost rychlosti růstu na čase	. 33
Obr. 22: Bioreaktory CHBČOV LZ Draslovka, a.s.	. 38
Obr. 23: Efektivita využití kyslíku pro různé intenzity aerace	. 41
Obr. 24: Pokles využití kyslíku E se vzrůstající plošnou intenzitou aerace I _A	. 44
Obr. 25: Míšení nosičů obou technologií v laboratorním modelu reaktoru	. 45
Obr. 26: Průběhy procesu okysličování vody a jejich linearizace potřebná ke stanovení	. 46
Obr. 27: Linearizované průběhy nárůstu koncentrace kyslíku obsahující směrnice přímek	. 50
Obr. 28: Naměřený průběh oxygenace a průběh její linearizace při simulaci	. 51
Obr. 29: Reálné provedení kinetických testů (na příkladu PE nosičů)	. 54
Obr. 30: Kinetický test na stanovení respirační rychlosti: a) Periody sledovaného poklesu	. 58
Obr. 31: Kinetické testy na stanovení/ověření vlivu přidávaného anilinového roztoku	. 59
Obr. 32: Respirační testy s 20% plněním plastovým a nanovlákenným nosičem	. 62
Obr. 33: Demonstrace a průběh zkoušky metodou vzruchu a odezvy (s barvivem	. 67
Obr. 34: Odezvová křivka s využitím Rhodamine B	. 68
Obr. 35: Teoretická odezvová křivka pro metodu vzruchu a odezvy	. 68
Obr. 36 : Odezvové křivky pro různé koncentrace stopovací látky (od 489 g	. 69
Obr. 37: Odezvová křivka ($Q_{odtok} = 9,2 \text{ ml/min}, V = 52 \text{ litrů}$)	. 70
Obr. 38: <i>E – křivka pro hydraulicky uzavřený systém</i> Obr. 39: <i>I – křivka pro hydraulicky</i>	
uzavřený systém	. 71
Obr. 40: Průběh funkce pro bezrozměrný rozptyl hydraulicky uzavřeného systému a	. 71

Seznam tabulek

Tab. 1: Vlastnosti biomasy v podmínkách oxických a anoxických	13
Tab. 2: Kombinace vlivu různého stupně plnění a intenzity aerace na (OC) a E pro PE	42
Tab. 3: Rozdíl využití kyslíku pro různé stupně plnění plastovými nosiči	43
Tab. 4: Efektivita využití dodaného kyslíku pro obě technologie nosičů	45
Tab. 5: Efektivita využití dodaného kyslíku pro různé při intenzitě aerace 1000 l/h	47
Tab. 6: Oxygenační kapacita a efektivita využití kyslíku pro obě porovnávané technologie	
nosiče	51
Tab. 7 : Oxygenační kapacita pro vybrané provzdušňování	52
Tab. 8: Prvotní kinetické testy se sníženou aktivitou	55
Tab. 9: Kinetické testy na sledování vlastností vody z odtoku	56
Tab. 10: Průměrné hodnoty sušiny kalu X	56
Tab. 11: Kinetické testy na vzorcích vody pouze s PE nosičem	57
Tab. 12: Periodické kinetické testy	57
Tab. 13: Kinetické testy s anilinem se střední aktivitou biomasy	59
Tab. 14: Přehled objemových a specifických respiračních rychlostí + průměrné hodnoty	60
Tab. 15: Přehled objemových a specifických respiračních rychlostí +	61
Tab. 16: Stanovení sušiny X imobilizované na nosičích Anox Kaldnes v laboratorních	
podmínkách	63
Tab. 17: Stanovení sušiny X imobilizované na nosičích Anox Kaldnes v provozních podmíni	kách
	63
Tab. 18: Stanovení sušiny X imobilizované na nanovlákenných nosičích v laboratorních	
podmínkách	63
Tab. 19 : Kinetické testy pro zachycení vlivu samotného fixovaného biofilmu na obou typec	h
nosiče	64