



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

251844

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 08 10 85
(21) PV 7187-85

(51) Int. Cl.⁴
C 02 F 3/12
C 02 F 11/14

(40) Zveřejněno 18 12 86

(45) Vydáno 15 04 88

(75)
Autor vynálezu

BARTA JIŘÍ ing., ČIŽINSKÁ SIMONA ing., PRAHA,
HAVLÍN VLADIMÍR ing., ROZTOKY u PRAHY,
MAIXNER JIŘÍ ing., SLAVÍČEK FRANTIŠEK ing., PRAHA

(54) Způsob dočištění odpadních vod intenzifikací procesu
biologické flotace

Způsob dočištění odpadních vod intenzifikací procesu biologické flotace se provádí tak, že k nepřetržitě míchané kalové suspenzi ve flokulační jednotce bioreaktoru se přidá alkalická sůl, s výhodou hydroxid vápenatý a pH suspenze se upraví na hodnotu 8,5 až 10,0. Pro ohřev kalu se využívá odpadní teplo vyhřívacích jednotek, k doplnění organického uhlíku lze do kalové suspenze přidávat kalovou vodu z metanizačního stupně v množství od 1 do 25 % obj. Podstatou procesu je enzymatická činnost denitrifikačních bakterií, které jsou přítomné ve směsné kultuře aktivovaného kalu.

Výsledek se týká způsobu dočištění odpadních vod intenzifikací procesu biologické flotace a to zvýšenou aktivací denitrifikační činnosti směsné buněčné populace.

Hlavními faktory v čistírenském procesu jsou vysoký efekt čištění odpadních vod a likvidace či využití přebytečných aktivovaných kalů s minimálními náklady a nároky na energii.

Jedním z intenzivních způsobů zahušťování čistírenských kalů je proces biologické flotace (autorské osvědčení č. 228 403). Tento způsob zahuštění biologických, zejména aktivovaných kalů změnou jejich struktury fyzikální spočívá v tom, že ke kalům se přidávají kyslíkaté sloučeniny dusíku s výhodou dusičnany nebo dusitany v množství 50 až 2 000 g.m⁻³ za teploty 5 až 45 °C a při pH 5 až 8,5 za anaerobních podmínek. Změna fyzikální struktury umožňuje zároveň snadnější strážní odvodnění kalů.

Podstatou procesu je enzymatická činnost denitrifikačních bakterií, které jsou přítomné ve směsné kultuře aktivovaného kalu. Tyto fakultativně anaerobní bakterie využívají dusičnanů jako akceptorů elektronů v procesu nitrátové respirace v nepřítomnosti molekulárního kyslíku při současné utilizaci organického substrátu. Vznikající plyny, zejména plyný dusík, jsou příčinou flotačního děje.

Podmínkou vysoké účinnosti procesu biologické flotace jsou především vhodné teplotní a kyslíkové poměry, nadbytek iontů NO₃⁻, které jsou do systému dávkovány a zajištění vysokého přestupu hmoty mezi jednotlivými fázemi.

Vyprodukovaný plyn tvoří mikroskopické bubliny o průměru 10 až 220 μm, které ulpívají na povrchu vloček nebo jsou součástí jejich vnitřní struktury.

Množství vzniklého plynu vyprodukovaného bakteriemi v každé vločce by mělo postačit k jejímu vyflotování. Bubliny plynu by se neměly během procesu uvolňovat z částic, neboť vysokou vzestupnou rychlostí, sloučeným povrchovým napětím atd., způsobují poruchy flotačního procesu. Z těchto důvodů je vhodná přítomnost stopových množství heteropolárních látek (zbytek olejů, tensidů apod.), které snižují smáčivost vloček aktivovaného kalu.

Proces tvorby bublinné disperze v průběhu denitrifikačního pochodu je možno ovlivnit změnou podmínek v bioreaktoru. Mezi tato faktory, jež mohou podstatně ovlivnit denitrifikační enzymovou účinnost a množství i složení denitrifikačních plynů, patří zejména pH prostředí, teplota a míchání suspenze.

Optimální rozmezí pH pro denitrifikační proces se uvádí 6,5 až 7,5, přičemž pH 6 až 8 se dosahuje 70 % účinnosti (Moore, S.F. and Schroeder, E.D., Water Res., 5, 452-5, 1971).

Dalším faktorem, který výrazně ovlivňuje rychlost denitrifikační reakce, je teplota. Denitrifikační proces probíhá při teplotách 0 až 50 °C. Vzárust rychlosti enzymových reakcí se stoupající teplotou lze vyjádřit teplotním kvocientem Q_{10} , t.j. poměrem rychlosti reakce při určité teplotě k její rychlosti při teplotě o 10 °C nižší. Pro denitrifikační mikroorganismy se tento kvocient pohybuje mezi 1,5 až 2,0 (Dawson, R.N. and Murphy, K.L.: Adv. in Water Pollut. Res., 6, 671-83, 1972).

Reakční rychlost enzymových reakcí však stoupá podle Q_{10} pouze do určité teploty. Po překročení teploty, kdy rychlost katalyzované reakce dosáhne maxima, nastává zvrát a aktivita enzymů velmi rychle klesá následkem termické inaktivace bílkovinné složky enzymu.

Reakční rychlost enzymové denitrifikační reakce je dále ovlivňována velikostí přestupu hmoty mezi kapalným prostředím a přítomným dusičnanem a vločkami biomasy suspendované fáze. Intenzita toku hmoty je závislá na fyzikálních vlastnostech systému, na rozdělení koncentrací, na hydrodynamických podmínkách pochodu a zejména na velikosti mezifázového povrchu. Ve snaze zintenzifikovat proces biologické flotace, získat mikrobiální suspenzi s vysokou spe-

cifickou denitrifikační účinností a docílit většího znečištění efluentu, byly nalezeny optimální podmínky procesu.

Zároveň není známo, že by bylo využíváno zahušťovacího procesu současně k odstraňování rozpuštěných látek z odpadních vod.

Předmětem vynálezu je způsob dočištění odpadních vod intenzifikací procesu biologické flotace, jehož podstatou je, že k nepřetržitě míchané kalové suspenzi ve flokulační jednotce bioreaktoru se přidá alkalická sloučenina, s výhodou hydroxid vápenatý a pH suspenze se upraví na hodnotu 8,5 až 10,0.

Pro ohřev kalové suspenze se může využít odpadního tepla vyhřívajících jednotek a k doplnění organického uhlíku se může do kalové suspenze přidat kalová voda z metanizačního stupně v množství od 1 do 25 % obj.

Bylo zjištěno, že změnou pH se výrazně ovlivňuje rychlost denitrifikační reakce. Rychlost konverze dusičnanu na plyný dusík je závislá na koncentraci dusitanů v reakční směsi. Vyšší koncentrace dusitanů v prostředí působí zpětnovazebně inhibičně na aktivitu prvního enzymu v denitrifikačním procesu - nitrátoreduktázu a významně tím brzdí konverzi dusičnanů.

Kumulace dusitanů v prostředí je způsobena nižší aktivitou druhého enzymu v řetězci-nitritoreduktázy v kyslejší oblasti pH ($\text{pH} < 7,2$). Při snižujícím se pH se výrazně zvyšuje v denitrifikačním odplynou procentické zastoupení N_2O , který je extrémně rozpustný ve vodě, netvoří tudíž bublinnou disperzi vhodnou pro flotační pochod a snižuje tím separační efekt.

Bylo zjištěno, že zvýšením pH až na hodnotu pH 10 lze urychlit denitrifikační proces a tím i zkrátit i dobu zdržení suspenze v bioreaktoru o více jak 50 %, při současné intenzivnější utíliaci organického substrátu.

Zvýšením pH dochází zároveň k akumulaci fosforu v suspendované fázi a tím se dosahuje výrazného snížení obsahu anorganických fosfátů v efluentu. Princip eliminace organických fosfátů z biologické suspenze čistírenských kalů je založen na jejich vysrážení do nerozpustných forem s vápenatými ionty, které jsou zachycovány v biologických vločkách. Při této reakci lze využít vápenatých iontů dodávaných flotačním činidlem, t.j. dusičnanem vápenatým, popř. využít vápenatých iontů přítomných v odpadní vodě.

Na odstranění anorganického fosfátu z odpadních vod má zároveň vliv poměr zdroje organického uhlíku a dusíku k fosforu. Při limitu dusíkem dochází rovněž k akumulaci fosforečnanů. Nedostatek zdroje makronutrientů lze řešit přidávkou kalové vody. Akumulovaný fosforečnan může sloužit i jako zdroj fosforu pro růst buněk při nedostatku externího fosforečnanu.

Bylo zjištěno, že zvýšením teploty z 25°C na 35°C při použití směsné kultury aktivovaného kalu lze docílit $O_{10} = 2,1$ a při současném zvýšení pH na 8,5 $O_{10} = 2,4$.

Řízeným mícháním suspenze v bioreaktoru se podstatně zvyšuje mezifázový povrch a tím i přestup hmoty, nutný pro rychlý průběh enzymatické reakce, aniž by byly z vloček uvolňovány bubliny plynu, vzniklé v průběhu denitrifikačního pochodu. Řízené míchání bylo uskutečňováno na modelovém zařízení použitím pomaloběžného míchadla (10 až 20 min^{-1}) a u poloprovodního modelu použitím statického směšovače. Bylo dosaženo zvýšení specifické denitrifikační rychlosti o 200 % oproti nemíchanému systému.

Biflotační děj je doprovázen redukcí organického znečištění a tím dochází k sekundárnímu dočištění efluentu. Bylo zjištěno, že organické znečištění efluentu, udávané hodnotou biochemické potřeby kyslíku, je redukováno v průměru z 60 %, podle hodnoty chemické spotřeby kyslíku z 40 %.

Organické látky v odpadní vodě slouží jako donor elektronů pro denitrifikační proces a zároveň dochází k jejich biosorpci v prostorové struktuře kalu.

Intenzifikací bioflotačního procesu, resp. denitrifikačního děje, čili změnou výše uvedených podmínek dochází rovněž k výraznější redukci organického znečištění.

K analytickému hodnocení procesu biologické flotace bylo použito následujících veličin:

VL	= veškeré látky, rozměr (g.l^{-1})
NO_3^-	= koncentrace dusičnanu, rozměr (mg.l^{-1})
PO_4^{3-}	= anorganický fosforečnan, rozměr (mg.l^{-1})
CHSK	= chemická spotřeba kyslíku, rozměr (mg.l^{-1})
BSK_5	= biochemická spotřeba kyslíku, rozměr (mg.l^{-1})
$v_{\text{NO}_3^-}$	= specifická denitrifikační rychlost = = počát. konc. NO_3^- - zbytková konc. NO_3^- (mg.g⁻¹.h⁻¹)
veškeré látky . čas	

Veškeré látky (VL) byly stanoveny gravimetricky sušením vzorku při 105 °C do konstantní hmotnosti. K stanovení koncentrace dusičnanů a fosforečnanů bylo použito spektrofotometrických metod; v prvním případě reakcí se salicylanem sodným, v druhém případě s molybdanem po zredukci kyselinou askorbovou; chemická spotřeba kyslíku (CHSK), indikující organické znečištění vody, byla prováděna dichromanovou metodou; biochemická spotřeba kyslíku (BSK_5) zředovací metodou. Uvedená měření byla prováděna podle doporučených metod Horákovou et.al (Metody chemické analýzy vod, scriptum VŠCHT Praha 1981).

V dalším je výsledek objasněn v příkladech provedení, aniž by se jimi omezoval. Tento výsledek je spojen i s konstrukcí bioreaktoru, prvky měření a regulace procesu, který je pro účely intenzifikace biologické denitrifikační flotace vyvíjen.

Příklad 1

Bylo použito 500 ml výchozího vratného aktivovaného kalu z mechanicko-biologické čistírny odpadních vod o obsahu veškerých látek $8,38 \text{ g.l}^{-1}$, pH 6,95, teplotě 18,5 °C a o specifické denitrifikační rychlosti $17,25 \text{ mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Kalová suspenze byla rozdělena na pět dílů. U prvního podílu bylo zachováno původní pH, v druhém podílu bylo pH upraveno koncentrací kyselinou sírovou na 6,0 a v dalších podílech 30% hydroxidem sodným na pH 7,9; 8,5 a 9,0. Ve všech podílech kalové suspenze byl zvýšen obsah dusičnanů přidávkou 10% hmot. roztoku technického ledku vápenatého na koncentraci $173,0 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$.

Ve všech podílech byl sledován průběh odbourávání dusičnanů po dobu 60 minut. V tabulce I jsou uvedeny výsledné specifické denitrifikační rychlosti pro kalovou suspenzi za původních podmínek a při upravené hodnotě pH. Zvýšení, popř. pokles specifické denitrifikační rychlosti je zároveň vyjádřen v % hmot. specifické denitrifikační rychlosti neupraveného aktivovaného kalu.

Tabulka I

pH	6,95	6,00	7,90	8,50	9,0
$v_{\text{NO}_3^-} \text{ mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$	17,25	15,49	21,71	24,30	25,70
$v_{\text{NO}_3^-} \text{ % hmot.}$	100,00	89,80	125,80	140,90	149,00

Zvýšením pH např. na 9,0 vzrostla specifická denitrifikační rychlost o 49,0 % hmot.

P ř í k l a d 2

3 l kalové suspenze z mechanicko-biologické čistírny odpadních vod o obsahu veškerých látek $4,79 \text{ g.l}^{-1}$, pH 7,0 a teplotě 25°C byly rozděleny na tři díly a dále byly upraveny podmínky denitrifikace. U prvního podílu bylo zachováno původní pH i teplota, u druhého podílu bylo zachováno pH 7,0 a byl umístěn do termostatu o teplotě 35°C , u třetího podílu bylo upraveno pH hydroxidem sodným na hodnotu 8,5 a kalová suspenze byla rovněž umístěna do termostatu o teplotě 35°C . Obsah dusičnanů byl zvýšen ve všech třech případech přidávkou 10% roztoku technického ledku vápenatého na $173,24 \text{ mg.l}^{-1}$.

Ve zvolených časových intervalech byl sledován průběh eliminace nitrátů a redukce organického znečištění. Výsledky jsou shrnuty v Tabulce II, kde je uvedena i specifická denitrifikační rychlost a pokles chemické spotřeby kyslíku v % hmot., po reakční době 105 minut.

Tabulka II

Čas min	pH 7,0 T = 25°C		pH 7,0 T = 35°C		pH 8,5 T = 35°C	
	NO_3^- mg.l^{-1}	CHSK mg.l^{-1}	NO_3^- mg.l^{-1}	CHSK mg.l^{-1}	NO_3^- mg.l^{-1}	CHSK mg.l^{-1}
0	173,24	541,0	173,24	541,0	173,24	541,0
15	120,00		57,94		57,94	
30	91,00		33,24		25,29	
45	81,00	362,0	14,71	326,0	8,68	289,0
60	52,94		2,57		1,47	
75	51,00		1,47		1,03	
105	31,03	238,0	1,47	208,0	1,03	169,9
$v_{\text{NO}_3^-}$ $\text{mg.g}^{-1}\text{h}^{-1}$	16,97		35,63		40,62	
Redukce CHSK % hmot.	56,01		61,55		68,76	

Podílem specifických denitrifikačních rychlostí při teplotách lišících se o 10°C lze vyjádřit teplotní kvocient Q_{10} . Zvýšením teploty z 25°C na 35°C byl získán teplotní kvocient $Q_{10} = \frac{35,63}{16,97} = 2,10$.

Zvýšením teploty z 25°C na 35°C při současném zvýšení pH z 7,0 na 8,5 byl získán teplotní kvocient $Q_{10} = \frac{40,62}{16,97} = 2,39$.

P ř í k l a d 3

V 200 l kalové suspenze mechanicko-biologické čistírny odpadních vod o obsahu veškerých látek $5,59 \text{ g.l}^{-1}$, anorganického fosfátu $38,8 \text{ mg.l}^{-1}$, pH 7,43, při teplotě 17°C a o specifické denitrifikační rychlosti $15,04 \text{ mg.g}^{-1}\text{.h}^{-1}$ bylo upraveno pH na 8,5 hydroxidem vápenatým a dále bylo udržováno na konstantní hodnotě po dobu 120 minut.

Kalová suspenze byla v míchané nádobě nadávkována dusičnanem draselným na koncentraci dusičnanů 100 mg.l^{-1} . Ve zvolených časových intervalech po dobu 120 minut byl sledován průběh odbourávání dusičnanů a anorganického fosforečnanu. Ze získaných výsledků byla spočtena specifická denitrifikační rychlost a procento odstraněného fosforečnanu. Bylo dosaženo specifické denitrifikační rychlosti $21,57 \text{ mg.g}^{-1}\text{.h}^{-1}$, t.j. její zvýšení oproti neupravenému

kalu o 43 % hmot. Při zvýšení pH na 8,5 došlo k 28,9 % hmot. odstranění přítomného anorganického fosforečnanu, kdežto u neupraveného kalu k jeho 12,4 % hmot. odstranění.

P ř í k l a d 4

Vratný aktivovaný kal z mechanicko-biologické čistírny odpadních vod o průměrné koncentraci veškerých látek $4,5 \text{ g.l}^{-1}$, obsahu organických látek podle hodnoty chemické spotřeby kyslíku 410 mg.l^{-1} , podle biochemické spotřeby kyslíku 198 mg.l^{-1} , o pH 6,95 a teplotě $16,5^\circ\text{C}$ byl zahušťován na jednotce biologické flotace o užitém flotačním objemu 10 m^3 v množství $5,5 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ a době zdržení 1,0 h.

Jako flotační činidlo byl použit 10% roztok dusičnanu vápenatého. Kalová suspenze byla dávkována na koncentraci dusičnanu 120 mg.l^{-1} . Po dobu jednoho měsíce byla sledována koncentrace dusičnanu na odtoku z flotačního bioreaktoru a redukce organického znečištění.

Po dobu dalšího měsíce bylo upravováno pH kalové suspenze na nátok do flotační jednotky na hodnotu 8,5 hydroxidem vápenatým a doba zdržení byla zkrácena z 1,0 hodiny na 0,5 hodin.

Na odtoku z flotační jednotky bylo dosaženo průměrné koncentrace dusičnanu 25 mg.l^{-1} . Vypočtená specifická denitrifikační rychlost činila $11,7 \text{ mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, přičemž úpravou pH na 8,5 se zvýšila na $17,0 \text{ mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

Organické znečištění kalové vody odtékající z flotační jednotky při pH 6,95 činilo v průměru 229 mg.l^{-1} podle CHSK, resp. 82 mg.l^{-1} podle BSK₅. Tyto hodnoty odpovídají 44,1 % hmot. (podle CHSK) resp. 58,6 % hmot. (podle BSK₅) redukci organického znečištění.

Při úpravě pH na 8,5 činilo organické znečištění kalové vody odtékající z flotační jednotky v průměru $206,1 \text{ mg.l}^{-1}$ podle CHSK, resp. $69,7 \text{ mg.l}^{-1}$ podle BSK₅. Tyto hodnoty odpovídají 49,7 % hmot. (podle CHSK) resp. 64,8 % hmot. (podle BSK₅) redukci organického znečištění.

P ř í k l a d 5

Na jednotce biologické flotace o užitém flotačním objemu 10 m^3 byly provedeny zkoušky biologické flotace směsi vratného aktivovaného kalu a kalové vody z metanizačního stupně s vysokým organickým znečištěním. Zkoušky probíhaly při vysokém hydraulickém zatížení systému 9 až $22 \text{ m}^3.\text{m}^3.\text{d}^{-1}$. Množství přiváděné kalové vody na zkušební flotaci se pohybovalo v rozmezí od 290 do 1360 l.h^{-1} , přičemž 100 l.h^{-1} odpovídalo celkové produkci kalové vody z metanizačního stupně.

Doba zdržení směsi aktivovaného kalu a kalové vody ve flotační jednotce se pohybovala od 0,81 do 0,96 hodin, pH směsi bylo upraveno ve flokulační jednotce 30% hydroxidem sodným na hodnotu 8,5, teplota směsi byla 20°C .

Naměřené a vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulce III. Během flotačního procesu došlo k podstatné redukci organických látek ve směsi aktivovaného kalu a kalové vody z metanizačního stupně. Redukce činila 43 % hmot. (vztaženo na CHSK) resp. 73 % hmot. (vztaženo na BSK₅).

Tabulka III

	Průtok Q l.h ⁻¹	Doba zdrž. h	T °C	pH	Dávka NO ₃ ⁻ mg.l ⁻¹	NÁTOK				ODTOK			
						VL g.l ⁻¹	CHSK mg.l ⁻¹	BSK ₅ mg.l ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg.l ⁻¹	VL g.l ⁻¹	CHSK mg.l ⁻¹	BSK ₅ mg.l ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg.l ⁻¹
Vratný aktivo- 7 200 vaný kal 290 Kalová voda		0,96	20	8,5	76	6,708	858	434	13,4	2,716	441	171	30
						2,508	1 940	535	41,0				
Vratný aktivo- 7 144 vaný kal 360 Kalová voda		0,92	20	8,5	64	8,900	1 037	473	21,5	9,853	678	41	36
						2,508	1 940	535	41,0				
Vratný aktivo- 8 571 vaný kal 095 Kalová voda		0,81	20	8,5	55	7,100	180	-	7,7	5,998	176	-	14
						11,306	820	-	12,3				
Vratný aktivo- 7 638 vaný kal 915 Kalová voda		0,90	20	8,5	65	7,570	691	354	14,2	6,189	431	106	27
						5,440	1 567	535	31,4				

Postupem podle vynálezu je redukováno znečištění efluentu z flotačního bioreaktoru udávané hodnotou biochemické spotřeby kyslíku z 50 až 80 % hmot., podle chemické spotřeby kyslíku z 30 až 70 % hmot., při současném zahuštění aktivovaných kalů. Redukován je i obsah anorganického fosfátu a to až z 30 % hmot. Postupem podle vynálezu lze zkrátit dobu zdržení kalové suspenze ve flotačním bioreaktoru v průměru o 50 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob dočištění odpadních vod intenzifikací procesu biologické flotace vyznačený tím, že k nepřetržitě míchané kalové suspenzi ve flokulační jednotce bioreaktoru se přidá alkalická sloučenina, s výhodou hydroxid vápenatý a pH suspenze se upraví na hodnotu 8,5 až 10,0.
2. Způsob dočištění odpadních vod intenzifikací procesu biologické flotace podle bodu 1, vyznačený tím, že pro ohřev kalové suspenze se využívá odpadního tepla vyhnívacích jednotek.
3. Způsob dočištění odpadních vod intenzifikací procesu biologické flotace podle bodu 1 a 2 vyznačený tím, že k doplnění organického uhlíku se do kalové suspenze přidává kalová voda z metanizačního stupně v množství od 1 do 25 % obj.