

SLEDOVANIE VPLYVU POSYPOVÝCH SOLÍ NA PROCESY V AKTIVAČNEJ NÁDRŽI

ELIŠKA HORNIÁKOVÁ^a, MILAN BÚGEL^b
a TOMÁŠ BAKALÁR^b

^a *Fakulta baníctva ekológie riadenia a geotechnológií,*

^b *Ústav montánných vied a ochrany životného prostredia, Fakulta baníctva ekológie riadenia a geotechnológií, Technická univerzita v Košiciach, Park Komenského 19, 043 84 Košice*

eliska.horniakova@tuke.sk, tomas.bakalar@tuke.sk, milan.bugel@tuke.sk

Došlo 6.3.09, prepracované 30.9.09, prijaté 1.10.09

Kľúčové slová: cestná posypova soľ, aktivačná nádrž, nitrifikácia, nitrifikačné baktérie

Úvod

Chemické zloženie suspenzie v aktivačnej nádrži čistiarnie odpadových vôd (ČOV) sa mení v dôsledku metabolizmu mikroorganizmov a súčasne s meniacim sa chemickým zložením pritekajúcej odpadovej vody. Chemické zloženie sa mení jednak počas dňa, podľa denného režimu obyvateľov a zároveň sezónne, podľa ročného obdobia a aktuálnych poveternostných podmienok. Mikroorganizmy sú adaptované na podmienky denného kolísania chemického zloženia. Šok mikroorganizmov je spôsobovaný aj záplavami a v obdobiach topenia snehu. V našich podmienkach sa zimná údržba ciest robí prevažne solením zmesou inertného materiálu s NaCl a v menšej miere využitím aj iných chemických prostriedkov^{1–3}.

V biologickom stupni čistenia v aktivačnej nádrži sú mikroorganizmami, hlavne baktériami, z odpadovej vody odstraňované organické a anorganické rozložiteľné látky.

Veľmi významnou zložkou odstraňovanou z odpadovej vody je amoniakálny dusík $N-NH_4^+$ a $N-NH_3$. V regeneračnej nádrži sa mikroorganizmy regenerujú a následne svojím metabolizmom rozkladajú suspenziu v aktivačnej nádrži. Nitrifikačné baktérie sú litotrofné, aeróbne a ich rastová rýchlosť, a tým aj ich metabolizmus, závisí od teploty kalu v aktivačnej nádrži. Optimálna teplota je 28–32 °C. Ak teplota kalu klesne pod 10 °C je nitrifikácia veľmi pomalá a pod 5 °C sa takmer zastaví.

Denitrifikačné baktérie sú organotrofné, anoxické a využívajú kyslík z dusičnanov a dusitanov. V tejto časti nádrže je kal miešaný. Organotrofné baktérie^{4–8} využívajú dusík dvoma spôsobmi:

– asimiláciou – syntézou bunkovej hmoty,

– disimiláciou – dusíkovou respiráciou, dusík je akceptor elektrónov.

V rámci zimnej údržby ciest sú vozovky ciest ošetrované suchým alebo navlhčeným inertným materiálom, alebo jeho zmesami s chemickým materiálom^{2,3}. Používané chemické posypové látky sú:

- chlorid sodný NaCl,
- chlorid vápenatý CaCl₂,
- zmes chloridu sodného a vápenatého,
- solanin (priemyselný názov) MgCl₂,
- tonacal (priemyselný názov)²,
- močovina (carbanit).

Pri počte zásahových dní nad 100 nesmie celkové množstvo chemických posypových materiálov použitých počas celého zimného obdobia presiahnuť 2 kg m⁻². Orientačná posypová dávka v meste je 100 g m⁻², maximálna posypová dávka je 500 g m⁻² (cit.²), závisí to však od momentálnych miestnych klimatických podmienok.

Posypové mechanizmy sú vybavené navlhčovacím zariadením s reguláciou dávkovania posypového materiálu a navlhčovacieho roztoku, ktoré zaručujú rovnomernosť posypu a navlhčenia materiálu v celej šírke posypu. Navlhčovací roztok sa pripravuje zásadne z NaCl, v chránených vodných oblastiach z CaCl₂, prípadne z iného materiálu, ktorý nezaťažuje životné prostredie^{2,3}.

V súčasnosti sa ako chemický posyp používa aj MgCl₂ v zmesi s inertným EkoPosypom, ktorý predstavuje zimný posypový materiál z prírodného zeolitu^{1,3}. Priemyselná posypová soľ na báze MgCl₂ je aj Biomag a Solmag.

Na Hlavnej ulici v Košiciach (pešia zóna) sa zimná údržba ciest v centre mesta robí práve ekologickým MgCl₂ a na iných miestach Košíc sa používa priemyselná posypová soľ (PPS) a kamenná soľ (KS)⁹. Obe majú takmer rovnaké chemické zloženie NaCl s tým, že PPS obsahuje ešte aj protispekavú prísadu E536 ferrokyanid draselný K₄[Fe(CN)₆], zároveň môžu obsahovať aj ďalšie anioagulyanty, ako sú E535 ferrokyanid sodný Na₄[Fe(CN)₆] a E538 ferrokyanid vápenatý Ca₂Fe(CN)₆. Tieto komplexné zlúčeniny patria pre svoju ťažšiu rozložiteľnosť medzi najmenej jedovaté zlúčeniny z kyanidov.

NaCl je známy tým, že zvyšuje vnútrobunkový tlak ľuďa a ľudia s hypertenziou by mali obmedziť solenie jedla. Rovnaký proces prebieha v celej živočíšnej ríši a tak v baktériách vplyvom NaCl dochádza k zvyšovaniu vnútrobunkového tlaku a následnej lýzii buniek. V čase topenia snehu sa dostáva studená a chemickým zložením zmenená voda kanalizáciou do aktivačnej nádrže ČOV. Jej vplyvom dochádza k chemickému a teplotnému šoku mikroorganizmov¹⁰ a následnej možnej lýzii buniek baktérií. Celý obsah bakteriálnych buniek sa vyleje do vody a kalu a určitý čas trvá, kým sa obnoví celková biocenóza mikroorganizmov v nádrži. Chlorid sodný neinhibuje rast biomasu, ale rýchlosť odstraňovania biomasy v reaktore závisí od výberu mikroorganizmov tolerujúcich soľ. Väčšina neadaptovaných druhov baktérií sa prestáva rozmnožovať v prostredí obsahujúcom nad 6–10 % NaCl (cit.^{11–16}). V našich podmienkach to však nie je možné, pretože vply-

vom cestných posypov nedochádza k takému výraznému zvýšeniu koncentrácie NaCl v odpadových vodách privádzaných do ČOV.

Soľ z ciest, ktorá vtiela do kanalizácie a následne do aktivačnej nádrže, sa prejavuje nárastom konduktivity suspenzie v nádrži. Konduktivita je dôsledkom celkovej soľnosti pritekajúcej odpadovej vody. Odrazom zvýšených hodnôt konduktivity sú zvýšené hodnoty amoniakálneho dusíka $N-NH_4^+$ v aktivačnej nádrži, signalizujúce zhoršené podmienky pre existenciu nitrifikačných baktérií¹⁷.

Hodnoty pH sú regulované v potrebnom rozsahu a tak nemajú vplyv na nitrifikáciu.

Experimentálna časť

V laboratórnych statických diskontinuálnych podmienkach bol sledovaný účinok vplyvu solí z posypových materiálov ciest na pochody v aktivačnej nádrži. Nepretržitým prevzdušňovaním boli zabezpečené aeróbne podmienky pre nitrifikáciu, teplota v reaktore bola ovplyvňovaná len teplotou miestnosti. Pochody v reaktore boli sledované v štyroch 15 l vedrách, v každom z nich bolo 10 l suspenzie odobratej z aktivačnej nádrže komunálnej ČOV, za týchto podmienok:

- bez prídavku zmesi solí,
- s prídavkom $0,5 \text{ g l}^{-1}$ zmesi solí,
- s prídavkom $1,0 \text{ g l}^{-1}$ zmesi solí,
- s pridaním $0,5 \text{ g l}^{-1} \text{ MgCl}_2$.

Pridané zmesi solí boli vytvorené podľa pomeru solí používanom v posypovom materiáli, ktorý mohol stiecť do kanalizácie počas odmäku z územia mesta¹⁸. Informácia o zložení posypových materiálov bola získaná od zamestnancov podniku ktorý sa stará o zimnú údržbu ciest v meste.

Používaná zmes solí sa skladá z 2 hm.% MgCl_2 , 49 hm.% KS a 49 hm.% PPS.

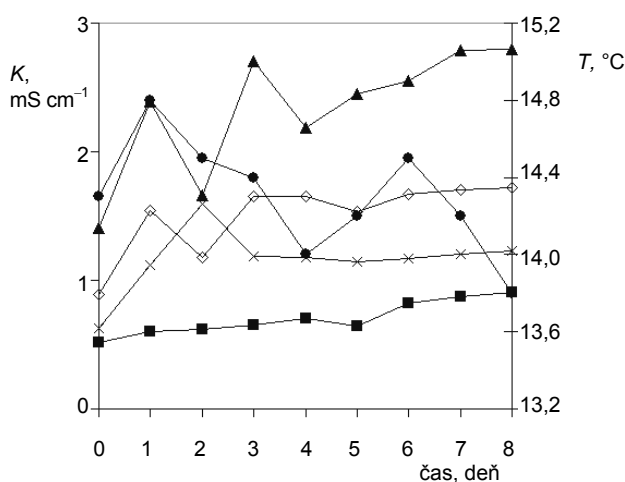
Počas pokusov bola sledovaná konduktivita, teplota v reaktore, CHSK, BSK, BSK₅, sodík, horčík a celkové chloridy. V prvý a v posledný deň bol vyhodnocovaný aj kalový index – KI (cit.¹⁹). Vo výsledkoch bol zohľadnený meniaci sa objem reaktora v dôsledku odberu vzoriek sledovanej suspenzie a jej odparu.

Konduktivita a teplota boli merané multifunkčným mobilným zariadením Hanna Combo HI98130. CHSK bolo stanovované dichrómanovou metódou z filtrátu 20 ml vzorky; stanovenia boli robené $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ koncentrácie $0,25 \text{ mol l}^{-1}$ (cit.¹⁹). BSK bolo merané oximetrom Oxi 538. Sodík bol stanovený z filtrátu vzorky atómovou absorpčnou spektrofotometriou na AAS Varian 240FS/ 240Z, Australia¹⁹. Horčík bol stanovený chelatometrickou titráciou zo 100 ml filtrátu vzorky chelátomom III koncentrácie $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ (cit.¹⁹). Chloridy boli stanovované argentometricky z odfiltrovanej 100 ml vzorky titrované $0,05 \text{ mol l}^{-1} \text{ AgNO}_3$ (cit.¹⁹).

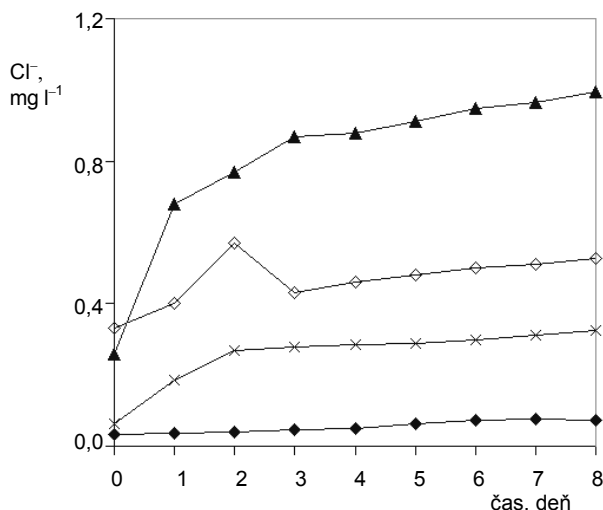
Výsledky a diskusia

Koncentrácie sodíka a horčíka vo všetkých štyroch reaktoroch vzrástli len minimálne, a to úmerne odparu.

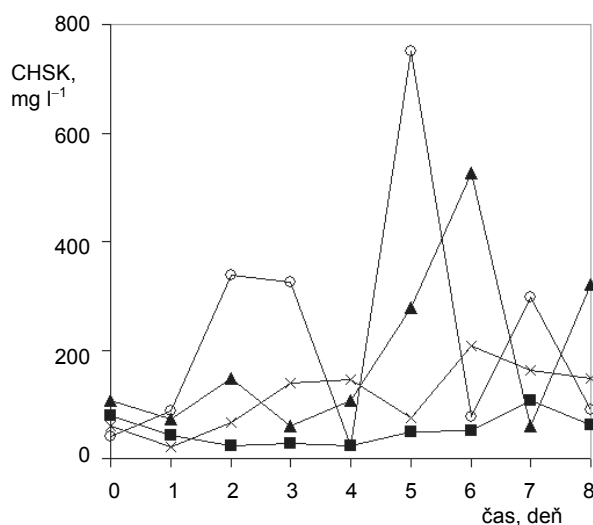
Hodnoty konduktivity suspenzie v sledovaných vzorkách vzrástli úmerne s koncentráciou solí hneď po ich pridaní, a zároveň aj s časom (obr. 1). Konduktivita suspenzie v reaktore sa menila v závislosti od druhu chemickej zložky cestného posypu. Pokles teploty v miestnosti, a následne aj v reaktore, spôsobil pokles vodivosti suspenzie v reaktoroch so zmesou kamennej, priemyselnej tech-



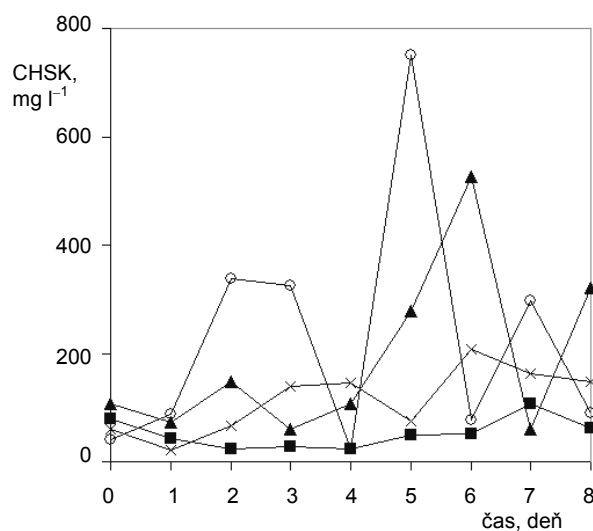
Obr. 1. Závislosť konduktivity K v jednotlivých reaktoroch na čas v súvislosti s teplotou, ■ bez soli, × MgCl_2 , ◇ $0,5 \text{ g l}^{-1}$, ▲ 1 g l^{-1} , ◆ teplota



Obr. 2. Závislosť množstva chloridov v jednotlivých reaktoroch na čas, ■ bez soli, × MgCl_2 , ◇ $0,5 \text{ g l}^{-1}$, ▲ 1 g l^{-1}



Obr. 3. Závislosť BSK v jednotlivých reaktoroch na čase, ■ bez soli, × MgCl₂, ◇ 0,5 g l⁻¹, ▲ 1 g l⁻¹



Obr. 4. Závislosť CHSK v jednotlivých reaktoroch na čase, ■ bez soli, × MgCl₂, ◇ 0,5 g l⁻¹, ▲ 1 g l⁻¹

nickej soli. Suspenzia s pridaným ekologickým cestným posypom MgCl₂ reagovala na teplotný pokles až o deň neskôr a jej hodnoty sa následne stabilizovali úmerne s odparom. Hodnoty konduktivity v reaktore bez pridania soli sa menili len úmerne odparu.

Po pridaní zmesi chemickej zložky cestného posypu vzrástol obsah celkových chloridov, no tento sa ďalej časom nemenil (obr. 2).

Do hodnôt BSK bola zahrnutá BSK₅ (obr. 3).

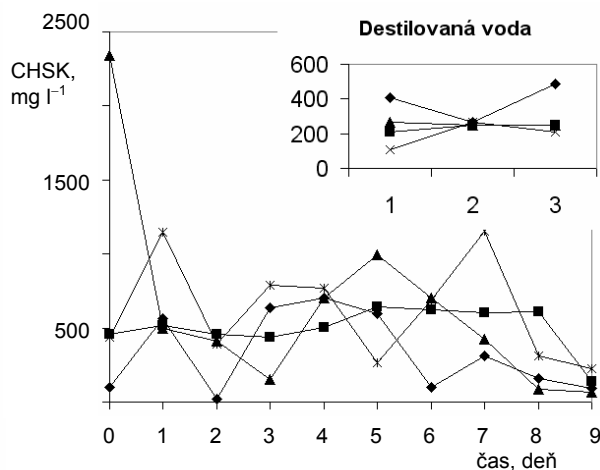
Tabuľka I

Hodnoty kalového indexu v reaktoroch

Reaktor	Objem vo valci [ml]	Kalový index [ml g ⁻¹]
Bez soli 0. deň	500	144
Bez soli, 9. deň	465	129
0,5 g l ⁻¹ zmesi, 9. deň	675	115
1 g l ⁻¹ zmesi, 9. deň	950	149
0,5 g l ⁻¹ MgCl ₂ , 9. deň	920	126

Hodnoty CHSK (obr. 4) vo vzorkách s prídavkom soli sa menili s časom na rozdiel od vzoriek s prídavkom soli. Túto skutočnosť je možné vysvetliť prídavkom protispekavej prísady E 536 použitej do zmesi kamennej a technickej posypovej soli.

Vplyv K₄Fe(CN)₆ na CHSK bol overený pridaním jodidovaných jedlých solí (červená a modrá) a priemyselnej posypovej soli v množstve 0,5 g l⁻¹ obsahujúcich 20 mg kg⁻¹ E536 do destilovanej vody a do vody z rieky Hornád. Do „červenej“ soli je prídavaný fluorid draselný KF v množstve 15–35 mg kg⁻¹ (cit.²⁰). Následne bolo stanovené CHSK dichrómanovou metódou, pretože táto metóda bola používaná aj pri stanovení CHSK v pokusoch. V destilovanej vode bolo CHSK dichrómanovou metódou stanovované len 3 dni, vo vode z rieky Hornád bolo stanovenie 10 dňové, nakoľko grafický priebeh CHSK týchto vzoriek (obr. 5) výraznejšie pripomína správanie sa E536 v suspenzii z aktivačnej nádrže. Kolísanie hodnôt CHSK



Obr. 5. Vplyv K₄Fe(CN)₆ na CHSK v riečnej a destilovanej vode, ■ bez soli, ◆ červená soľ, × modrá soľ, ▲ priemyselná soľ

mohlo byť ovplyvnené aj oxidáciou Fe^{2+} na Fe^{3+} v dichrómanovom prostredí stanovenia CHSK v odpadovej vode¹⁹.

Z objemu kalu v odmernom valci po 0,5 h sedimentácii je možné usudzovať o prechodnej deflokulácii²¹ vplyvom zvýšenej solnatosti. Hodnoty KI suspenzie poukazujú na mierne zhoršenú až zlú usaditeľnosť kalu vplyvom zmesi klasických posypových solí, pričom vplyv MgCl_2 bol nepatrný (tab. I).

Záver

Porovnaním hodnôt¹⁷ z dlhodobého sledovania konduktivity vody v ČOV a vplyvu cestných posypových solí v laboratórnych podmienkach bolo zistené, že maximálne množstvo odpovedá $0,5 \text{ g l}^{-1}$ zmesi chemickej zložky cestného posypu, ktoré vtečie kanalizáciou do aktivačnej nádrže ČOV. Hodnoty zistenej konduktivity laboratórnych vzoriek suspenzie od 0,89 do $1,72 \text{ mS cm}^{-1}$ sú zhodné s nameranými hodnotami konduktivity v ČOV počas odmäku. Množstvo cestnej posypovej soli 1 g l^{-1} zmesi bolo vysoké a prislúchajúca konduktivita maximálne $2,8 \text{ mS cm}^{-1}$ nebola potvrdená hodnotami konduktívity nameraných v ČOV počas rokov 2003 až 2008. Vzhľadom na nízky obsah posypovej soli v odpadovej vode v aktivačnej nádrži nemohlo dôjsť k lýzii buniek baktérií¹⁰. Nitrifikačné baktérie dlhodobo adaptované na slané podmienky sú schopné prežiť a rozmnožovať sa aj v podmienkach s 20 mg l^{-1} NaCl a iných^{11–16} koncentráciách soli v odpadovej vode²², ale takéto podmienky sú len v prímorských krajinách.

VEGA 1/4184/07 Odstraňovanie iónov kovov nízkych koncentrácií z technologických roztokov využitím hybridných procesov, APVV-0068-07 Hybridná metóda odstraňovania iónov kovov nízkych koncentrácií z vôd.

LITERATÚRA

- Pietriková A., Búgel M., Neubauer M.: Silniční obzor 10, 263 (2005).
- <http://www.ssc.sk/sk/Udrzba-a-opravy/Technologia-zimnej-udrzby/Zmiernovanie-smyklavosti.ssc>, stiahnuté 16. 6. 2007.
- <http://www.opalfytos.sk/obchod/zeolit/galeria-vyrobkov>, stiahnuté 20.6. 2007.
- Zákon č. 364/2004 Z.z. o vodách a o zmene zákona Slovenskej národnej rady č. 372/1990 Zb. o priestupkoch v znení neskorších predpisov (vodný zákon).
- Droste R. L.: *Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment*. Wiley, Canada 1997.
- Chudoba J., Dohányos M., Wanner J.: *Biologické čistenie odpadných vôd*. STNL, Praha 1991.
- Praus P.: *Habilitačná práca*. VŠB TU HGF, Ostrava 2002.
- Žáček L.: *Chemické a technologické procesy úpravy vody*. SNTL, Praha 1981.
- http://www.euomarsro.sk/cert2_.jpg, stiahnuté 18. decembra 2008.
- Zekeová-Nanáčková Z.: *Vplyv solnatosti na čistenie odpadových vôd aktivovaným kalom*. Veda, Bratislava 1976.
- Windey K., De Bo I., Verstraete W.: *Water Res.* 39, 4512 (2005).
- Chen G. H., Wong M. T.: *Environ. Eng.* 130, 116 (2004).
- Okabe S., Hisashi S., Watanabe Y.: *Appl. Environ. Microbiol.* 65, 3182 (1999).
- Sanyo D., Hecnar S. J.: *Environ. Pollut.* 140, 247 (2006).
- Blasius B. J., Merritt R. W.: *Environ. Pollut.* 120, 219 (2002).
- Panswad T., Anan C.: *Water Res.* 33, 1165 (1999).
- Horniaková E., Búgel M.: *Acta Montanistica Slovaca* 12, 217 (2007).
- <http://www.cassovia.sk/dpmk/trace/>, stiahnuté 18. decembra 2008.
- Horáková M., Lischke P., Grünwald A.: *Chemické a fyzikálne metódy analýzy vod*. SNTL, Praha 1986.
- Solivary a.s.: *Varená jódovaná jedlá soľ*. Solivary, Prešov 2009.
- Výskumný ústav vodného hospodárstva Bratislava: *Inhibičné a toxické vplyvy na proces čistenia odpadových vôd*, Informačný list 2, 2 (2000).
- Hamoda M. F., Al-Attar I. M. S.: *Water Sci. Technol.* 39, 61 (2003).

E. Horniaková, T. Bakalár, and M. Búgel (*Institute of Mining Sciences and Environment Protection, Faculty of Mining, Ecology, Process Management and Geotechnologies, Technical University, Košice, Slovak Republic*): **Influence of Road Salts on the Processes in Activation Tanks of Wastewater Plants**

During snow melting, road salts get into the sludge in wastewater treatment. Chemical composition of solids in the activation tank changes depending on microorganism metabolisms and chemical composition of inflow wastewater. The electric conductivity in activation tanks as well as intracellular pressure in microorganisms increase. The amount of ammonia nitrogen in the settling tank also increases. The sedimentation of sludge decreases and the outflow water remains turbid. In the activated tank, the content of mixed road salts is 0.5 g l^{-1} .