



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV PROCESNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING

## ZPRACOVÁNÍ ODPADNÍCH VOD Z VINAŘSTVÍ

WINERY WASTEWATER TREATMENT

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. David Horňák

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Michal Touš, Ph.D.

BRNO 2022

# Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav procesního inženýrství
Student:	<b>Bc. David Horňák</b>
Studijní program:	Procesní inženýrství
Studijní obor:	bez specializace
Vedoucí práce:	<b>Ing. Michal Touš, Ph.D.</b>
Akademický rok:	2021/22

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

## Zpracování odpadních vod z vinařství

### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Nakládání s odpadními vodami z vinařství je aktuálním problémem, jelikož představuje výraznou položku v provozních nákladech. Nejproblematičtějším parametrem odpadní vody je chemická spotřeba kyslíku, která se pohybuje velmi vysoko. Cílem práce je experimentálně posoudit účinnost vybrané technologie zejména s ohledem na snížení hodnoty chemické spotřeby kyslíku.

### Cíle diplomové práce:

- Rešerše technologií vhodných pro úpravu odpadních vod z vinařství
- Návrh experimentu s technologií vybranou na základě rešerše
- Provedení experimentu dle návrhu
- Vyhodnocení experimentu a vyvození závěrů

### Seznam doporučené literatury:

Innovative Wastewater Treatment & Resource Recovery Technologies: Impacts on Energy, Economy and. Editor Sonia SUÁREZ MARTÍNEZ, editor Juan M. LEMA RODICIO. London: IWA Publishing, 2017. ISBN 1780407866.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2021/22

V Brně, dne

L. S.

---

prof. Ing. Petr Stehlík, CSc., dr. h. c.

ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D

děkan fakulty

## Abstrakt

Pro vinařství je nakládání s odpadními vodami aktuálním tématem, jelikož úprava odpadní vody tvoří velkou část provozních nákladů. V současné době se k úpravě odpadní vody z vinařství nejvíce využívají technologie založené na biologických procesech. Ty však mají řadu nevýhod, jako jsou vyšší investiční a provozní náklady, velká zastavěná plocha nebo požadavek na potřebnou technickou znalost obsluhy. Tato práce se zabývá výběrem ekonomicky méně náročné technologie k úpravě vinařských odpadních vod a experimentálním posouzením její účinnosti s ohledem na snížení hodnoty chemické spotřeby kyslíku (CHSK). Na základě důkladné rešerše literatury byla vybrána foto-Fentonova oxidace. Při návrhu experimentu byla použita metoda plánovaného experimentu, konkrétně Box-Behnkenův návrh. Na základě experimentu byly nalezeny optimální provozní podmínky, které jsou teplota 25 °C, pH 3, množství  $\text{Fe}^{2+}$  iontů 20,2 mg/l, poměr  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  64 a doba reakce 3 h. Dosažitelná účinnost odstranění CHSK je 11,8 %, což neodpovídá hodnotám udávaných v odborné literatuře. Hlavní příčinou nízké účinnosti by mohla být nedostatečná intenzita použitého UV záření. Další výzkum by mohl stavět na zjištěných optimálních podmínkách, přičemž by měl odstranit nedostatky tohoto experimentu.

## Abstract

Wastewater management is a current topic for wineries, as wastewater treatment accounts for a large part of operating costs. Currently, technologies based on biological processes are mostly used to treat wastewater from wineries. However, these have a number of drawbacks, such as higher investment and operating costs, a large footprint or the requirement for the necessary technical knowledge of the operators. This paper deals with the selection of an economically less demanding technology for the treatment of winery wastewater and the experimental assessment of its efficiency with respect to the removal of chemical oxygen demand (COD). Photo-Fenton oxidation was selected based on a thorough literature search. The Box-Behnken design was used to design of the experiment. Based on the experiment, the optimum operating conditions were found to be temperature 25 °C, pH 3,  $\text{Fe}^{2+}$  ion amount 20,2 mg/l,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  ratio 64 and reaction time 3 h. The achievable COD removal efficiency is 11,8 %, which is not consistent with the values reported in the literature. The main reason for the low efficiency could be the insufficient intensity of the UV radiation used. Further research could build on the optimal conditions found and address the shortcomings of this experiment.

## **Klíčová slova**

vinařské odpadní vody, čištění odpadních vod, foto-Fentonova oxidace, plánovaný experiment

## **Key words**

winery wastewater, wastewater treatment, photo-Fenton oxidation, Design of Experiments

## **Bibliografická citace**

HORŇÁK, David. *Zpracování odpadních vod z vinařství*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/140754>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav procesního inženýrství. Vedoucí práce Michal Touš.

## **Prohlášení o původnosti**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma „Zpracování odpadních vod z vinařství“ vypracoval samostatně pod vedením Ing. Michala Touše, Ph.D. a v seznamu literatury jsem uvedl všechny použité literární a odborné zdroje.

V Brně 20. 5. 2022

.....  
David Horňák

## **Poděkování**

Rád bych tímto poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Michalovi Toušovi, Ph.D. za věnovaný čas, cenné připomínky a rady, které mi poskytl během vypracování mé diplomové práce. Dále bych rád poděkoval Vinařství Mutěnice s.r.o. za poskytnutou odpadní vodu. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat celé své rodině za podporu po celou dobu studia a při vypracování této práce.



# Obsah

Úvod.....	12
<b>1 Výroba vína.....</b>	<b>14</b>
1.1 Sklizeň a zpracování hroznů.....	16
1.1.1 Sklizeň.....	16
1.1.2 Odstopkování a mletí .....	16
1.1.3 Naležení rmutu před lisováním (macerace).....	17
1.1.4 Lisování.....	17
1.1.5 Přidání oxidu siřičitého .....	17
1.1.6 Odkalování moštu a další úpravy .....	18
1.2 Alkoholové kvašení .....	18
1.3 Školení vína .....	19
1.3.1 Stáčení a provzdušňování.....	19
1.3.2 Dolívka a homogenizace .....	19
1.3.3 Číření.....	19
1.3.4 Filtrace.....	19
1.3.5 Skladování vína (zrání) .....	19
1.4 Finalizace vína .....	19
1.4.1 Lahvování.....	19
1.4.2 Sanitace .....	20
<b>2 Odpadní vody z vinařství.....</b>	<b>21</b>
2.1 Vznik .....	21
2.2 Faktory ovlivňující produkci odpadních vod a její množství .....	22
2.2.1 Velikost vinařství .....	23
2.2.2 Typ vína.....	23
2.2.3 Používané technologie výroby vína .....	23
2.2.4 Používané technologie čištění .....	23
2.3 Chemické složení.....	23
<b>3 Technologie zpracování vinařských odpadních vod .....</b>	<b>25</b>
3.1 Fyzikálně-chemické procesy .....	25
3.1.1 Číření.....	25
3.1.2 Elektrokoagulace.....	26
3.1.3 Kombinace stripování a odpařování.....	26

3.2	Biologické metody.....	27
3.2.1	Aerobní procesy .....	28
3.2.2	Anaerobní procesy.....	31
3.2.3	Umělé mokřady .....	36
3.3	Membránové procesy .....	37
3.3.1	Reverzní osmóza .....	38
3.4	Pokročilé oxidační procesy.....	39
3.4.1	Procesy využívající ozon (ozonizace) .....	40
3.4.2	Fotokatalytická oxidace.....	41
3.4.3	Fentonova oxidace.....	42
3.4.4	Foto-Fentonova oxidace .....	43
3.5	Zhodnocení jednotlivých metod .....	44
<b>4</b>	<b>Výběr technologie pro experiment.....</b>	<b>48</b>
4.1	Faktory ovlivňující foto-Fentonovu oxidaci.....	48
4.1.1	Vliv teploty.....	48
4.1.2	Vliv pH.....	49
4.1.3	Vliv množství $Fe^{2+}$ iontů .....	49
4.1.4	Vliv množství $H_2O_2$ .....	49
4.1.5	Vliv hmotnostního poměru $H_2O_2/Fe^{2+}$ .....	49
4.1.6	Vliv intenzity UV záření .....	50
4.1.7	Vliv doby reakce .....	50
4.2	Návrh experimentu .....	50
4.2.1	Použití plánovaného experimentu .....	50
4.2.2	Principy plánovaného experimentu .....	50
4.2.3	Doporučený postup při návrhu experimentu .....	51
4.2.4	Hlavní typy plánovaného experimentu .....	53
4.2.5	Metoda odezvových ploch .....	54
4.2.6	Regresní analýza .....	57
<b>5</b>	<b>Experiment.....</b>	<b>59</b>
5.1	Vybrané chemické látky .....	59
5.2	Charakteristika odpadní vody .....	59
5.3	Zařízení na foto-Fentonovu oxidaci .....	60
5.4	Volba provozních podmínek .....	63
5.4.1	Konstantní faktory.....	63

5.4.2	Zkoumané faktory .....	63
5.5	Volba typu plánovaného experimentu .....	66
5.6	Průběh experimentu .....	66
5.7	Výsledky a diskuse .....	68
<b>Závěr</b>	.....	<b>77</b>
<b>Seznam použité literatury</b>	.....	<b>79</b>
<b>Seznam symbolů a zkratk</b>	.....	<b>91</b>
<b>Seznam obrázků</b>	.....	<b>93</b>
<b>Seznam tabulek</b>	.....	<b>94</b>
<b>Seznam příloh</b>	.....	<b>95</b>
<b>Příloha A</b>	.....	<b>96</b>

# Úvod

V současné době je zpracování průmyslových odpadních vod aktuálním tématem. V posledních letech ubývají přirozené zdroje pitné vody a jedním z hlavních důvodů je znečištění podzemních a povrchových vod z domácností a průmyslu [1]. Podniky napříč průmyslovými odvětvími musí řešit otázku úpravy odpadní vody tak, aby nebyla významnou zátěží pro životní prostředí a plnila platné legislativní podmínky. Tomuto problému čelí také potravinářský průmysl, do kterého spadá výroba vína.

Při výrobě vína vznikají odpadní vody s vysokým podílem organického znečištění, které se projevuje vysokou hodnotou chemické spotřeby kyslíku (CHSK) a biochemické spotřeby kyslíku (BSK). CHSK nám udává množství oxidačního činidla spotřebovaného za daných podmínek k oxidaci organických látek ve vodě a BSK udává množství rozpuštěného kyslíku spotřebovaného za daných podmínek biochemickou oxidací organických látek ve vodě [2]. Obě zmíněné charakteristiky se používají k určování míry znečištění odpadních vod. Kvůli tomu, že vinařské odpadní vody (VOV) často nespĺňují maximální povolené emisní limity dané kanalizačním řádem, nesmějí být vypouštěny přímo do kanalizační sítě. Tudíž k likvidaci odpadních vod si musejí vinařství buď najmout specializovanou externí firmu, anebo si pořídit nějakou dostupnou technologii na zpracování odpadních vod.

Využití specializované firmy k likvidaci odpadních vod je sice téměř bezstarostné řešení, ale z ekonomického pohledu je to velmi drahá varianta. V současné době jsou běžně používané technologie pro úpravu odpadních vod z vinařských provozů založeny převážně na biologických procesech [3]. Především proto, že dosahují vysoké účinnosti odstranění CHSK a jsou to již běžně zavedené technologie v průmyslové praxi. Tyto technologie však mají také řadu nevýhod, které odrazují vinařství od jejich pořízení. Mezi tyto nevýhody patří velká zastavěná plocha, požadavek na potřebnou technickou znalost obsluhy, menší flexibilita s ohledem na změnu složení VOV nebo vyšší investiční a energetické náklady. Přehled biologických metod používaných k úpravě vinařských odpadních vod provedli Bolzonella et al. [3] nebo Andreottola et al. [4].

Nicméně, kvůli výše zmíněným nedostatkům (především ekonomické a technické náročnosti), stále existuje mnoho vinařství, která nemají nakládání s odpadními vodami uspokojivě vyřešené. Z těchto důvodů se hledají a vyvíjejí nové technologie, které by byly vhodnější a ekonomicky přijatelnější pro vinařské provozy.

Mezi tyto potenciální technologie se řadí foto-Fentonova oxidace, která je schopná odstranit i biologicky obtížně rozložitelné látky a dle dostupných zdrojů v odborné literatuře dosahuje poměrně vysoké účinnosti odstranění CHSK. Využití foto-Fentonovy oxidace k úpravě vinařských odpadních vod (často v kombinaci s biologickým čištěním) je zkoumáno v několika studiích, např. [5–8]. V těchto studiích se účinnost odstranění CHSK pohybuje mezi 70 až 80 %, avšak optimální nastavení provozních podmínek se u jednotlivých studií poměrně liší. Navíc všechny studie, které využívají umělého zdroje UV záření, jsou prováděny v laboratorním měřítku, tzn. objem upravované odpadní vody se pohybuje do 1 l. Aby mohla být technologie zavedena v praxi, musí se ověřit její funkčnost i pro větší měřítko.

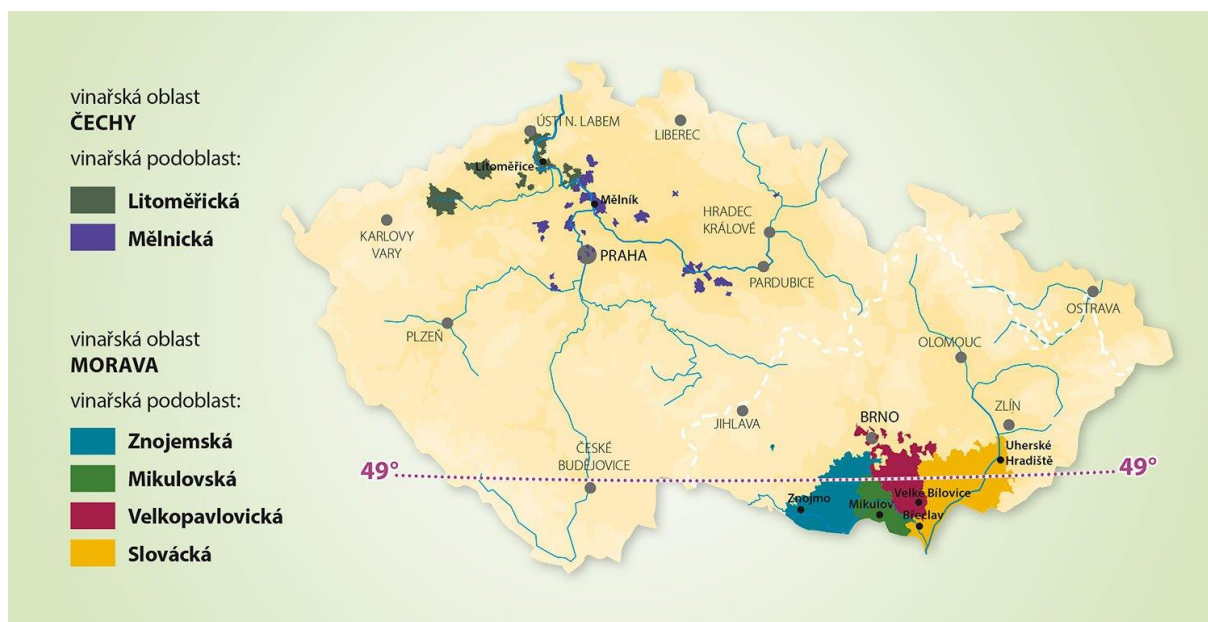
Hlavním cílem této diplomové práce je navrhnutí, provedení a vyhodnocení experimentu s foto-Fentonovou oxidací, která je použita k čištění vinařské odpadní vody. Přičemž cílem experimentu je určení provozních podmínek, při kterých je dosaženo nejvyšší účinnosti snížení hodnoty CHSK. Záměrem experimentu je také potvrzení účinnosti odstranění CHSK pro větší

měřítka (objem upravované VOV je 25 l) než ta, která jsou zkoumána v dosavadní odborné literatuře. Jedná se také o první využití foto-Fentonovy oxidace k úpravě VOV v ČR.

V první kapitole této diplomové práce je představen proces výroby vína. Na ni navazuje druhá kapitola, která se zabývá vznikem a charakteristikou vinařské odpadní vody. Ve třetí kapitole je proveden přehled technologií, které mohou být použity k úpravě VOV. Při návrhu experimentu je využita metoda plánovaného experimentu, která je stručně popsána ve čtvrté kapitole. Tato kapitola se také věnuje faktorům ovlivňující foto-Fentonovu oxidaci. Poslední kapitola se zabývá návrhem, provedením a vyhodnocením samotného experimentu, který byl proveden v laboratoři NETME Centre.

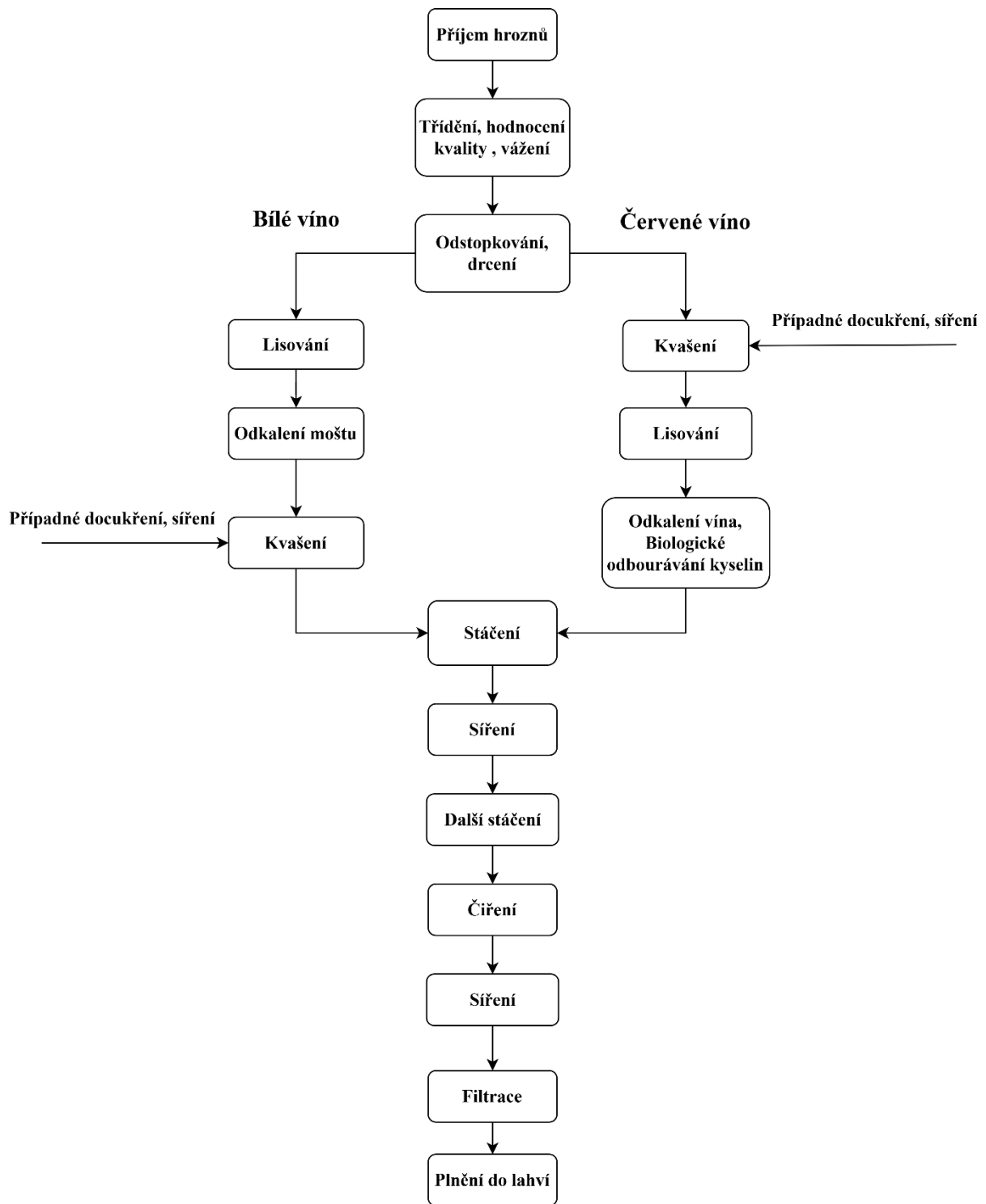
# 1 Výroba vína

První zmínky o výrobě vína pocházejí ze západní Asie (5000 př. n. l.) a starověkého Řecka (4000 př. n. l.) [9]. Révu vinnou pravděpodobně na jižní Moravu přivezli Římané ve 2. století, ale první zmínky o popíjení vína na našem území pochází až z 9. století [10]. Ke značnému rozkvětu vinohradnictví a vinařství došlo ve 14. století za vlády císaře Karla IV. Větší rozvoj a zdokonalení v pěstování a výrobě vína přišel v 18., 19. a 20. století. Z toho plyne, že výroba vína má u nás dlouhou tradici. Nyní se vinná réva pěstuje převážně na jižní Moravě, kde se nachází Znojemská, Mikulovská, Velkopavlovická a Slovácká podoblast, a malá část se pěstuje v Čechách v Litoměřické a Mělnické podoblasti (viz obr. 1) [11].



obr. 1 Vinařské regiony v ČR [11]

Cílem této kapitoly je stručně popsat proces výroby vína od sklizně hroznů až po čištění nádob a zařízení. Popis bude chronologicky navazovat tak, jak jednotlivé operace probíhají i při skutečné výrobě vína. Tento postup je graficky znázorněn na obr. 2.



obr. 2 Procesní diagram výroby vína, upraveno z [12]

## 1.1 Sklizeň a zpracování hroznů

### 1.1.1 Sklizeň

V ČR sklizeň začíná v polovině srpna a končí začátkem listopadu<sup>1</sup>. Před sklizní je potřeba všechny zařízení a nástroje, co budou v kontaktu s hrozny, řádně umýt (sudy, nádrže, nádoby, čerpadla, potrubí, lisy, hadice atd.) [12]. Čistotu je také důležité udržovat po celou dobu kampaně a je nutné po každém sklizňovém dni umýt a důkladně očistit všechny nádoby a zařízení. Jinak by mohlo dojít k množení kvasinek, octových bakterií a octomilek. U některých nástrojů (hadice, potrubí, čerpadla, velkoobjemové nádrže atd.) nestačí pouhé opláchnutí vodou, ale musí se kombinovat mechanické čištění se sanitačními prostředky [12]. Přitom je nutné vyvarovat se zbytků čisticích prostředků na bázi chloru (způsobují pachutě ve vínu).

Samotná sklizeň hroznů může být ruční nebo mechanická. Přeprava hroznů do místa zpracování by měla být co nejšetrnější, aby nedošlo k poškození hroznů a rozvoji nežádoucích organismů či nekontrolovatelné oxidaci. Některá vinařství v zahraničí aplikují sprchování pitnou vodou a osušení hroznů před jejich zpracováním, aby odstranili rezidua pesticidů z povrchu hroznů [12].

### 1.1.2 Odstopkování a mletí

Odstopkování znamená oddělování bobulí od třepin. K tomuto účelu se využívají tzv. mlýnkoodzrňovače (*obr. 3*). Získaná hroznová drť se nazývá hroznový rmut. Bobule musí být oddělovány šetrně, jelikož poškozená semena, zlomky třepin a listů mohou být zdrojem hořkých a svíravých látek [12]. Pro dopravu hroznů, rmutů a moštů se využívá gravitační spád na vertikálně orientované cestě nebo velkopřůřezová potrubí, která materiál minimálně zatíží [12].



*obr. 3 Mlýnkoodzrňovač [vlastní zdroj]*

---

<sup>1</sup> Výjimkou je ledové víno, které se sklízí až v zimních měsících.



### 1.1.3 Naležení rmutu před lisováním (macerace)

Smyslem macerace je vytvoření časového prostoru pro přirozeně se vyskytující enzymy v hroznech, které svojí činností zvyšují tekutost, a tedy výlisnost hroznů [12]. Tento proces účinně ovlivňuje chuťový a aromatický profil vín. Hlavními faktory, které ovlivňují proces macerace, jsou vyžralost a zdravotní stav hroznů, teplota (obvykle 10–20 °C) a délka (0–24 h) macerace. Při zpracování modrých hroznů je v dnešní době možné použít i nákladnou studenou maceraci (chlazení na 5 °C s délkou trvání 2–10 dnů) [12].

### 1.1.4 Lisování

Při lisování se odděluje mošt od tuhých částí rmutu. Lisuje se čerstvý, případně naležený rmut, anebo v technologii červených vín vykvašený rmut. Podle způsobu, jakým stylem se v lisu vytváří tlak, se lisy dělí na mechanické, hydraulické a pneumatické (*obr. 4*). Na začátku lisování je vhodné oddělit tzv. samotok<sup>2</sup> [12]. Pro oddělování samotoku se v malovýrobě používá plastový nebo nerezový perforovaný koš vnořený do rmutu. Ve velkovýrobě se využívají speciální scezovací nádrže, ve kterých může proběhnout předcházející naležení rmutu, nebo se samotok odděluje postupně v rotujících koších horizontálních lisů před zahájením samotného lisování [12].



*obr. 4 Pneumatický lis [vlastní zdroj]*

### 1.1.5 Přidání oxidu siřičitého

Oxid siřičitý se přidává do rmutu nebo moštu, jestliže hrozny mají špatný zdravotní stav, nebo není možnost rmut chladit či jinak snižovat jeho oxidaci [12]. Oxid siřičitý působí proti množení mikroorganismů a divokých kvasinek a zároveň brzdí enzymatickou oxidaci. Na druhou stranu může oxid siřičitý, pokud je dávkován ve větším množství, výrazně ovlivnit chuť a vůni budoucího vína. Proto se oxid siřičitý nepřidává do rmutu ze zdravých hroznů.

---

<sup>2</sup> produkt, který samovolně odtéká z pevného podílu

### 1.1.6 Odkalování moštu a další úpravy

Odkalování moštu snižuje obsah škodlivých mikroorganismů, reziduí pesticidů, minerálních nečistot a rostlinných částic, které poškozují aromatickou a chuťovou čistotu budoucího vína [12]. V praxi se využívají dva druhy odkalování – statické sedimentační odkalování a flotační odkalování [12]. U statického sedimentačního odkalování se kal usazuje na dně nádoby. Je výhodné používat nádoby, ve kterých lze mošt rychle podchladiť, aby se interval odkalování zkrátil. Odkalování lze také urychlit přidáním čířících prostředků do moštu, zejména bentonitu. Jakmile začne nabíhat spontánní kvasný proces v moštu, usazení kalu je již obtížné a musí se k odkalení využít přirozené flotace pevných částic na povrch moštu pomocí tvořícího se oxidu uhličitého [12]. Poté se mošt stáčí ze dna nádoby. Vrstvy kalů shromážděné na povrchu moštu se oddělí a případně zakvasí čistou kulturou kvasinek. K rychlému vyvolání flotace se v dnešní době používají speciální flotační jednotky. Výhodou flotace je, že dokáže odstranit větší množství kalů než sedimentační metoda [12].

Mošt je možné dále upravovat přidáním želatiny, která snižuje koncentraci tříslovin [12]. Případně je možné upravovat obsah kyselin, avšak tento proces s sebou nese rizika budoucí chuťové disharmonie nebo ztráty stability vína.

## 1.2 Alkoholové kvašení

Alkoholové kvašení neboli alkoholová fermentace je anaerobní biochemický proces, kdy kvasinky v řadě enzymatických reakcí postupně přeměňují cukry hroznového moštu na alkohol a oxid uhličitý, který uniká do okolí [12]. Alkoholové kvašení při výrobě bílých a rosé vín u malovinařů probíhá ve skleněných, laminátových nebo keramických nádobách, či dřevěných sudech. Profesionální vinaři používají speciální dřevěné sudy s termoregulací a nerezové tanky, které umožňují regulaci teploty a také se snadněji čistí a dezinfikují. U červených vín probíhá fermentace moštu nejčastěji v otevřených nebo uzavřených nakvášecích nádobách (vinifikátorech, obr. 5) ještě před lisováním, tzn. ve rmutu [12].



obr. 5 Horizontální vinifikátor na červené víno [13]

Regulace teploty při kvašení je zásadní. Pro nastartování kvašení je nutné víno ohřát na 20 °C. Během kvašení se dle druhu vína reguluje teplota v rozmezí od 10 do 29 °C [12]. K regulaci teploty se využívají nerezové nebo infračervené ponorné ohříváče, u velkých nádob se používají dvouplášťové či ponorné výměňkové desky s temperovanou vodou.

## 1.3 Školení vína

### 1.3.1 Stáčení a provzdušňování

Po ukončení kvasného procesu se provádí stáčení vína. Tímto procesem se víno odděluje od usazených kalů a podporuje se jeho samovolné čištění. Oxidačně redukční stav vína je ovlivňován rozsahem kontaktu stáčeného vína se vzduchem, tzv. provzdušňováním [12]. Dle druhu vína a vývojového stádia se používá uzavřené stáčení (víno se plní od spodu a nedochází ke kontaktu se vzduchem) nebo otevřené stáčení, kdy dochází ke kontaktu se vzduchem případně oxidem siřičitým [12]. Také je možné využít stáčení spojené s rozstříkem vína na stěny nádoby, tím dojde k vysokému provzdušnění.

### 1.3.2 Dolívka a homogenizace

K vykompenzování ztrát vína odparem a k ochraně vína před vzdušným kyslíkem se vína pravidelně doplňují neutrálním zdravým vínem [12]. Kyslík je zdrojem oxidace vína. Aby se zamezilo jeho styku s vínem, bývají středně velké nádoby na víno opatřeny plovoucími víky, případně je možné kyslík ve speciálních neprodyšných nádobách vytlačit inertním plynem. U velkých nádob je důležité udržovat homogenní stav vína, čehož se dosahuje krátkým a šetrným mícháním.

### 1.3.3 Číření

Čířením se z vína odstraňují zákalové částice, nerozpustné částice a nestabilní látky (koloidy), které mohou způsobit dodatečné zákalů nebo sedimenty v původně čistém víně [12]. Číření také urychluje následnou filtraci a zvyšuje její výkon. Stabilita vína je tímto procesem také podpořena. Ovšem každé číření ochuzuje víno o barevné, extraktivní a aromatické látky, čímž je ovlivněna chuť a vůně vína. Mezi běžné čířící činidla, které se používají při výrobě vína, patří bentonit, želatina, vaječný bílek, kasein, křemičitý sol atd. [12].

### 1.3.4 Filtrace

Filtrací se odstraňují pevné částice, které ve víně nechceme. Víno po filtraci tak získá jiskrnost a mikrobiální stabilitu. Ovšem je nutné při filtraci dodržovat určité zásady, aby nedošlo k negativnímu ovlivnění kvality vína. Mezi tyto zásady patří zamezení styku vína s kyslíkem při čerpání během filtrace, únik oxidu uhličitého při filtraci nebo nekvalitní filtrační materiál [12]. Nejčastěji se u nás využívá vložková filtrace (celulózoové vložky) a křemelinová filtrace.

### 1.3.5 Skladování vína (zrání)

Při skladování vína je důležitá především teplota a vlhkost. Sklad nebo sklep by měl mít stabilní teplotu, doporučené optimum je mezi 12–15 °C, a ideální relativní vlhkost (50–70 %) [12]. K těmto účelům se ve vinařských provozech využívají ventilační a klimatizační systémy nebo odvlhčovací jednotky.

## 1.4 Finalizace vína

### 1.4.1 Lahvování

Většina podniků využívá k lahvování nové láhve, pokud podnik pracuje s použitými lahvemi je nutné je řádně očistit a vydezinfikovat před jejich použitím. Pro stoprocentní jistotu mikrobiální stability je vhodné sterilizovat i nové láhve. Pro sterilizaci se nejčastěji využívá výplach okyseleným roztokem oxidu siřičitého, peroxidem vodíku, kyselinou peroctovou, ozonem, horkou párou nebo sterilně filtrovanou vodou [12]. Plnění může být buď ruční nebo automatizované. Ruční plnění využívají jenom nejmenší vinaři, kdy se většinou využívá

jednoduché plnění samospádem, případně několika jehlová plnička na principu plnění láhve pod tlakem [12]. K uzavírání lahví se následně využívá ruční zátkovačka. Větší vinařství využívají automatizované plnění, kdy výkonnost těchto linek může dosahovat až 20 000 lahví za hodinu [12]. U menších a středních vinařství se stává v poslední době oblíbené tzv. plnění službou. V takovém případě přijede firma s pojízdou lahvovací linkou (*obr. 6*) přímo do vinařství. Výhodou jsou nízké náklady a vysoká rychlost plnění.



*obr. 6 Mobilní lahvovací linka [14]*

#### **1.4.2 Sanitace**

Ve vinařském provozu je důležitá jak čistota, tak hygiena. Po každé operaci s vínem se musí dané nástroje a zařízení očistit a opláchnout vodou. Čistí a dezinfikují se všechny nástroje, zařízení i okolní prostory, které přijdou do styku s vínem, např. jednotlivé nádoby, potrubí, plničky, kvasné nádrže, podlahy, ventily atd. [12]. Nezbytné je pravidelné odstraňování zaschlých usazenin, zbytků kvasničných kalů, vinného kamene a veškerých nečistot. Kromě oplachové vody se využívají různé chemikálie, např. kyselina citronová, louh, kyselina octová, peroxid vodíku, chlornan sodný atd. [12]. Důležité je po každém použití chemikálií zařízení a nádoby důkladně opláchnout vodou, aby se víno nedostalo do kontaktu s těmito čistícími chemikáliemi, jelikož by to mohlo negativně ovlivnit chuť a kvalitu vína. Dále je možné využívat i páru, která má výborné sterilizační a dezinfekční účinky, ale postrádá čistící vlastnosti a je energeticky náročnější než chemická cesta [12].

## 2 Odpadní vody z vinařství

Při výrobě vína vzniká značné množství odpadních vod, které jsou charakteristické vysokým obsahem organických a nerozpuštěných látek a nízkým pH, což se projeví na vysokých hodnotách parametrů CHSK a BSK [15]. Vzhledem k tomu, že většina vinařských odpadních vod v ČR je vypouštěna do veřejné kanalizace, jež jsou ukončeny čistírnami odpadních vod [16], je nutné, aby odpadní vody splňovaly limity množství a znečištění dané kanalizačním řádem a smlouvou o odvádění odpadních vod [17]. Následné zpracování těchto odpadních vod může tvořit významnou položku v provozních výdajích daného vinařství, tudíž je vhodné znát, při jakých činnostech vzniká nejvíce odpadní vody, ale také jaké faktory ovlivňují produkci a znečištění odpadních vod. Tyto poznatky mohou pomoci při zavádění opatření na minimalizaci produkovaných odpadních vod nebo při zavádění ekonomicky přijatelných způsobů zpracování odpadní vody. V této kapitole budou čtenáři představeny činnosti, při kterých vznikají odpadní vody ve vinařství, dále faktory, které nejvíce ovlivňují množství produkované odpadní vody, a typické chemické složení VOV.

### 2.1 Vznik

Odpadní vody vznikají během celého procesu výroby vína. Nejvíce odpadních vod vzniká při čištění různých nádrží a nádob (kvasné nádoby, nádoby pro odkalení, nádoby pro skladování rmutu atd.), umývání podlah a prostor, proplachování spojovacích článků výrobní linky (plnicí zařízení, spojovací potrubí atd.) nebo promývání barelů ze školení či ze stáčení vína [15]. Dále pak odpadní vody vznikají při filtraci, provozem stáčecího zařízení, ztrátami rozlitím a nesprávnou manipulací nebo při laboratorních testech kvality vína. V *tab. 1* je uvedeno, kolik odpadních vod vzniká z jednotlivých operací a jak přispívají ke kvalitě odpadní vody. Je z ní patrné, že čisticí a oplachové operace produkují až 76 % ze všech odpadních vod vzniklých při výrobě vína.

Produkce odpadních vod během roku není stálá, ale lze ji rozdělit na dvě období. Na dobu sklizně (ve střední Evropě od konce srpna do konce října), kdy dochází ve vinařství k velkému vzrůstu produkce odpadních vod, a zbytek roku, po který je množství produkovaných odpadních vod výrazně menší a téměř konstantní [18]. Dle Oliveira et al. [18] se v období sklizně vyprodukuje 60–75 % z celkového objemu odpadních vod za rok. Tento faktor je pak nutné zohlednit při návrhu čisticí technologie.

tab. 1 Podíl jednotlivých operací na množství a kvalitě odpadních vod, upraveno z [19]

Operace s vínem	Příspěvek k celkovému množství odpadních vod	Ovlivnění kvality odpadních vod
<b>Čistící vody</b>		
Čištění alkalickými látkami a neutralizace	Až 33 %	Zvýšení CHSK, SAR <sup>3</sup> a měrné vodivosti, ovlivňuje pH
Oplachové vody (nádoby, barely, podlahy, láhve, spojovací potrubí atd.)	Až 43 %	Zvýšení CHSK, SAR a měrné vodivosti, ovlivňuje pH
<b>Procesní vody</b>		
Filtrace	Až 15 %	Zvýšení CHSK a měrné vodivosti
Okyselování a stabilizace vína	Až 3 %	Zvýšení CHSK, měrné vodivosti, snížení pH
Odpad z chladicích zařízení	Až 6 %	Zvýšení CHSK a měrné vodivosti
<b>Další zdroje</b>		
Laboratorní testování	5 až 10 %	Zvýšení CHSK a měrné vodivosti, ovlivňuje pH

## 2.2 Faktory ovlivňující produkci odpadních vod a její množství

K porovnávání spotřeby vody u různě velkých vinařství se využívá tzv. měrná spotřeba vody. Ta nám udává, kolik litrů vody se spotřebuje na výrobu 1 litru vína. Běžná spotřeba pro většinu vinařství se pohybuje mez 1–4  $l_{\text{vody}}/l_{\text{vína}}$ . Nejúspornější vinařství jsou schopná mít spotřebu kolem 0,4  $l_{\text{vody}}/l_{\text{vína}}$ , na druhou stranu jsou i vinařství, kde se spotřeba pohybuje až kolem 15  $l_{\text{vody}}/l_{\text{vína}}$  [20]. Z těchto údajů je patrné, že se měrná spotřeba vody výrazně odlišuje vinařství od vinařství. To je způsobeno tím, že měrná spotřeba vody je závislá na velkém množství faktorů, z nichž nejzásadnější jsou [21]:

- velikost vinařství
- typ vína
- používané technologie výroby vína
- používané technologie čištění

Vliv na produkci vína má také celková doba sklizně, jelikož v této fázi výroby vína se spotřebuje největší množství vody [18]. Jednotlivé faktory jsou podrobněji rozebrány dále v této podkapitole.

<sup>3</sup> SAR (Sodium adsorption ratio) je parametr udávající množství sodíku v odpadní vodě v poměru s množstvím vápníku a hořčíku dle vzorce  $SAR = \frac{Na}{\sqrt{\frac{Ca+Mg}{2}}}$  [19]

Na druhou stranu podle Arcanger et al. [22] a Jourjon a Arcanger [23] na spotřebu vody nemá vliv geografická poloha vinařství. Mezi lety 1975 a 1997 pozorovali 11 vinařství v oblasti Angers (Francie) a spotřeba vody se mezi jednotlivými vinařstvími značně lišila, i když se nacházela ve stejném regionu. Nicméně v rámci jednoho vinařství zůstává spotřeba vody podobná nezávisle na zpracovaném množství hroznů daný rok [21].

### **2.2.1 Velikost vinařství**

Velká vinařství mají většinou nižší měrnou spotřebu vody než malá a střední vinařství. Jelikož spotřeba vody na umytí nádob (tanků, barelů) s velkým objemem (např. 1000 l) není o tolik větší jak na nádoby s menším objemem (např. 200 l). Navíc, menší vinařství často nemusí využít celý objem nádoby na produkci vína, přičemž objem vody na umytí dané nádoby je stále stejný neohledě na zaplněnost dané nádoby. Další důvod je, že velká vinařství využívají při čištění účinnější technologie (tlakové mytí), které nespotřebují takové množství vody [18]. Tento faktor je významný, jelikož oplachování a mytí různých nádob, podlah a zařízení představuje největší podíl na produkci odpadních vod.

### **2.2.2 Typ vína**

Podle Oliveira et al. [18] je měrná spotřeba vody při výrobě červeného vína o 50–64 % větší než při výrobě bílého vína, přičemž spotřeba nezávisí na objemu vyrobeného vína. Tato vyšší spotřeba souvisí s větším množstvím nečistot vznikajících při výrobě červeného vína.

### **2.2.3 Používané technologie výroby vína**

Základní principy výroby vína jsou stejné napříč vinařstvími, ale určité rozdíly v postupech a používaných nástrojích mezi vinaři existují. Tyto rozdíly pak ovlivňují spotřebu vody. Vliv na spotřebu vody má to, zda se ve vinařství provádí filtrace, nechává víno zrát nebo jestli ve vinařství probíhá lahvování. Podle Kumar et al. [20], pokud probíhá lahvování přímo ve vinařství, je měrná spotřeba vody o 1,2–1,3  $l_{\text{voda}}/l_{\text{vína}}$  větší, než když lahvování zajišťuje externí firma mimo vinařství. Materiál nádob a podlah také může ovlivnit spotřebu vody [21]. Neméně důležité je také, aby zaměstnanci dodržovali zásady šetrného zacházení s vodou a nedocházelo ke zbytečnému plýtvání [21].

### **2.2.4 Používané technologie čištění**

Tento faktor zásadně ovlivňuje spotřebu vody. Jestliže vinařství využívá metody čištění, které snižují spotřebu vody, tak je možné dosáhnout měrné spotřeby vody menší než 1  $l_{\text{voda}}/l_{\text{vína}}$ , zatímco vinařství, která tyto metody nezavedla, mohou dosahovat měrné spotřeby vody více než 10  $l_{\text{voda}}/l_{\text{vína}}$  [20]. Mezi opatření, která snižují spotřebu vody, se řadí vysokotlaké čištění, suché zametání podlah, využívání automaticky uzavíratelných trysek na hadicích nebo používání inertních plynů k tlačení vína potrubím. Spotřebu také snižuje, používání různých chemikálií, horké vody (páry) nebo využívání houbovitých tělísek, které jsou tlakem vzduchu hnány potrubím a tím jej čistí [20].

## **2.3 Chemické složení**

Jak již bylo zmíněno výše, odpadní vody vznikají převážně při oplachování a čištění různých aparátů a zařízení. Při tomto čištění se do odpadních vod dostává víno, hroznové šťávy nebo různé čisticí prostředky, které následně ovlivňují složení odpadních vod [24]. Každé vinařství produkuje odpadní vody s jiným chemickým složením, tudíž je velice obtížné předem určit složení těchto vod. Navíc se složení během roku významně mění, přičemž během sklizně je znečištění odpadních vod největší [25]. Mezi další faktory ovlivňující výsledné složení odpadních vod patří také typ produkovaného vína nebo používané technologie výroby vína ve

vinařství. Tyto vlastnosti vinařských odpadních vod je nutné uvažovat při výběru a návrhu technologií na čištění těchto vod. Je důležité, aby tyto technologie dokázaly pružně a flexibilně reagovat na změny ve znečištění a množství čistěných odpadních vod [25].

I přes výraznou proměnlivost vinařských odpadních vod, můžeme stanovit některé jejich základní charakteristiky. Organické sloučeniny jsou hlavní složkou VOV a vyjadřují se pomocí CHSK. Během sklizně může hodnota CHSK dosáhnout až 50 000 mg/l [25]. Organické sloučeniny tvoří především etanol, dále glukóza a fruktóza (hlavně v období sklizně), organické kyseliny (vinná, octová, mléčná), estery a polyfenolické sloučeniny [24, 25]. V menším zastoupení se ve VOV objevují anorganické sloučeniny jako sodné a draselné ionty. Jejich koncentraci ovlivňují používané čisticí prostředky v daném vinařství. Dalšími minoritními prvky jsou dusíkaté sloučeniny a fosforečné látky. Koncentrace dusíkatých látek se pohybuje mezi 10 a 400 mg/l a koncentrace fosforečných látek může dosahovat až 280 mg/l [25]. Vinařské odpadní vody mají většinou kyselý charakter s pH nižším než 6 [3]. Další parametry VOV jsou shrnuty v *tab. 2* převzaté z publikace [25], ve které autoři čerpali z široké škály odborné literatury.

*tab. 2 Typické chemické složení vinařské odpadní vody [25]*

<b>Ukazatel</b>	<b>Jednotka</b>	<b>Min</b>	<b>Max</b>	<b>Průměr</b>
<b>CHSK</b>	mg/l	320	49105	11886
<b>BSK</b>	mg/l	203	22418	6570
<b>Celkový organický uhlík (TOC)</b>	mg/l	41	7363	1876
<b>pH</b>	–	2,5	12,9	5,3
<b>Měrná vodivost</b>	mS/cm	1,1	5,6	3,5
<b>Veškeré látky (TS)</b>	mg/l	748	18332	8660
<b>Celkové organické látky (TVS)</b>	mg/l	661	12385	5625
<b>Nerozpuštěné látky (NL)</b>	mg/l	66	8600	1700
<b>Celkový fosfor (P<sub>celk</sub>)</b>	mg/l	2,1	280	53
<b>Celkový dusík (N<sub>celk</sub>)</b>	mg/l	10	415	118
<b>Fenoly</b>	mg/l	0,5	1450	205



# 3 Technologie zpracování vinařských odpadních vod

Cílem úpravy vinařských odpadních vod je snížit hodnoty ukazatelů kvality vody pod stanovenou úroveň. Tyto limity jsou stanoveny kanalizačním řádem a smlouvou o vypouštění odpadních vod mezi provozovatelem kanalizace a vinařstvím. Nejvýznamnějším měřeným ukazatelem je CHSK, další důležité ukazatele jsou BSK, pH, NL,  $N_{\text{celk}}$  a  $P_{\text{celk}}$ . Přičemž VOV se vyznačují hlavně vysokými hodnotami CHSK a BSK a nízkým pH. I když jsou povolené limity znečištění různé dle dané smlouvy, obecně je možné konstatovat, že by se hodnoty CHSK měly pohybovat pod 800 mg/l, BSK pod 400 mg/l a pH v rozmezí od 6,5 do 8,5 [26].

Ke zpracování VOV je možné využít širokou škálu metod a procesů. Tyto procesy můžeme rozdělit na čtyři skupiny, jsou to:

- fyzikálně-chemické procesy
- biologické procesy
- membránové procesy
- pokročilé oxidační procesy

Následující část práce popisuje podrobněji výše zmíněné skupiny procesů, zejména jejich princip, přednosti a nedostatky, případně konkrétní příklady použití na VOV. Ke konci kapitoly jsou pak jednotlivé metody shrnuty a porovnány.

## 3.1 Fyzikálně-chemické procesy

Metody založené na fyzikálně chemických procesech většinou slouží k předúpravě odpadní vody před samotným čisticím procesem (většinou biologické čištění), jelikož nedokážou účinně odstraňovat biologické znečištění odpadních vod. Mezi úspěšně aplikované fyzikálně-chemické metody patří číření, elektrokoagulace, sedimentace s přísadkou flokulantu nebo srážení těžkých kovů pomocí chelatačních činidel [25]. Jako zajímavá technologie k úpravě odpadní vody se jeví také stripování. Hlavní výhodou těchto metod je, že dokážou odstraňovat pevné a nerozpuštěné látky z odpadní vody a mírně snižovat hodnoty CHSK. To pomáhá ke snižování množství vytvořeného kalu následným biologickým čištěním a také ke snížení opotřebení čerpadel [27]. Hlavní parametry, které se sledují u těchto procesů, jsou NL (nerozpuštěné látky), turbidita (zákal) a CHSK.

### 3.1.1 Číření

Princip číření spočívá ve srážení koloidních a jemně suspendovaných částic do větších celků, které pak mohou být z vody odstraněny následnou filtrací nebo sedimentací [28]. K tomu, aby došlo k vysrážení částic, se do vody přidávají srážedla (koagulanty), která mají opačný náboj než nečistoty. Proces srážení je možné rozdělit na dvě části. Rychlá (perikinetická) koagulace, kdy částice se shlukují vlivem statických sil v krátkém čase [28]. Pro tuto fázi je potřeba intenzivní turbulentní proudění. Následuje pomalá (ortokinetická) koagulace, kdy k narůstání částic do větších celků dochází vlivem hydraulických faktorů (pomalé míchání, filtrace, sedimentace). Tyto větší celky se nazývají flokule (vločky), tudíž se této fázi říká flokulace.

Typickými koagulanty jsou soli kovů (hlavně hliníku a železa), ale využívá se i vápno, aktivní uhlí nebo bentonit [28]. Bohužel, při použití koagulantů, jejichž základem jsou kovové soli, dochází k uvolnění kovů do vody, což negativně ovlivňuje výslednou čistotu vody [29]. Navíc, kal vzniklý při této koagulaci nemůže být znovu využit, kvůli přítomnosti kovů a tím se zvyšují

náklady na jeho zpracování. Tuto nevýhodu řeší Rizzo et al. [29], kde jako koagulant využívají přírodní organický chitosan a zkoumají jeho účinnost na vinařskou odpadní vodu v období lahvování vína. Při aplikování 20 mg/l chitosanu je dosaženo účinnosti odstranění NL 80 %, turbidita je snížena o 94 % a hodnota CHSK se snížila o 73 %.

Různé koagulanty jsou testovány i ve studii Braze et al. [30]. Nejlepších výsledků je dosaženo při použití hydroxidu vápenatého ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) a síranu hlinitého ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), kdy se účinnost odstranění NL pohybuje kolem 95 % a turbidita je snížena o 93 %. Na druhou stranu CHSK je sníženo maximálně o 30 %. Ke zlepšení účinnosti CHSK lze využít biologickou metodu, při které se odpadní voda uloží na 11 týdnů do bioreaktoru s aktivním kalem [30]. Bioreaktor je během této doby provzdušňován a míchán. Při použití biologického předčištění dojde ke zvýšení účinnosti odstranění NL na 99,1 %, turbidity na 96,6 % a CHSK na 84,5 %.

K vysrážení těžkých kovů (Cu, Zn) z odpadních vod využívají Andreottola et al. [31] chelatační činidla např. trimerkaptotriazin (TMT). Jejich výzkum dokazuje, že touto metodou lze snížit koncentraci NL o 90 %, mědi o 96 % a zinku o 77 %. CHSK je sníženo jen o 9 %. Tato metoda je vhodná na odpadní vody, u kterých je potřeba odstranit nadměrné množství těžkých kovů, nehodí se však ke snižování CHSK.

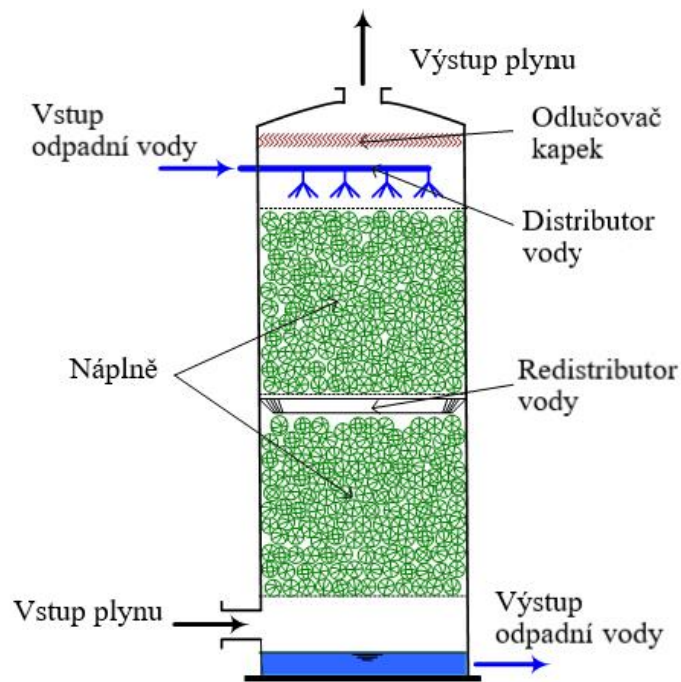
### 3.1.2 Elektrokoagulace

Princip elektrokoagulace je obdobný jako u čiření. Rozdíl je v tom, že koagulant není dodáván do vody externě, ale tvoří se během procesu. K elektrokoagulaci se využívají dvě elektrody z hliníku nebo železa, kterými proudí elektrický proud [32]. Anoda elektrochemicky koroduje za vzniku iontů  $\text{Al}^{3+}$  nebo  $\text{Fe}^{2+}$ . Současně se u katody uvolňuje vodík a hydroxidové ionty. Vzniklé hydroxidy, polyhydroxidy a polyhydroxykovové sloučeniny slouží jako koagulační činidla [33]. Následně už je proces stejný jako u čiření, kdy dochází ke shluku koloidních částic a růstu do tzv. flokulí (vloček). Mezi výhody elektrokoagulace patří jednoduchý provoz, rychlost procesu a menší množství kalu v porovnání s chemickou koagulací [34].

Využití elektrokoagulace k čištění vinařských odpadních vod zkoumají Kara et al. [34]. Při použití hliníkových elektrod dosahuje účinnosti odstranění zákalu 98,6 %, barviv 97,2 % a CHSK pouze 48,5 %. Účinnosti jsou také závislé na provozních podmínkách, především na původním pH vody, hustotě elektrického proudu a době trvání elektrokoagulace [34]. Z výsledků lze vyvodit, že k odstranění zákalu a barviv je tato technologie vhodná, avšak vzhledem k nízké účinnosti odstranění CHSK je doporučeno tuto technologii využívat společně s biologickou metodou, která odstraňuje CHSK velmi dobře. Biologické metody budou více popsány v následující části této kapitoly.

### 3.1.3 Kombinace stripování a odpařování

Stripování je separační proces, při kterém jsou z kapaliny odstraňovány znečišťující těkavé látky pomocí proudu procházejícího plynu [32]. Tento proces je založený na výměně hmoty mezi kapalinou a plynem. Stripovací plyn bývá obvykle vzduch, vodní pára nebo spaliny. Stripování obvykle probíhá ve stripovacích kolonách, které mohou být patrové nebo náplňové (obr. 7). Do kolony se nastříkuje kapalina vrchní částí, zatímco plyn je přiváděn spodní částí kolony.



obr. 7 Schéma náplňové stripovací kolony; upraveno z [35]

Stripování je možné využít k odstranění etanolu z VOV, který je nejvýznamnější znečišťující organickou látkou. Colin et al. [36] ve své práci zkoumají využití stripování v kombinaci s odparkou. Odpadní voda je nejprve přivedena do stripovací kolony, kde je použita vodní pára jako stripovací plyn. Ze stripovací kolony vystupuje vystripovaná voda zbavená o část etanolu a stripovací plyn, který nese odstraněné množství etanolu. Ze stripovacího plynu je následně možné získat alkohol o koncentraci 30–50 %, který může být prodán nebo využit jako palivo v generátoru páry či vařáku [36]. Vystripovaná voda je následně přivedena do odparky, ze které vystupuje koncentrát a zpracovaná odpadní voda ve formě brýdové páry. Brýdové páry jsou poté zkapalněny v kondenzátoru. Touto technologií se podařilo ve výsledném kondenzátu snížit hodnotu CHSK o 99 % a vodivost o 98 % [36]. Zbytkový koncentrát tvoří zhruba 5 % původního množství odpadní vody a lze jej využít ke kompostování nebo jako krmivo pro zvířata. Při použití jen samotné stripovací kolony dojde ke snížení CHSK v odpadní vodě o 80 % [36]. Tudiž je možné zvažovat tuto technologii jako předúpravu vody např. před biologickou metodou. Je ovšem nutné dodat, že použití této technologie k úpravě VOV bylo dosud zkoumáno ve velmi omezeném počtu studií.

### 3.2 Biologické metody

Biologické metody odstraňují z odpadních vod převážně znečištění způsobené organickými látkami. Tyto látky jsou činností mikroorganismů přeměněny na biomasu (aktivovaný kal), anorganickou hmotu, případně jiné organické látky nebo různé plyny [37]. Množství mikroorganismů je nutné kontrolovat, aby nedošlo k jejich přemnožení nebo nedostatku. Aby bylo možné odpadní vody čistit biologickými metodami, je nutné znát, jestli jsou tyto vody biologicky rozložitelné. Takové vody by měly dosahovat poměru BSK/CHSK minimálně 0,5 a více [15]. Dle Andreottola et al. [4] se tento poměr pro VOV v období sklizně pohybuje mezi 0,74–0,95, tudíž lze VOV považovat za biologicky rozložitelné. K biologickému čištění potřebují mikroorganismy kromě organických látek také nutrienty a případně stopové prvky. Pro množství nutrienty byl empiricky stanoven poměr CHSK:N:P. Pro aerobní podmínky se udává poměr 100:5:1 [3] a pro anaerobní podmínky je uveden poměr 800:5:1 [38]. Pokud VOV

neobsahuje dostatečné množství nutrientů, jsou dodávány ve formě amoniakálního dusíku a fosforečnanů. K určení účinnosti biologického čištění se sledují nejčastěji parametry CHSK, BSK,  $N_{\text{celk}}$ ,  $P_{\text{celk}}$ .

Výhody biologických metod jsou schopnost významně snížit CHSK, ekologická nezávadnost a dobrá zavedenost v praxi [25]. Na druhou stranu, limitujícím faktorem je poměrně velký rozptyl produkovaného množství a úrovně znečištění VOV během roku [24]. Jelikož toto kolísání může způsobit sérii odstávek, což nemusí biologické systémy zvládnout. Navíc, řízení biologických procesů je obtížné, jelikož růst mikroorganismů je ovlivňován mnoha faktory. Také účinnost této technologie je nižší při vysokých koncentracích organických látek. Obecně je doporučováno před biologickým čištěním odstranit z vody co největší množství tuhých látek [3]. K tomu je možné využít předúpravu pomocí hrubých filtrů, číření nebo sedimentace. Značnou nevýhodou biologických metod jsou také vyšší investiční a provozní náklady [24].

Biologické procesy se dají rozdělit na aerobní (za přítomnosti kyslíku) a anaerobní (bez přítomnosti kyslíku). Specifickou skupinu pak reprezentují umělé mokřady, které při čištění využívají jak aerobní, tak anaerobní procesy. Blíže se těmto metodám budou věnovat následující podkapitoly.

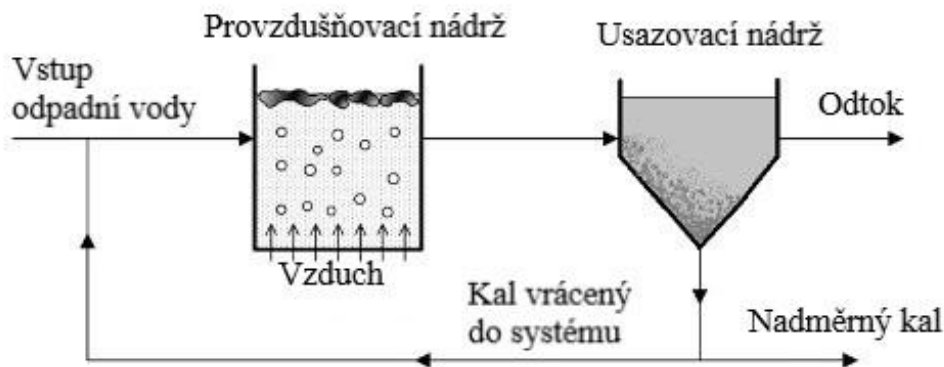
### 3.2.1 Aerobní procesy

Aerobní procesy potřebují kyslík, který umožňuje aerobním mikroorganismům rozklad organických látek v odpadních vodách. Uhlík obsažený v organických látkách využívají mikroorganismy jako zdroj energie a přeměňují ho na biomasu (aktivovaný kal) a oxid uhličitý [24]. Aerobní procesy také podporují nitrifikační procesy, což je přeměna amonických iontů na dusitany a následně dusičnany.

Aerobní čištění je často využíváno pro úpravu VOV, díky vysoké účinnosti a relativně jednoduchému provozu [39]. Výhodou této technologie je také schopnost zvládat širokou škálu objemů odpadních vod a nižší pořizovací náklady. Díky tomu, že je tato technologie již dobře zavedena v praxi, je případný troubleshooting jednodušší [24]. Zásadní nevýhoda je vyšší energetická náročnost procesu, především kvůli nutnosti intenzivního provzdušňování [39]. Také dochází k produkci velkého množství kalu s horšími odvodňovacími vlastnostmi, které je nutné zpracovat. Proces aerobního čištění je silně ovlivňován teplotou, místem a materiálem nádoby, ve které čištění probíhá.

#### *Konvekční proces s aktivovaným kalem*

Biologické čištění vinařských odpadních vod s aktivovaným kalem je používáno již více než 25 let. Tato technologie je jednoduchá, ekonomicky méně náročná než jiné biologické metody a schopná zvládat odpadní vody s měnícím se průtokem a znečištěním [25]. Tento proces je využíván jak vinařstvími, kde odpadní voda po biologickém čištění následně putuje do ČOV, tak vinařstvími, kde vyčištěná voda může být uskladněna a využita k zavlažování [3]. Limitujícím faktorem je nadprodukce kalu při vysokém organickém znečištění odpadních vod. Tento kal je pak nutné nákladně zpracovávat a likvidovat. Při vyšší koncentraci znečištění může také dojít ke zhoršení usazovatelnosti kalu [27], a tím ke zvýšení koncentrace pevných částic a zákalu ve vyčištěné vodě.

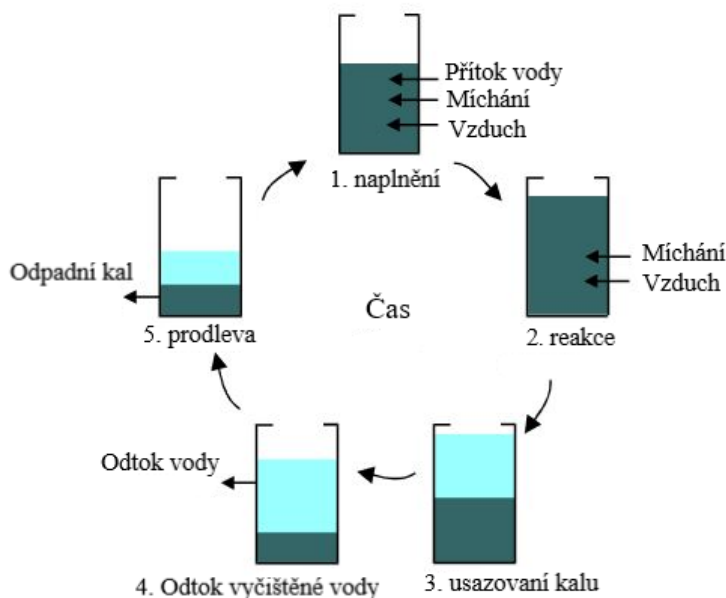


obr. 8 Základní princip procesu s aktivovaným kalem, upraveno z [40]

Čištění začíná odstraněním hrubých pevných látek. Následně je odpadní voda přivedena do aerační nádrže s aktivovaným kalem, kde je odpadní voda intenzivně provzdušňována a míchána [39]. Dochází k čištění odpadní vody a ke tvorbě aktivovaného kalu. Poté voda putuje do usazovací nádrže, kde dojde k sedimentaci kalu, který je od vyčištěné vody odseparován. Část aktivovaného kalu je přivedena zpět do aerační nádrže a zbytek kalu je odveden pryč ze systému. Výše popsaný princip je schematicky zobrazen na obr. 8. Účinnosti odstranění u VOV mohou dosahovat až 98 % u CHSK, 85 % pro celkový fosfor a 50 % pro BSK [25].

#### Sekvenční vsádkový reaktor

Technologie se sekvenčním vsádkovým reaktorem neboli SBR (sequencing batch reactor) pracuje na stejném principu jako konvenční proces s aktivovaným kalem. Jediný rozdíl je, že u technologie SBR probíhají procesy (provzdušňování, sedimentace atd.) postupně a v jedné nádrži, zatímco u běžného procesu s aktivovaným kalem probíhá vše ve více nádržích simultánně [39]. Systémy s SBR pracují většinou v pěti krocích (obr. 9): naplnění, biologická reakce (provzdušňování), usazování kalu, odtok vyčištěné vody, prodleva před novým naplněním.



obr. 9 Fáze procesu s SBR reaktorem, upraveno z [41]

Mezi přednosti této technologie patří menší zastavěná plocha a nižší pořizovací a provozní náklady než u běžných biologických metod, schopnost zvládat širokou škálu látkového zatížení, menší počet zařízení k údržbě a je vyžadováno méně pozornosti od obsluhy [39]. Tato technologie dosahuje poměrně vysokých účinností odstranění organického znečištění, konkrétně CHSK lze snížit až o 93 % a BSK až o 97,5 % [42]. Poměrně vysoká účinnost je i u odstranění celkového fosforu  $P_{\text{celk.}} = 88 \%$ . U dusíkatých látek je účinnost nižší  $N_{\text{celk.}} = 50 \%$ . Omezením SBR technologie může být vyšší úroveň komplexnosti pro větší systémy [39]. To se týká především řízení procesů a jejich načasování. Dále u některých konfiguracích vsádkového reaktoru je vyšší riziko odtoku plovoucího nebo usazeného kalu spolu s vyčištěnou vodou. Díky nižším nákladům a menšímu počtu zařízení je tato technologie vhodná především pro menší a střední vinařství s nižšími finančními možnostmi.

#### *Proudové smyčkové (jet-loop) reaktory*

Proudové reaktory opět pracují na principu aktivovaného kalu, ale s jiným způsobem provzdušňování. U této technologie se většinou využívají užší vertikální kolony, do kterých je odpadní voda přivedena čerpadlem přes Venturiho trysku. Poměr výšky ku průměru kolony bývá 5–10:1 [43]. K Venturiho trysce je připojen přívod vzduchu, který je nasáván vzniklým podtlakem díky rychle proudícímu proudu vody ve Venturiho trubici [43]. Vzduch a voda se následně intenzivně promíchávají a vzniká jemná disperzní dvoufázová směs. Ta umožňuje vysokou rychlost přenosu hmoty a urychluje biologické čištění. Z provzdušňovacího reaktoru putuje voda do odplyňovací nádrže a dále do usazovací nádrže [43].

Podle Petruccioli et al. [44] se účinnost odstranění CHSK pohybuje mezi 80 až 96 %. Účinnost odstranění fosforu dosahuje 71 až 85 %. Obsah polyfenolů je možné touto metodou snížit až o 94 % [45]. Hlavní výhodou této technologie je vyšší rychlost přenosu hmoty a intenzivnější promíchávání než u reaktorů s mechanickým mícháním [46]. Reaktory jsou také kompaktnější, jelikož zabírají menší zastavěnou plochu. Na druhou stranu spotřebují větší množství energie než jiné aerobní metody. Nevýhodou jsou také vyšší počáteční a provozní náklady [46].

#### *Biofilmové reaktory*

Biofilmové reaktory pracují na stejném principu jako ty s aktivovaným kalem s tím rozdílem, že mikroorganismy zajišťující čištění odpadní vody jsou přisedlé na pevném podkladě (nosiči) [47]. Na nosiči se postupně formuje biologická blána (biofilm). Nosiče biomasy mohou být pevné nebo pohyblivé. Často se vyrábějí z polymerů, jelikož jsou tyto materiály biochemicky inertní, chemicky a fyzikálně stabilní [47]. Také je důležité, aby měly maximální specifický povrch. Jelikož se jedná o aerobní proces, je stále nutné zajistit dostatečné provzdušnění reaktoru.

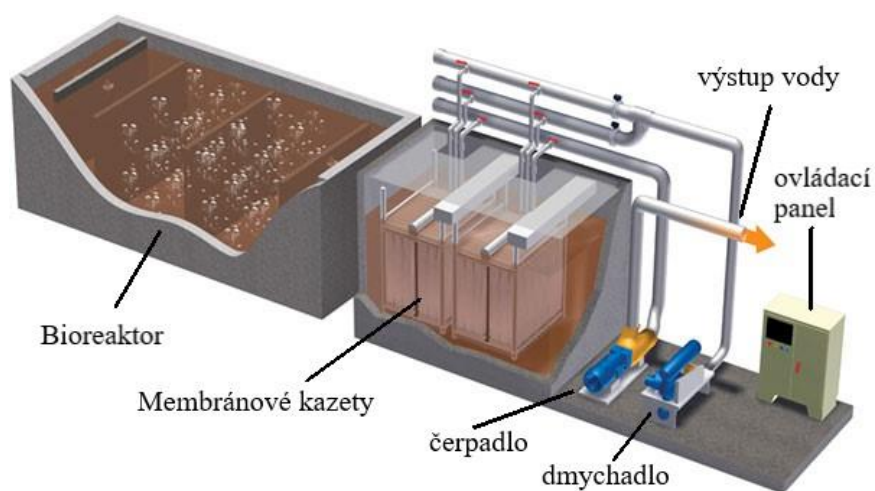
Výhody biofilmových reaktorů jsou vyšší odolnost vůči toxicitě a změnám v zatížení, schopnost akceptovat vyšší látkové zatížení a jednodušší provoz [47]. Výhodou je také snížení objemu reaktorů oproti běžnému systému s aktivovaným kalem a lepší usazovací vlastnosti kalu [48]. Nevýhodou může být vyšší cena této technologie [47].

Použití biofilmového reaktoru s pevným nosičem k čištění vinařské odpadní vody zkoumají ve své práci Andreottola et al. [48]. Ti využívají dvoustupňové čištění. Odpadní voda po hrubém předčištění a homogenizaci je poslána do prvního stupně, který je tvořen dvěma biofilmovými reaktory. Následně se odpadní voda dostane do první usazovací nádrže, z které putuje na dočištění do druhého stupně, ten je tvořen již jen jedním biofilmovým reaktorem [48]. Z něho voda pokračuje do finální usazovací nádrže. Celková účinnost odstranění CHSK pro

oba stupně dosahuje 91 % [48]. Tato technologie je schopna si poradit i s vyšší variabilitou průtoku odpadní vody a látkového zatížení.

### Membránové bioreaktory

Tento typ reaktorů vychází z principu konvenčního procesu s aktivovaným kalem, přičemž usazovací nádrž je nahrazena membránovou filtrací [49]. Ta slouží k oddělení aktivovaného kalu od vyčištěné vody. Použití membrány eliminuje problém s usazovatelností aktivovaného kalu, díky tomu je možné zpracovávat vyšší látkové zatížení bez toho, aby byla ovlivněna výsledná kvalita vody [49]. Vzhledem k proměnlivým vlastnostem VOV, je tato technologie zajímavou alternativou k tradiční technologii s usazovací nádrží. Další výhody této technologie jsou nižší produkce kalu, menší zastavěná plocha [49], stabilnější provoz a kratší zdržná doba [25]. Limitujícími faktory mohou být vyšší pořizovací náklady membránových jednotek, omezené množství informací o životnosti membrán a s tím spojené náklady na jejich výměnu a vyšší energetické náklady na čištění membrán oproti konvekční technologii s aktivovaným kalem [25].



obr. 10 Membránový reaktor, upraveno z [50]

Využitím membránového bioreaktoru (obr. 10) na zpracování vinařské odpadní vody se zabývají Artiga et al. [49]. Použitý reaktor má objem provzdušňovací nádrže 220 l a povrch ultrafiltrační membrány 0,9 m<sup>2</sup>. Látkové zatížení se pohybuje v rozmezí 0,5 až 2,2 kg<sub>CHSK</sub>/m<sup>3</sup>d. Účinnost odstranění CHSK dosahuje 97 % nehledě na velikost látkového zatížení [49]. Konečná koncentrace CHSK v odtoku se pohybuje v rozmezí od 20 do 100 mg/l. Lobos et al. [51] porovnávají kontinuální a vsádkový membránový bioreaktor při čištění potravinářských odpadních vod (včetně vinařských). Oba reaktory mají objem 50 l. Látkové zatížení se pohybuje kolem 1 kg<sub>CHSK</sub>/m<sup>3</sup>d. Účinnost odstranění CHSK je pro vsádkový reaktor 94 % a pro kontinuální 97 % [51]. U kontinuálního reaktoru se také lépe řídí filtrační fáze a frekvence chemického čištění membrány je nižší. Vzhledem ke schopnosti zvládat proměnlivé vlastnosti VOV a vysoké účinnosti membránových bioreaktorů lze tento typ aerobního čištění považovat za vhodný k čištění vinařských vod.

### 3.2.2 Anaerobní procesy

Anaerobní procesy probíhají bez přítomnosti kyslíku a využívají se při nich jiné druhy mikroorganismů než při procesech aerobních [32]. Anaerobní rozklad organických látek se skládá z několika metabolických procesů, které na sebe navazují. To znamená, že produkty jednoho metabolického procesu jsou substrátem pro další metabolický proces. Nejprve dochází

k rozkladu organických polymerů (proteiny, lipidy atd.) na organické monomery (aminokyseliny, sacharidy atd.), tento děj se nazývá hydrolýza [24]. Následuje acidogeneze a acetogeneze, při kterých dochází ke vzniku alkoholů, vodíku, oxidu uhličitého, kyseliny octové a dalších organických kyselin [32]. Posledním krokem je metanogeneze, při níž je produkován metan pomocí metanogenních bakterií. Konečným produktem anaerobního rozkladu je metan a oxid uhličitý neboli bioplyn. Dusík vázaný v organických sloučeninách je uvolňován ve formě amoniaku. Dusitany a dusičnany jsou redukovány na plynný  $N_2$  [32].

Hlavní výhodou anaerobních procesů je nízká spotřeba energie (není nutné provzdušňování) a produkce bioplynu, který může být využit k výrobě tepla a elektřiny [32]. Další výhody jsou nižší produkce biomasy a nižší požadavky na množství nutrientů v porovnání s aerobními procesy. Mezi nevýhody patří nižší reakční rychlost (potřeba většího objemu reaktorů) a dlouhá doba zapracování reaktorů [32]. Také po čištění anaerobními metodami zůstává v odtoku vyšší zbytková koncentrace organických látek. To znamená, že pokud bychom chtěli odtokovou vodu vypouštět do prostředí nebo využít na zavlažování, bylo by nutné zařadit ještě dočišťovací stupeň. Dalším limitujícím faktorem může být citlivost metanogenních mikroorganismů na vnější podmínky, např. výrazný vliv teploty na rychlost procesu [32].

#### *Anaerobní sekvenční vsádkový reaktor*

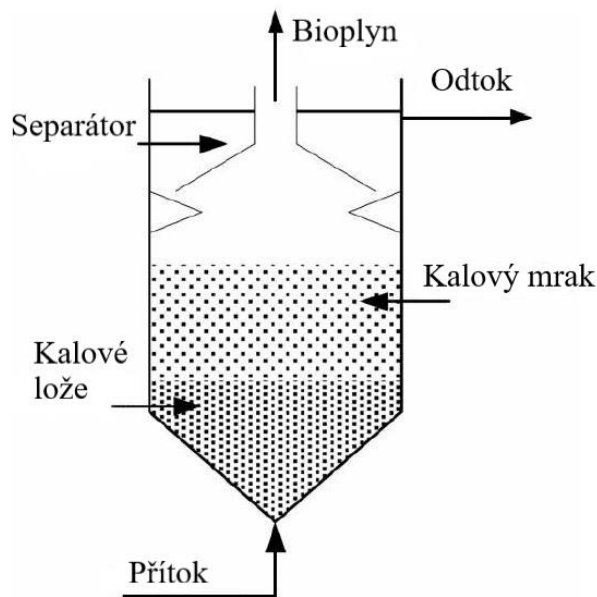
Anaerobní sekvenční vsádkový reaktor (AnSBR) pracuje na stejném principu jako aerobní, který již byl popsán dříve. Také pracuje v pěti krocích, kterými jsou naplnění, biologická reakce (promíchávání), usazování kalu, odtok vyčištěné vody a prodleva před novým naplněním. Taktéž přednosti a nedokonalosti této technologie jsou velice podobné s aerobní verzí. Hlavními přednostmi jsou provozní flexibilita, schopnost zvládat proměnlivé látkové zatížení a jednoduchá obsluha [52]. Nevýhodou je riziko vyšší koncentrace suspendovaných látek v odtoku, jelikož separace kalu a odtokové vody není dokonalá [32]. Separaci je možné vylepšit různými metodami např. membránová filtrace, flotace a centrifugace, sedimentace spojená s chemickou flokulací atd.

Ruiz et al. [52] ve své práci zkoušejí využití AnSBR na čištění vinařských odpadních vod. V použitém reaktoru o objemu 5 l je teplota udržována na úrovni 35 °C. Průměrné CHSK vstupní odpadní vody je 19 700 mg/l. Provozní podmínky systému jsou látkové zatížení 8,6 kg<sub>CHSK</sub>/m<sup>3</sup>d a průměrná doba zdržení 2,2 dne [52]. Průměrná koncentrace CHSK v odtoku se snížila na 204 mg/l, čemuž odpovídá účinnost odstranění CHSK přes 98 %.

#### *Reaktory s kalovým ložem a vnitřním separátorem biomasy*

Tento typ reaktoru se zkráceně nazývá UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reaktor (*obr. 11*). Ve spodní části tohoto typu reaktoru se nachází kalové lože tvořené granulovanou biomasou [32]. Nad ním se nachází kalový mrak tvořený vločkovitou biomasou. Odpadní voda vstupuje do reaktoru ze spodu a prochází vysoce aktivní agregovanou biomasou. Tím dochází k tvorbě gradientu biomasy v reaktoru [32]. Míchání je zajištěno průtokem odpadní vody, případně vznikajícím bioplynem. Ve vrchní části reaktoru je vestavěný separátor, který brání úplavu vloček do odtoku a separuje bioplyn od vyčištěné vody [32].





obr. 11 Schéma UASB reaktoru, upraveno z [53]

Přednosti UASB reaktoru jsou vysoký obsah biomasy, který umožňuje zpracovávat širokou škálu látkového zatížení, vysoká účinnost odstranění CHSK, nízká spotřeba energie, jelikož míchání je zajištěno průtokem odpadní vody a bioplynu a možnost nezávisle na sobě manipulovat se zdržnou dobou kalu a odpadní vody [54]. Výhodou je také to, že je tento typ reaktorů již dlouhou dobu zavedený v průmyslové praxi. Na druhou stranu existuje řada nedostatků, se kterými se tato technologie potýká. Účinnost a stabilita UASB reaktoru je silně závislá na úvodním zapracování (tvorbě) granulované biomasy [54]. Tento proces je ovlivňován velkým počtem fyzikálních, chemických a biologických parametrů. Mezi ně patří teplota, pH, typ odpadní vody, druh inokula (očkovač) nebo vlastnosti, dostupnost a růst aktivní mikrobiální populace v zárodku kalu. Nevýhodou je také doba zapracování, která se pohybuje od 2 do 8 měsíců. Další nevýhody jsou možná dezintegrace granulovaného kalu, nižší účinnost při nízkých teplotách, často nutnost dalšího zpracování odtoku nebo nízká čistota bioplynu [54].

Keyser et al. [55] hodnotí účinnost různých druhů očkovačů při čištění vinařských odpadních vod. K experimentu využívají tři paralelní reaktory o objemu 2,3 l a provozní teplotě 35 °C. Průměrná hodnota CHSK vstupní odpadní vody je 2595 mg/l. Při použití pivovarského kalu se pohybuje účinnost odstranění CHSK mezi 80 až 86 % při době zdržení 30 h a látkovém zatížení 5,1 kg<sub>CHSK</sub>/m<sup>3</sup>d [55]. Nejlepších výsledků je dosaženo při použití granulovaného kalu obohaceného bakterií *E. sakazakii*. Účinnost odstranění CHSK dosahuje až 90 % při době zdržení 24 h a látkovém zatížení 6,3 kg<sub>CHSK</sub>/m<sup>3</sup>d [55]. Naopak, pokud je použit obyčejný čistírenský kal, tak je proces zapracování velmi nestabilní a účinnost v tomto případě nikdy nepřekročí hranici 70 %. Z této práce je patrné, že volba inokula má výrazný vliv na konečnou účinnost procesu.

Při podobných podmínkách testují UASB reaktor na VOV i Sigge et al. [56]. Reaktor má objem 2,3 l, provozní teplota je 35 °C, doba zdržení je 24 h a látkové zatížení je 2,4–3,4 kg<sub>CHSK</sub>/m<sup>3</sup>d. Účinnost odstranění CHSK dosahuje 90 % při využití jen UASB reaktoru [56]. Navíc v této práci je zkoumáno využití ozonizace ke zvýšení účinnosti. Při použití ozonizace jak k předúpravě odpadní vody, tak zároveň k jejímu dočištění, dojde ke zvýšení účinnosti až na 99 %.

### *Reaktory s pevnou náplní*

Tyto reaktory jsou charakteristické tím, že biomasa je fixovaná na pevném nosiči, který je pevně umístěn v reaktoru. Odpadní voda může protékat zdola nahoru anebo opačně. Reaktory s průtokem zesponu nahoru se nazývají též anaerobní filtry a většinou mají tvar svislé kolony vyplněné vhodnou náplní [32]. Existuje velké množství různých náplní, např. kameny, Raschigovy kroužky, Pallovi kroužky, plastové náplně nebo keramická hmota [57]. Kromě toho, že je výplň kolony nosič biomasy, slouží také jako separátor bioplynu a biomasy od kapaliny. Tudíž většinou není potřeba další separátor. Tento typ reaktoru je schopen zvládat vyšší látkové zatížení a nedělá mu problém ani náhlý nárůst látkového zatížení [57]. Omezující faktor je ucpávání náplně, což může být způsobené nerozpuštěnými látkami v přiváděné odpadní vodě, vznikem nerozpuštěných látek v průběhu procesu anebo zarůstáním biomasou [32].

Porovnáním třech různých typů nosičů při čištění VOV se věnují ve své práci Ganesh et al. [57]. Všechny tři nosiče jsou z polyetyleny a odlišují se rozměry, a hlavně měrným povrchem (305, 320, 800 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>). Experiment probíhal v 10l reaktoru při teplotě 35 °C. Vstupní odpadní voda měla CHSK kolem 20 000 mg/l. Nosič s největším měrným povrchem (800 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) je nejúčinnější. Při maximálním látkovém zatížení (42 kg<sub>CHSK</sub>/m<sup>3</sup>d) dosahuje účinnost odstranění CHSK 80% [57]. Při látkovém zatížení 10 kg<sub>CHSK</sub>/m<sup>3</sup>d se účinnost odstranění CHSK pohybuje kolem 94 %.

Daffonchio et al. [58] testují anaerobní filtry o objemu 11 l při teplotě 37 °C. Jako nosič jsou použity dřevěné třísky. Při látkovém zatížení 7–7,5 kg<sub>CHSK</sub>/m<sup>3</sup>d dosahuje účinnost odstranění CHSK 94,6% pro odpadní vody z bílého vína a 88,6% pro odpadní vody z červeného vína [58].

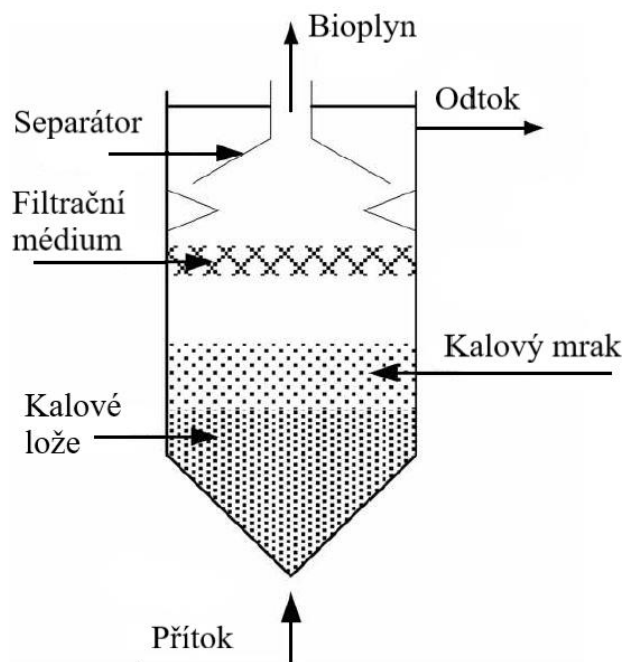
### *Reaktory s volně loženou náplní*

Tyto reaktory pracují na podobném principu jako reaktory s pevnou náplní, které jsou popsány výše. Rozdíl je v tom, že náplň se může volně pohybovat v objemu reaktoru a voda proudí do reaktoru shora dolů [32]. Pohyb náplně je zajištěn mechanickým míchadlem nebo vznikajícím bioplynnem [59]. Materiály a tvary náplně se využívají obdobně jako u reaktorů s pevným ložem (polyetylenové a polypropylenové kroužky, trubičky, keramické granule, polyuretanová pěna atd.). Hlavní předností tohoto typu je, že na rozdíl od reaktorů s pevnou náplní nedochází k ucpávání náplně [32]. Mezi přednosti také patří nízká tlaková ztráta a to, že není nutná recirkulace biomasy [59].

Podle Chai et al. [59] reaktory s volně loženou náplní dosahují účinnosti odstranění CHSK více jak 80 % při látkovém zatížení 29,6 kg<sub>CHSK</sub>/m<sup>3</sup>d. Náplní byly trubičkové tělíska z polyetyleny, objem reaktoru byl 33 l a pracovní teplota se pohybovala mezi 31–39 °C.

### *Anaerobní hybridní reaktory*

Hybridní reaktory (*obr. 12*) jsou kombinací reaktoru s kalovým mrakem (UASB reaktor) a anaerobního filtru [32]. Kalový mrak je umístěn ve spodní části reaktoru a v horní části se nachází vrstva náplně. Náplň by měla být z lehčího materiálu než voda a slouží jako nosič biomasy a zároveň separátor suspendovaných látek. Odpadní voda protéká zdola nahoru. Tento typ reaktoru se využívá, pokud je v odpadní vodě vyšší koncentrace suspendovaných látek, tudíž je omezená možnost využití konvenčního UASB reaktoru [32]. Další výhody jsou jednoduchá konstrukce, nenáročná obsluha a schopnost zvládat šoková látková zatížení [60].



obr. 12 Schéma hybridního reaktoru, upraveno z [53]

Ve studii Di Berardina et al. [61] je testován hybridní reaktor o objemu 10 l při teplotě 25 °C pro VOV s hodnotou CHSK 7 600–9 700 mg/l. Účinnost odstranění CHSK se pohybuje mezi 72 až 76 %, přičemž látkové zatížení je 3,6 kg<sub>CHSK</sub>/m<sup>3</sup>d a zdržná doba je 2,5 h. Molina et al. [62] dosahují vyšší účinnosti odstranění CHSK. Ve studii je použit reaktor o objemu 1,1 m<sup>3</sup> a teplota během experimentu je udržována na 37 °C. Při látkovém zatížení 5 kg<sub>CHSK</sub>/m<sup>3</sup>d je dosaženo účinnosti odstranění CHSK 98 %, při vyšším látkovém zatížení (12 kg<sub>CHSK</sub>/m<sup>3</sup>d) dojde k mírnému snížení účinnosti na 96 %.

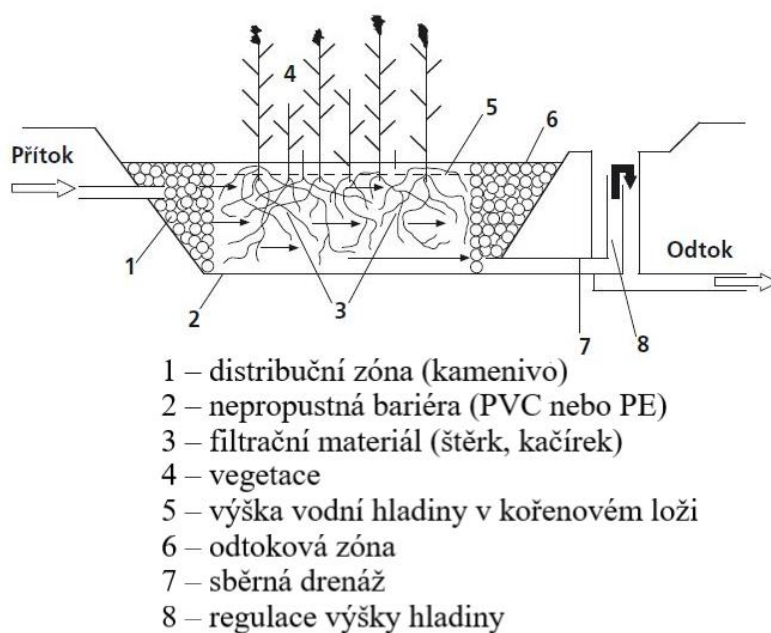
### Reaktory s fluidním ložem

U tohoto typu reaktoru je biomasa přichycena k inertnímu nosiči. Nosičem bývá zrnitý materiál s malým průměrem. Většinou se využívá písek s průměrem zrna 0,1–0,5 mm, drcené cihly, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, granulované aktivní uhlí atd. [32]. Odpadní voda proudí zdola nahoru a musí mít dostatečnou rychlost, aby udržela náplň ve vznosu. K udržení dostatečně velkého průtoku odpadní vody se většinou využívá její recirkulace. Ke zvýšení výkonu reaktoru se někdy volí dvoustupňové uspořádání s rozdělením na acidifikační fázi a metanizační fázi [32]. Díky většímu specifickému povrchu nosiče je koncentrace biomasy na jednotku objemu větší, což umožňuje zpracovávat vyšší látková zatížení. Výhodou je také snadná manipulace s materiálem náplně a určitá možnost regulace biomasy v reaktoru [32]. Také riziko ucpání reaktoru nebo vzniku zkratových proudů je velice nízké. Na druhou stranu řízení a kontrola provozu je náročnější a investiční i provozní náklady jsou vyšší [32].

Využití reaktoru s fluidním ložem pro VOV a odpadní vody z výroby ovocného vína (z kvajávy) zkoušejí ve své práci Montalvo et al. [63]. Při experimentu jsou použity dva 6l reaktory se zeolitovým nosičem. Provozní teplota je udržována na 35 °C. Pro vstupní koncentraci CHSK 20 000 mg/l dosahuje účinnost odstranění CHSK 85 %. Podobné účinnosti dosahují ve své studii i Peng et al. [64]. Ti použili nosiče biomasy z polyuretanu a 10l reaktor. Provozní teplota byla 39–40 °C a vstupní koncentrace vinařské odpadní vody byla 1480 mg/l.

### 3.2.3 Umělé mokřady

Umělé mokřady se dělí většinou podle typu použité vegetace a způsobu proudění vody. Existují mokřady s plovoucí vegetací, mokřady s rostlinami s plovoucími listy, mokřady s ponořenou (submerzní) vegetací, mokřady s vynořenou (emerzní) vegetací s povrchovým tokem a mokřady s vynořenou vegetací s podpovrchovým tokem horizontálním nebo vertikálním [65]. V současnosti se nejvíce využívají systémy s vynořenou vegetací s podpovrchovým tokem, tudíž se následující text bude věnovat především tomuto typu umělých mokřadů. Tento typ mokřadů v kombinaci s mechanickým předčištěním je také znám pod názvem kořenová čistírna (KČOV) [66].



obr. 13 Schéma KČOV [65]

Čištění odpadní vody v kořenové čistírně probíhá především při průtoku vody filtračním ložem, který je osázen mokřadními rostlinami [65]. Při průtoku tímto ložem dochází k odstranění znečištění kombinací fyzikálních, chemických a biologických procesů. Před vstupem vody na filtrační lože je nutné z odpadní vody odstranit nerozpuštěné látky, které by jej mohly ucpat. Z tohoto důvodu se odpadní voda mechanicky předčišťuje. Materiálem filtračního lože bývá praný štěrk, drcené kamenivo nebo kačírek [65]. Jako mokřadní rostlina se nejčastěji používá rákos obecný nebo chrastice rákosovitá. Aby nedocházelo k průsakům odpadní vody do podloží, je filtrační lože od podloží odděleno nepropustnou vrstvou (plastová fólie). Schéma kořenové čistírny je zobrazeno na obr. 13.

Mezi přednosti kořenových čistíren (obr. 14) patří nízké energetické a provozní náklady, nižší požadavek na údržbu, schopnost vyrovnat se s náhlou změnou množství a kvality odpadní vody a možnost pracovat v přerušovaném režimu [65]. Méně zásadní, ale užitečnou výhodou je také estetický vzhled, který nenarušuje krajinu v okolí. Na druhou stranu zabírají kořenové čistírny velkou zastavěnou plochu [65] a účinnost odstranění CHSK sice pro malé látkové zatížení dosahuje podobných hodnot jako aerobní metody, ale s rostoucím látkovým zatížením a mírou znečištění odpadních vod se účinnost výrazně snižuje [67]. Což by mohlo představovat problém v období vinařské kampaně, ve kterém je množství a míra znečištění VOV nejvyšší.



*obr. 14 KČOV v Břehově u Českých Budějovic [65]*

Umělé mokřady s vynořenou vegetací s horizontálním podpovrchovým tokem k úpravě VOV jsou testovány ve studii [68]. K úpravě jsou použity umělé mokřady o rozloze 4 400 m<sup>2</sup>. Průměrné CHSK vstupní odpadní vody dosahuje 1 700 mg/l a zdržná doba je 10 dní. Účinnost odstranění CHSK mimo období vinařské kampaně dosahuje 79 %, ale během vinařské kampaně dojde k poklesu účinnosti až na 49 %. Mnohem vyšší účinnosti je dosaženo ve studii [69], ve které jsou použity umělé mokřady stejného typu jako v předchozí studii, přičemž rozlohy jsou 54, 78 a 49 m<sup>2</sup>. Při vstupní koncentraci CHSK 73 000 mg/l je dosaženo průměrné účinnosti 96,8 % a při vstupní koncentraci CHSK 5 000 mg/l je dosaženo průměrné účinnosti 99,3 %. Je ale nutné podotknout, že monitorování účinnosti bylo prováděno pouze 14 dní. K objektivnějšímu posouzení účinnosti by bylo potřeba sledovat účinnost v dlouhodobějším časovém horizontu. Podle Masi et al. [67] se při nízkém látkovém zatížení pod 50 g<sub>CHSK</sub>/m<sup>2</sup>d průměrná účinnost odstranění CHSK kořenových čistíren pohybuje kolem 90 %. Při zvyšování látkového zatížení (až na 600 g<sub>CHSK</sub>/m<sup>2</sup>d) dochází k poklesu účinnosti na 60 %.

### **3.3 Membránové procesy**

Membránové procesy se nachází na přechodu mechanického dělení a difuzních procesů. Při těchto procesech jsou dvě fáze odděleny tenkou polopropustnou přepážkou (membránou) a princip dělení spočívá v rozdílném odporu proti průchodu membránou jednotlivých složek směsi [70]. Pokud se jedná o porézní přepážku, dělení je založeno na schopnosti složek pronikat póry. V případě neporézní přepážky se složka nejprve rozpustí, následně difunduje přepážkou a na závěr proniká do prostředí za membránou. Dělení je v tomto případě založeno na odlišné difuzivitě složek. Směs, která projde membránou se nazývá permeát a směs, která zůstane na vstupní straně membrány se nazývá retentát [70].

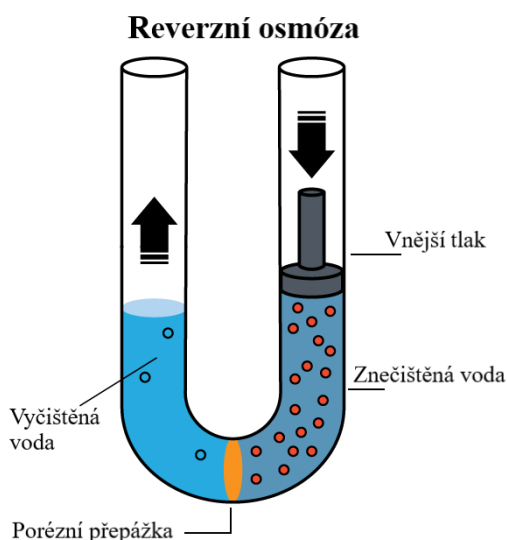
K tomu, aby se uskutečnil separační proces, musí na systém působit hnací síla. Hnací síla je obvykle vyvozena rozdílem tlaků (ultrafiltrace, reverzní osmóza), rozdílem koncentrací (dialýza) nebo rozdílem elektrických potenciálů (elektrodialýza) [70]. Hlavním prvkem

membránových procesů jsou přepážky. Ty musí splňovat určité požadavky, aby technologie správně fungovala. Mezi tyto požadavky patří vysoká rozdělovací schopnost, velká průtočnost, vysoká mechanická pevnost, chemická odolnost, odolnost vůči čištění, dlouhá životnost a nízká cena [32]. Přepážky se většinou vyrábí z organických polymerních materiálů (acetát celulózy, polypropylen, polyamid atd.) nebo z anorganických materiálů (keramika, kovy).

Membrány se uspořádávají do modulů. Mezi základní typy modulů, jež se využívají v praxi, se řadí deskový modul, trubkový modul, modul s dutými vlákny nebo spirálově vinutý modul [70]. Dle rešerše literatury se při čištění VOV využívá z membránových procesů především reverzní osmóza, tím pádem bude blíže popsána v následující části práce.

### 3.3.1 Reverzní osmóza

Při oddělení dvou roztoků s různou koncentrací membránou, jež je schopná propouštět rozpouštědlo (voda), a zároveň je téměř nepropustná pro rozpuštěné látky, dojde k difuzi rozpouštědla do koncentrovanějšího roztoku [32]. Tento jev se nazývá osmóza a jejím kvantitativním vyjádřením je osmotický tlak. Pokud bychom působili na stranu s koncentrovanějším roztokem vyšším tlakem, než je tlak osmotický, tok rozpouštědla by se obrátil a rozpouštědlo by přecházelo z koncentrovanějšího roztoku do roztoku s nižší koncentrací [32]. Tento děj se nazývá reverzní osmóza *obr. 15*.



*obr. 15 Princip reverzní osmózy [71]*

Reverzní osmóza je schopna oddělit velice malé částice o velikosti 0,1–1 nm. Při reverzní osmóze se využívají neporézní přepážky, tudíž kvalita separace je založena na rozdílech v rozpustnosti a difuzi jednotlivých složek směsi v membráně [32]. Mezi faktory, které nejvíce ovlivňují účinnost procesu, patří rozdíl tlaků před a za membránou, pH, teplota a objemový průtok odpadní vody [72]. Odpadní voda by měla být zbavena suspendovaných látek před tím, než vstoupí do zařízení na reverzní osmózu. K tomuto účelu lze použít např. mikrofiltraci. Mezi přednosti této metody patří vysoká kvalita permeátu, jednoduché řízení procesu nebo malá zastavěná plocha [72]. Zařazení reverzní osmózy také snižuje počet jednotkových operací při čištění odpadní vody a díky vysoké selektivitě membrány lze z odpadní vody získávat užitečné vedlejší produkty (např. polyfenoly [5]). Naopak mezi nedostatky se řadí vysoké energetické náklady, zanášení membrán a náklady na jejich nahrazování, vysoká koncentrace znečišťujících látek v retentátu a jeho následné zpracování [5].

Účinnost čištění vinařských odpadních vod reverzní osmózou pro různé podmínky (pH, teplota, tlak, průtok) zkoumají v práci [72] Thirugnanasambandham et al. Hodnota CHSK vstupní odpadní vody je 4 432 mg/l. Při optimálních podmínkách, které jsou pH = 10, rozdíl tlaků 2 MPa, průtok odpadní vody 70 l/h a teplotě 30 °C, dosahuje účinnost odstranění CHSK 97 %. Ioannou et al. [5] popisují podobné účinnosti odstranění CHSK (97,4 %). Při jejich experimentu je vstupní koncentrace CHSK odpadní vody 5353 mg/l a provozní podmínky jsou teplota 26 °C a rozdíl tlaků 1 MPa. Také se zabývají dočištěním koncentrovaného retentátu, jehož CHSK dosahuje 10 290 mg/l. K tomuto účelu je využita solární foto-Fentonova oxidace, která bude podrobněji popsána v další části. Touto metodou lze snížit CHSK v retentátu o 75 % [5].

Je ovšem nutné zmínit, že těchto vysokých účinností odstranění CHSK nemusí být dosaženo obecně u všech VOV. Jelikož zkoumané odpadní vody ve studiích výše pravděpodobně obsahovaly malé množství etanolu, což není pro VOV typické. Například ve studii [5] je hodnota BSK zkoumané odpadní vody pouze 424 mg/l, z toho vyplývá, že poměr BSK/CHSK je zhruba 0,08, přičemž typická vinařská odpadní voda má poměr BSK/CHSK větší než 0,5. To naznačuje, že v odpadní vodě je malé množství biologicky rozložitelných látek jako je etanol nebo organické kyseliny. Přičemž u běžných vinařských odpadních vod bývá hlavní znečišťující látkou etanol, např. ve studii od Colina et al. [36] je téměř 80 % CHSK odpadní vody způsobené etanolem. Tudíž při zpracování běžné VOV bude mít schopnost separace etanolu zásadní vliv na účinnost technologie, přičemž výsledky nalezených studií na téma separace směsi etanol-voda nejsou tak příznivé jako výše zmíněné studie. Ve studii od Mehta [73] se nejvyšší dosažená účinnost odstranění etanolu pohybovala kolem 60 % při použití membrány s tenkovrstvým nánosem nezveřejněného složení tloušťky 0,1 mikronů na netkaném polyesteru. Dle Catarino et al. [74] je účinnost odstranění etanolu z piva při použití celulózo-acetátové membrány pouze 10 %. Z toho plyne, že reverzní osmóza by nemusela být tak účinná pro VOV obsahující vyšší množství etanolu.

### 3.4 Pokročilé oxidační procesy

Pokročilé oxidační procesy neboli AOP (Advanced oxidation processes) patří mezi radikálové chemické reakce [75]. Tyto procesy jsou schopné odstranit z odpadní vody většinu organických látek včetně toxických nebo biologicky obtížně rozložitelných polutantů [25]. Základem těchto procesů je tvorba hydroxylových radikálů  $\bullet\text{OH}$  (silné oxidační činidlo). Tyto  $\bullet\text{OH}$  radikály mají vysoký redoxní potenciál<sup>4</sup> (2,8 V), tudíž reagují s jakoukoliv sloučeninou schopnou oxidace [76]. Tato reakce bývá velice rychlá a skládá se z několika kroků. Nejprve dochází ke tvorbě oxidačního činidla ( $\bullet\text{OH}$  radikálů), které následně reaguje s polutanty ve vodě za tvorby biologicky rozložitelných meziproductů [77]. Tyto meziproducty poté reagují znovu s oxidačním činidlem, přičemž jsou přeměněny na vodu,  $\text{CO}_2$  a anorganické soli.

AOP probíhají za normálních teplot a tlaků. Výhodou těchto procesů je rychlost reakce, uplatnění pro širokou škálu odpadních vod díky nízké selektivitě  $\bullet\text{OH}$  radikálů a možnost generovat  $\bullet\text{OH}$  radikály různými chemickými reakcemi [78]. Výhodným vedlejším produktem AOP je také dezinfekce odpadní vody. Často bývá výhodné kombinovat AOP s dalšími metodami čištění odpadních vod (biologické metody, koagulace atd.) Limitujícím faktorem jsou vyšší provozní náklady u některých AOP technologií, což je způsobené cenou některých použitých chemikálií, případně zvýšenou spotřebou energie [76]. Také může během oxidace dojít ke tvorbě nežádoucích vedlejších produktů, které mohou být toxičtější než původní

---

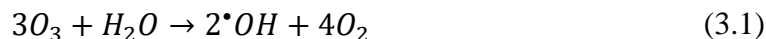
<sup>4</sup> Redoxní potenciál vyjadřuje sílu, kterou se oxidovaná látka snaží přijmout elektrony, resp. redukováná látka snaží odevzdat elektrony [32].

polutanty. Předpověď účinnosti a vhodnosti AOP pro danou aplikaci je omezená, jelikož účinnost je ovlivňována mnoha faktory, mezi nejvýznamnější patří kvalita odpadní vody (UV absorbance<sup>5</sup>) nebo přítomnost pohlcovačů •OH radikálů [75].

Mezi pokročilé oxidační procesy se řadí Fentonova oxidace, foto-Fentonova oxidace, fotokatalytická oxidace nebo ozonizace. Tyto metody by mohly najít uplatnění i v případě čištění VOV, jelikož ty kromě alkoholu, cukrů a organických kyselin obsahují také obtížně biologicky rozložitelné sloučeniny jako jsou polyfenoly, taniny nebo ligniny. Dále v této kapitole budou podrobněji popsány metody, které by mohly být využity k čištění VOV.

### 3.4.1 Procesy využívající ozon (ozonizace)

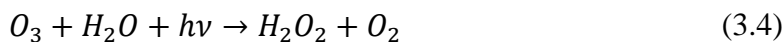
Ozon (O<sub>3</sub>) je tříatomovou alotropickou modifikací kyslíku [32] a patří mezi silné oxidační činidla s redoxním potenciálem 2,07 V [76]. Ozon se vyrábí z kyslíku nebo ze vzduchu zbaveného vlhkosti elektrickým výbojem nebo UV zářením<sup>6</sup> v tzv. ozonizátorech. Kvůli jeho vysoké nestabilitě se musí vyrábět přímo v místě čištění odpadní vody. Při čištění je vzduch obohacený ozonem dávkován do nádrže s odpadní vodou [32]. Jakmile je ozon rozpuštěný ve vodě, reaguje se znečišťujícími látkami přímo anebo nepřímo [76]. Při přímé reakci dochází k oxidaci přímo molekulou O<sub>3</sub>. Při nepřímé reakci (rov (3.1)) se nejprve vytvoří hydroxylový radikál, který následně slouží jako oxidační činidlo. Přímá oxidace ozonem je selektivní, tudíž je pro čištění odpadních vod méně vhodná, zatímco nepřímá oxidace •OH radikály je neselektivní [76].



Podpořit tvorbu •OH radikálů je možné přítomností peroxidu vodíku H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nebo UV zářením. V případě využití O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (tzv. systém peroxon) vznikne rozpadem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hydroperoxidový ion (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>), který reakcí s ozonem vytvoří •OH radikál [76]. Tato reakce je popsána rovnicemi (3.2) a (3.3).



Při využití O<sub>3</sub>/UV záření vzniká fotolýzou<sup>7</sup> ozonu ve vodném prostředí H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (rov. (3.4)). Následně •OH radikály vznikají přímou fotolýzou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3.5) nebo stejným způsobem jako u systému peroxon (3.2) a (3.3).



Kde  $h\nu$  označuje UV záření.

Ozon má výbornou dezinfekční schopnost, která je vyšší než u chlóru. Velice rychle reaguje s bakteriemi a viry v odpadní vodě, a kromě organického a anorganického znečištění odstraňuje také zabarvení, chuť a zápach [82]. Vysoká energetická náročnost výroby O<sub>3</sub> je zásadním

<sup>5</sup> Absorbance je veličina, která nám udává množství světla absorbovaného v měřeném vzorku vody v porovnání s množstvím světla absorbovaného vzorkem s čistou vodou [79].

<sup>6</sup> Ultrafialové záření je elektromagnetické vlnění s vlnovou délkou od 100 do 400 nm [80].

<sup>7</sup> Chemický proces, při kterém dojde k rozpadu molekul chemické sloučeniny v důsledku absorpce světla (elektromagnetického vlnění) [81].



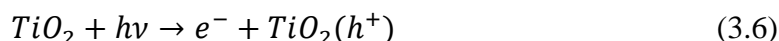
nedostatkem této metody. S tím se pojí i vyšší provozní a pořizovací náklady. Náklady zvyšuje i nutnost použití korozivzdorného materiálu kvůli vysoké reaktivitě ozonu [83]. Další nevýhodou je nižší účinnost odstranění CHSK. V případě, že se v odpadní vodě vyskytuje brom, existuje riziko vzniku potenciálně škodlivých vedlejších produktů [82]. Vzhledem k tomu, že ozon je hořlavá a zdraví nebezpečná látka, je při jeho výrobě nutné dbát zvýšené opatrnosti.

Beltrán et al. [84] zkoumají účinnost ozonizace na odpadních vodách z vinných destilátů, které mají podobné vlastnosti jako VOV. Hodnota CHSK původní odpadní vody je 21715 mg/l. Účinnost odstranění CHSK dosahuje pouze 37 % i při poměrně vysokých dávkách ozonu (0,7 g/l). Je pozorováno, že spotřeba ozonu se sníží (0,58 g/l), pokud jsou tyto odpadní vody smíchány s běžnou odpadní vodou z domácností v poměru 1:10 [84].

Lucas et al. [85] porovnávají účinnost třech různých procesů využívajících ozon. Porovnávány jsou ozonizace samotným O<sub>3</sub>, kombinace O<sub>3</sub> a UV záření a kombinace O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a UV záření. Koncentrace CHSK ve vstupní VOV je 4650 mg/l. Nejvyšší účinnosti odstranění CHSK vykazuje kombinace O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Při pH = 4 je dosaženo účinnosti 49 %, pokud je pH odpadní vody upraveno na pH = 10, účinnost se zvýší na 57 % [85].

### 3.4.2 Fotokatalytická oxidace

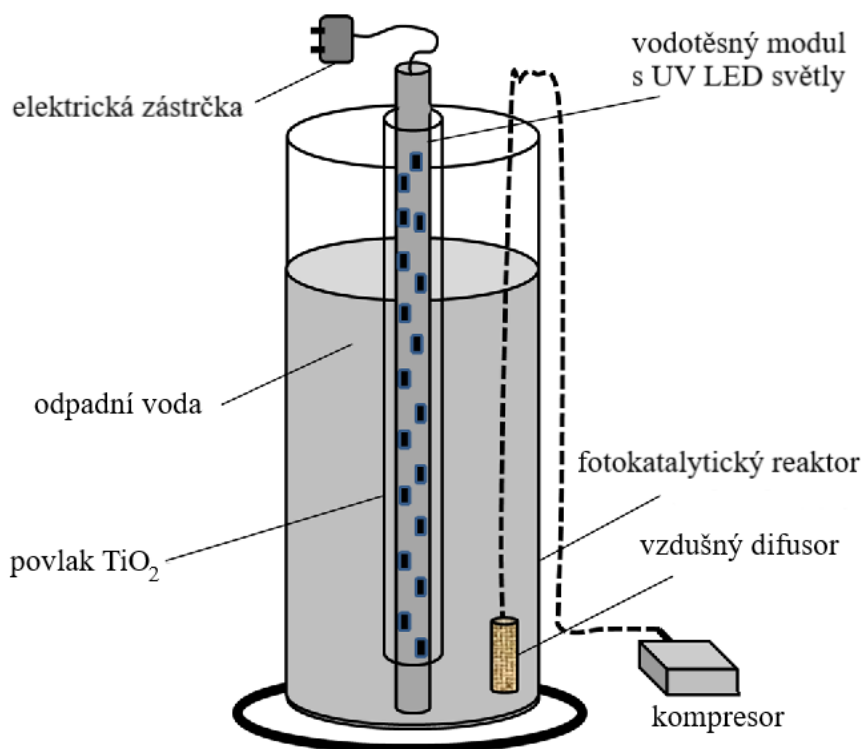
Základem fotokatalytické oxidace je působení UV záření na povrch polovodičového katalyzátoru. Katalyzátory bývají většinou oxidy kovu jako TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>. Za nejvhodnější katalyzátor je považován TiO<sub>2</sub>, jelikož při nízké ceně dosahuje vysoké stability a účinnosti [78]. Schéma fotokatalytického reaktoru lze vidět na *obr. 16*. Při ozáření katalyzátoru dojde ke vzniku elektronového páru a vakance (3.6). Vzniklé elektrony reagují ve vodě s kyslíkem, přičemž ho mění na superoxidový radikál •O<sub>2</sub><sup>-</sup> (3.7) [86]. Elektronové vakance vzniklé na povrchu katalyzátoru reagují s H<sub>2</sub>O nebo OH<sup>-</sup> ionty a oxidují je na •OH radikál (3.8). V některých případech jsou povrchem katalyzátoru oxidovány přímo i organické sloučeniny.



Kde TiO<sub>2</sub> (h<sup>+</sup>) označuje elektronovou vakanci na povrchu aktivovaného katalyzátoru.



Výhodou fotokatalytické oxidace je možnost účinně využít k ozáření přírodní sluneční světlo nebo světlo vlnové délky blízké UV světlu [86]. Použití přírodního zdroje světelného záření by mohlo značně snížit provozní náklady, a to především u větších aplikací. Nevýhodou fotokatalytické oxidace je vyšší komplexnost technologie a nedostatek zkušeností s aplikacemi v plném průmyslovém měřítku [87].

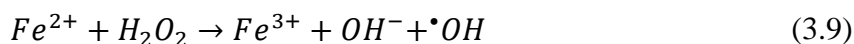


obr. 16 Fotokatalytický reaktor [88]

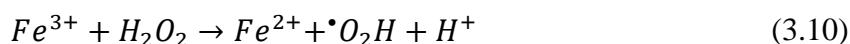
V oblasti čištění VOV zkoumají využití fotokatalytické oxidace Navarro et al. ve studii [89]. Při použití  $\text{TiO}_2$  katalyzátoru a UV záření je dosaženo účinnosti odstranění CHSK 26 %. Lepších výsledků je dosaženo, pokud je do systému přidán  $\text{H}_2\text{O}_2$  jako oxidační činidlo. V tomto případě se účinnost zvýší na 58 % [89]. Při použití jílu jako katalyzátoru spolu s  $\text{H}_2\text{O}_2$  a UV zářením dosahuje maximální účinnosti 45 %. Z daných výsledků je patrné, že nejvyšší účinnosti se získalo při použití  $\text{TiO}_2$  katalyzátoru spolu s  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 3.4.3 Fentonova oxidace

Fentonova oxidace je reakce  $\text{H}_2\text{O}_2$  (oxidační činidlo) s železnatými ionty  $\text{Fe}^{2+}$  (katalyzátor). Touto reakcí dochází ke vzniku  $\bullet\text{OH}$  radikálů a  $\text{OH}^-$  aniontů a zároveň k oxidaci železnatých iontů  $\text{Fe}^{2+}$  na železité ionty  $\text{Fe}^{3+}$  dle rovnice (3.9) [90]. Tato reakce je základem Fentonovy oxidace.



Vzniklé  $\text{Fe}^{3+}$  ionty mohou být redukovány zpět na  $\text{Fe}^{2+}$  ionty reakcí z nadbytečným  $\text{H}_2\text{O}_2$  za vzniku hydroperoxylového radikálu  $\bullet\text{O}_2\text{H}$  [90]. Tento děj je popsán rovnicí (3.10). Radikál  $\bullet\text{O}_2\text{H}$  je schopen atakovat znečišťující látky, avšak s nižší účinností než  $\bullet\text{OH}$  radikál. Díky této reakci dochází k cyklické regeneraci  $\text{Fe}^{2+}$  iontů, ale rychlost této reakce je výrazně nižší než reakce (3.9).



Fentonova oxidace je vysoce komplexní proces a dochází při něm k mnoha dalším chemickým reakcím, které ovlivňují jeho účinnost. Mezi ně patří reakce  $\bullet\text{OH}$  radikálů jak s  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tak s  $\text{Fe}^{2+}$  ionty, čímž se snižuje množství radikálů, které mohou oxidovat znečišťující látky v odpadní vodě [90].

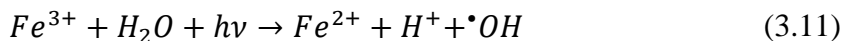
Fentonovu oxidaci ovlivňuje nejvíce pH, koncentrace H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a koncentrace Fe<sup>2+</sup> iontů. Literatura uvádí, že optimální pH by se mělo pohybovat kolem hodnoty pH = 3 [90]. Při nižších hodnotách vznikají komplexní sloučeniny, které s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reagují pomaleji. Při vyšších hodnotách pH se vytváří hydroxidy železa. V obou případech se snižuje množství produkovaných •OH radikálů, a tím i účinnost Fentonovy reakce [90]. Koncentrace H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> je také významným faktorem ovlivňujícím účinnost Fentonova procesu. Pokud je ho nadbytek, dochází k výraznému snížení produkce •OH radikálů, navíc nespotřebovaný H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zvyšuje výslednou hodnotu CHSK odpadní vody [90]. Negativní účinek v podobě vyššího obsahu rozpuštěných látek ve výsledné odpadní vodě má také použití nadměrného množství Fe<sup>2+</sup> iontů. Z výše zmíněných důvodů je proto nutné určit optimální množství dodávaného peroxidu vodíku a železitých solí pro konkrétní typ odpadní vody.

Fentonova oxidace je schopna efektivně odstraňovat širokou škálu znečištění. Přednosti této metody jsou shodné s těmi, které již byly zmíněny v úvodu kapitoly 3.4 *Pokročilé oxidační procesy*. K vyššímu prosazení této technologie v průmyslové praxi brání několik nedostatků. Mezi ně patří požadavek nízkého pH (nutnost úpravy pH odpadní vody), potřeba odstranění zbytkových železitých solí po ukončení procesu nebo nižší účinnost odstranění CHSK [76]. Pokud po Fentonově oxidaci následuje biologické čištění, může nadměrné množství zbytkového H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> v odpadní vodě snížit celkovou účinnost čisticího procesu, jelikož je H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> toxický k některým mikroorganismům [76].

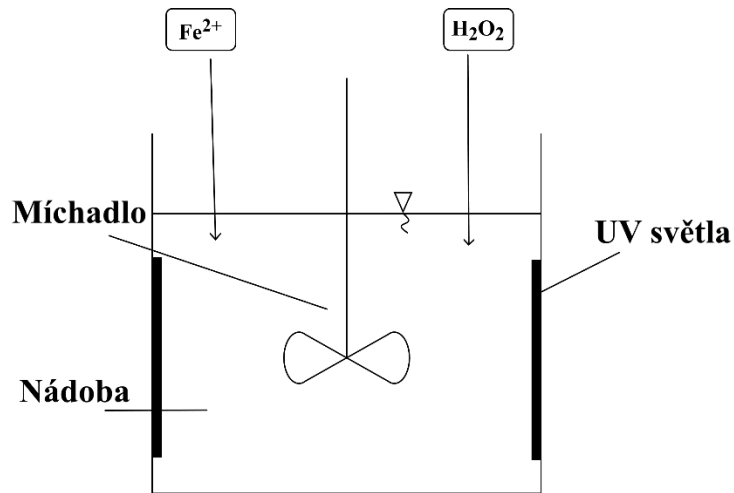
Využití Fentonovy oxidace k čištění VOV zkoumají Martins et al. ve studii [91]. Kromě Fentonova procesu testují také využití ozonizace a flokulace. CHSK čištěné odpadní vody se pohybovalo od 4000 do 8800 mg/l. Při použití jednotlivých metod samostatně je dosaženo účinnosti odstranění CHSK 10 % pro flokulaci, 30 % pro Fentonovu oxidaci a 54 % pro ozonizaci [91]. Vyšší účinnosti až 73 % je dosaženo při kombinaci ozonizace a Fentonova procesu.

#### 3.4.4 Foto-Fentonova oxidace

Podpořit vyšší tvorbu •OH radikálů při Fentonově reakci lze působením UV záření. Tento proces se nazývá foto-Fentonova oxidace a degradace znečišťujících látek při něm probíhá rychleji než u Fentonovy oxidace. Schéma reaktoru, ve kterém probíhá foto-Fentonova reakce, lze vidět na *obr. 17*. V přítomnosti UV záření se Fe<sup>3+</sup> ionty produkované během Fentonovy reakce regenerují zpět na Fe<sup>2+</sup> ionty a zároveň vznikají nové •OH radikály dle rovnice (3.11) [76]. Tvorba •OH radikálů je také podpořena přímou fotolýzou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3.5). V menší míře také dochází k fotolytické degradaci některých organických polutantů [92].



Kromě umělého UV záření lze k foto-Fentonově oxidaci využít i přírodní sluneční záření. V takovém případě hovoříme o solární foto-Fentonově oxidaci, která výrazně snižuje provozní náklady, ale na druhou stranu účinnost i rychlost této reakce je nižší [90]. Foto-Fentonova oxidace oproti Fentonově oxidaci dosahuje vyšších účinností při odstranění znečišťujících látek, vyšší rychlosti reakce a snižuje potřebné množství katalyzátoru (Fe<sup>2+</sup> iontů). Bohužel však neodstraňuje některé další nedostatky Fentonovy reakce, jako je požadavek nízkého pH nebo potřeba odstranění zbytkových železitých solí po ukončení procesu [76].



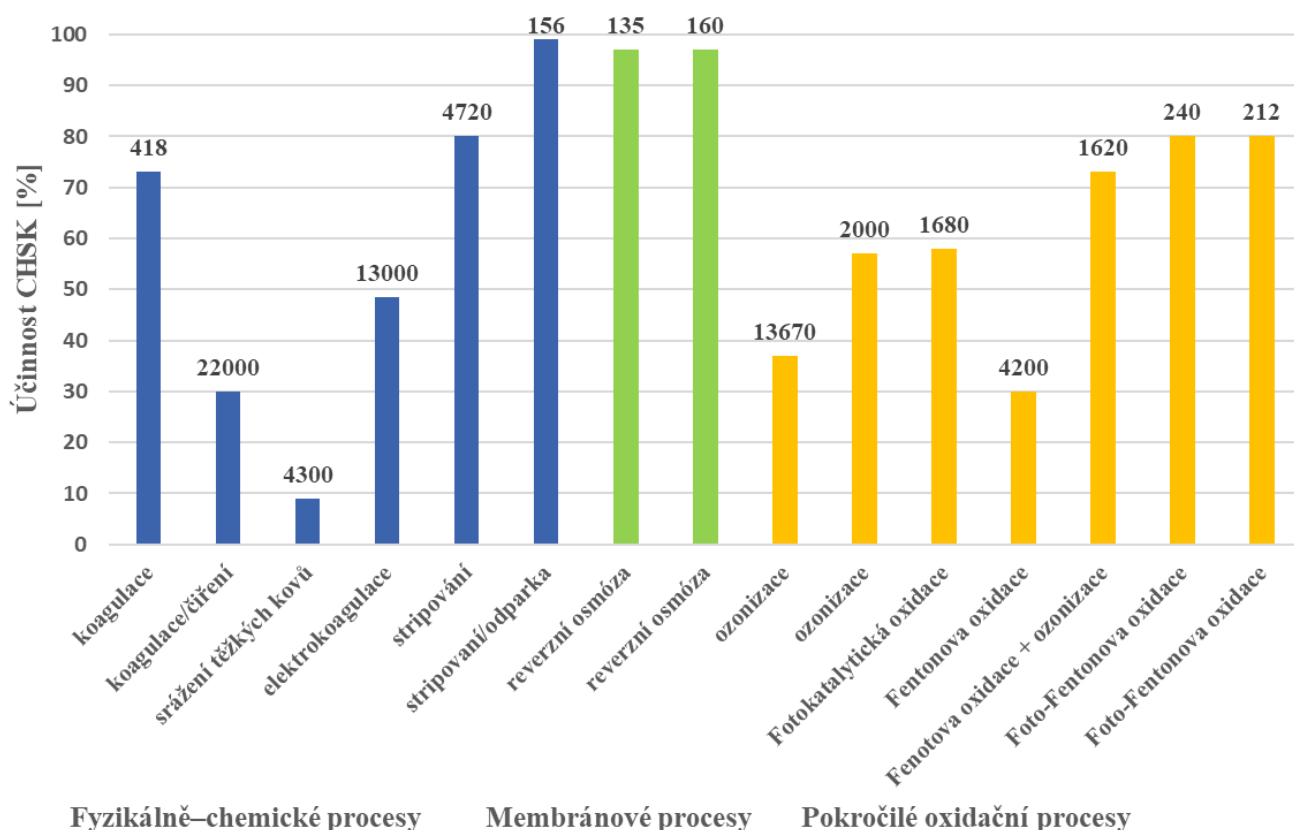
obr. 17 Schéma reaktoru pro foto-Fentonovu oxidaci [vlastní zdroj]

Velegraki a Mantzavinos [93] se věnují výzkumu solární foto-Fentonově oxidaci při čištění vinařských odpadních vod. Hodnotu CHSK odpadní vody lze snížit až o 80 % při době čištění 402 minut. Účinnost odstranění CHSK 80 % potvrzuje také práce Anastasiou et al. [6], v níž se dosahuje této hodnoty po 240 minutách, při použití umělého UV záření. Navíc, v kombinaci s biologickým čištěním lze dosáhnout celkové účinnosti až 95 %. Tudíž kombinace biologického čištění s foto-Fentonovou oxidací se jeví jako zajímavá a účinná technologie pro úpravu VOV. Nicméně, většina studií zabývajících se touto technologií je prováděna v laboratorním nebo pilotním měřítku, tudíž je potřeba ověřit použitelnost této technologie i v plném průmyslovém měřítku [5].

### 3.5 Zhodnocení jednotlivých metod

Jak již bylo zmíněno v úvodu kapitoly, úpravou VOV chceme snížit znečištění odpadní vody pod určitou úroveň ( $\text{CHSK} < 800 \text{ mg/l}$ ), aby mohla být vypouštěna do kanalizační sítě. Toho lze docílit mnoha technologiemi, avšak určit obecně, která technologie je účinná, proveditelná a zároveň finančně efektivní je obtížný úkol. To je zapříčiněno především tím, že každé vinařství produkuje odpadní vody s výrazně rozdílným složením. Navíc se toto složení a také množství odpadních vod mění během roku. Tato skutečnost značně ztěžuje výběr dané technologie, jelikož výsledky studií mohou být tímto faktorem ovlivněny. Neboli dvě různé studie zkoumající stejnou technologii při stejných podmínkách, dokonce i při podobných hodnotách CHSK neupravené odpadní vody, mohou dospět k různým výsledkům, jelikož znečištění odpadní vody může být způsobeno jinými látkami. Dalším důležitým faktorem při výběru technologie jsou finanční možnosti daného vinařství. Tím pádem volba optimální technologie by se měla dělat pro každé vinařství samostatně na základě zhodnocení všech faktorů.

Z rešerše literatury je patrné, že fyzikálně-chemické metody jako čiření, elektrokoagulace aj. nejsou schopné dostatečně snížit CHSK odpadní vody (viz obr. 18). Na druhou stranu jsou vhodné k odstranění nerozpuštěných látek nebo zákalu. Výjimku tvoří stripovací proces v kombinaci s odparkou, který dosahuje dle Colin et al. [36] účinnosti CHSK až 99 %. Nicméně, tato technologie je energeticky náročnější a není ještě dostatečně prozkoumána v oblasti vinařských odpadních vod. Obecně lze fyzikálně-chemické procesy použít jako předčišťovací stupeň před použitím jiných procesů (biologické, membránové, pokročilé oxidační procesy).

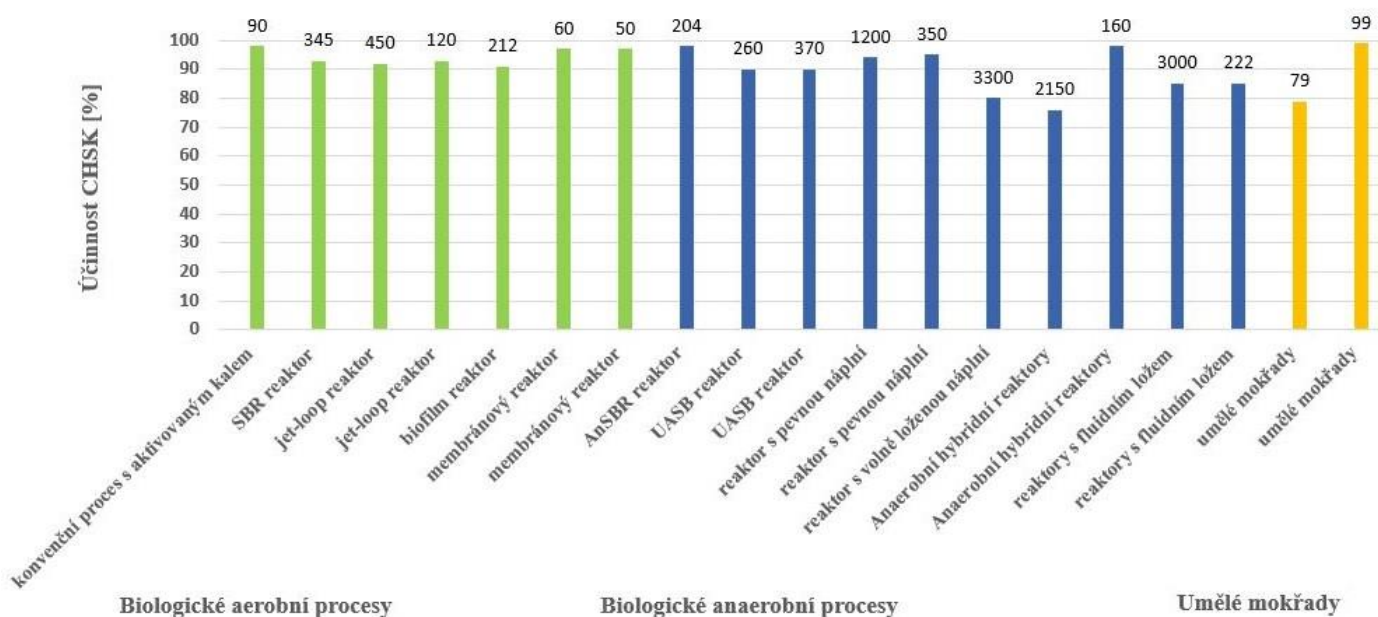


obr. 18 Zobrazení účinnosti fyzikálně-chemických, membránových a pokročilých oxidačních procesů<sup>8</sup>

Pozn. Čísla nad jednotlivými sloupci reprezentují zbytkové CHSK po úpravě odpadní vody v mg/l

Biologické procesy dosahují nejvyšší účinnosti snížení CHSK u VOV. Většinou se účinnost pohybuje nad 90 % (viz obr. 19). Výhodou je také jejich ekologická nezávadnost a poměrně velká rozšířenost v praxi. Na druhou stranu jejich účinnost může být výrazně ovlivněna náhlou změnou koncentrace znečištění a náhlou změnou produkce odpadních vod. Navíc řízení biologických procesů je poměrně obtížné a kal vzniklý během čištění je nutné také zpracovávat. To klade vyšší nároky na obsluhu a znalosti příslušných pracovníků. Důležité je také zmínit, že těmito procesy jsme schopni odstranit pouze biologicky rozložitelné znečišťující látky. Nevýhodou jsou také vyšší investiční a provozní náklady. Co se týče rozdílů mezi aerobními a anaerobními biologickými procesy, tak aerobní procesy dosahují vyšších účinností (obr. 19) a jsou schopné zvládat širokou škálu objemů. Zatímco anaerobní procesy mají nižší provozní náklady, dosahují nižší produkce kalu a zvládají vyšší koncentrace znečištění. Z výše zmíněných poznatků je patrné, že biologické metody lze využít k úpravě vinařských odpadních vod, avšak volba konkrétní technologie záleží na podmínkách v daném vinařském provozu.

<sup>8</sup> Fyzikálně-chemické procesy jsou označeny modře, membránové procesy zeleně a pokročilé oxidační procesy žlutě.



obr. 19 Zobrazení účinnosti biologických procesů<sup>9</sup>

Pozn. Čísla nad jednotlivými sloupci reprezentují zbytkové CHSK po úpravě odpadní vody v mg/l

Další skupinou procesů úpravy VOV jsou membránové procesy, konkrétně reverzní osmóza. Tato technologie dosahuje výborné účinnosti odstranění CHSK přes 97 % (viz obr. 18). Nicméně je nutné podotknout, že tato data vychází z omezeného počtu studií, tudíž je nutné tyto výsledky ověřit na větším počtu vinařských provozů. Navíc této výborné účinnosti by pravděpodobně nemuselo být dosaženo u VOV s běžným složením (viz kapitola 3.3.1 *Reverzní osmóza*). Uvedení do praxe ztěžují také náklady spojené se zanášením membrán, vyšší energetické náklady, vysoká koncentrace znečišťujících látek v retentátu a jeho následné zpracování.

Zajímavou skupinou procesů k úpravě VOV jsou pokročilé oxidační procesy. Jejich výhodou je vysoká rychlost procesu, schopnost odstraňovat kromě biologicky rozložitelných látek i toxické nebo biologicky obtížně rozložitelné polutanty a možnost uplatnění na širokou škálu odpadních vod. Bohužel však nedosahují takových účinností odstranění CHSK jako biologické metody nebo reverzní osmóza. Limitujícím faktorem mohou být také relativně vyšší provozní náklady některých technologií (ozonizace) nebo riziko vzniku nechtěných vedlejších produktů. Jako nejslibnější technologie z pokročilých oxidačních procesů se jeví foto-Fentonova oxidace, která dosahuje účinnosti až 80 % (obr. 18), přičemž v kombinaci s biologickou metodou lze účinnost zvýšit až na 95 %. Ovšem je nutné podotknout, že většina studií zabývajících se touto technologií je prováděna v laboratorním nebo pilotním měřítku, tudíž je potřeba ověřit použitelnost této technologie i v průmyslovém měřítku.

V současnosti se k úpravě VOV nejčastěji využívají biologické metody, díky jejich dobré účinnosti a dlouhodobé zavedenosti v praxi [3]. Nicméně, stále existuje velký počet vinařství jak v ČR, tak ve světě, které odpadní vody nijak neupravují nebo jen minimálně pomocí hrubé filtrace nebo sedimentace [94]. Ty budou muset v budoucnosti zavést nějakou technologii úpravy odpadní vody, vzhledem ke stále se zpřísnujícím ekologickým požadavkům. Přičemž

<sup>9</sup> Aerobní procesy jsou označeny zeleně, anaerobní procesy modře a umělé mokřady žlutě.

volba vhodné technologie by měla být šitá přímo na míru daného vinařství. Při volbě vhodné technologie zvažujeme především tyto faktory: celkové náklady na výstavbu a provoz, zastavěná plocha, požadované technické znalosti k provozu a údržbě zařízení, požadované úrovně čistoty odpadní vody atd. [94]. Biologické metody nemusí vždy vyhovovat danému vinařství, vzhledem k jejich určitým nedostatkům jako jsou velká zastavěná plocha, potřebná technická znalost, vyšší investiční a provozní náklady nebo problémy s udržením mikroorganismů živých po celý rok. Z tohoto důvodu je snaha vyvíjet a využívat nové, moderní způsoby čištění vinařských odpadních vod, které by mohly částečně nebo úplně odstranit některé z výše zmíněných nedostatků, a to jak samostatně nebo v kombinaci s biologickými procesy. Mezi tyto inovativní technologie můžeme zařadit reverzní osmózu, foto-Fentonovu oxidaci nebo kombinaci stripování a odpařování.

## 4 Výběr technologie pro experiment

Při výběru technologie pro experiment bylo nutné zvážit určitá omezení. Hlavními limitujícími faktory byly proveditelnost v podmínkách laboratoře NETME Centre a časová náročnost experimentu, případně i cena experimentu. Z tohoto důvodu byly hned na začátku vyloučeny biologické metody, vzhledem k vysoké časové náročnosti a minimálnímu backgroundu v této oblasti. Mezi zvažované technologie, které by byly proveditelné, patřila reverzní osmóza, proces stripování v kombinaci s odparkou a foto-Fentonova oxidace. Kombinace stripování s odparkou nebyla vybrána, jelikož tato technologie již byla v laboratoři NETME Centre zkoumána. Výsledky ukázaly, že by mohla být tato technologie použitelná pro VOV, tudíž je v plánu provést další experiment v poloprovozních podmínkách. Reverzní osmóza byla zamítnuta, protože během čištění dochází k výraznému zanášení membrán, které pak musí být nahrazovány. Dále také proto, že znečišťující látky z odpadní vody jsou koncentrovány do menšího objemu, který je pak nutné dále zpracovávat. Tyto skutečnosti pak přispívají k vyšší finanční náročnosti technologie. Dalším důvodem zamítnutí bylo to, že reverzní osmóza by nemusela být účinná pro všechny typy VOV. Problém by mohly způsobovat odpadní vody, ve kterých je etanol hlavní znečišťující látkou.

Z těchto technologií byla nakonec vybrána foto-Fentonova oxidace, poněvadž dle rešerše literatury je schopná dosahovat slibných účinností odstranění CHSK, a navíc je také schopná odstraňovat biologicky nerozložitelné látky. Předností této technologie jsou také nízké provozní náklady. Požadavky na nízkou časovou náročnost a přijatelnou cenu experimentu byly také splněny. K výběru také pomohla skutečnost, že použitelnost foto-Fentonovy oxidace k úpravě VOV byla dosud zkoumána na malém počtu vinařství a její využití v ČR nebylo zkoumáno vůbec. Tudíž se jedná o první použití foto-Fentonovy oxidace k úpravě VOV v ČR.

V této kapitole bude čtenáři blíže popsána foto-Fentonova oxidace, především co se týká vlivu jednotlivých parametrů na účinnost procesu. Představena bude také metoda plánovaného experimentu (princip, hlavní typy návrhu apod.), přičemž bude zdůrazněna metoda odezvoových ploch, která je použita v experimentální části práce. Na závěr kapitoly budou zmíněny základy regresní analýzy.

### 4.1 Faktory ovlivňující foto-Fentonovu oxidaci

Základní princip foto-Fentonovy oxidace byl již popsán v kapitole 3.4.4 *Foto-Fentonova oxidace*. Následující text se bude zabývat vlivem různých faktorů na foto-Fentonovu oxidaci. Tyto faktory jsou velmi podobné jako u Fentonovy oxidace, které jsou krátce zmíněné v kapitole 3.4.3 *Fentonova oxidace*. Faktory s nejvýznamnějším vlivem jsou teplota, pH, intenzita UV záření, koncentrace  $\text{Fe}^{2+}$  iontů a množství  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### 4.1.1 Vliv teploty

Dle literatury se s rostoucí teplotou zvyšuje také účinnost odstranění CHSK. Tento příznivý účinek teploty je spojen s rychlejší regenerací železitých iontů na železnaté ionty při vyšších teplotách [8]. Avšak příliš vysoká teplota může vyvolat i zbytečný tepelný rozklad  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a tím snížit množství dostupného činidla. Navíc bylo pozorováno, že při vyšších teplotách se zvýší i spotřeba  $\text{H}_2\text{O}_2$  na mineralizaci stejného množství látek [7]. Vhodné teplotní rozmezí pro foto-Fentonovu oxidaci se udává mezi 25 až 40 °C.



### 4.1.2 Vliv pH

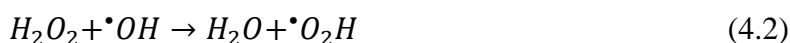
Optimální pH pro foto-Fentonovu reakci se stejně jako u Fentonovy reakce pohybuje kolem hodnoty 3. Při nižších hodnotách dochází ke vzniku komplexních sloučenin železa, které reagují s  $H_2O_2$  pomaleji, a tím dochází k menší tvorbě hydroxylových radikálů, což způsobuje snížení účinnosti [90]. Při vyšším pH se účinnost reakce snižuje v důsledku tvorby sraženin hydroxidu železitého a přítomnosti relativně neaktivních oxohydroxidů železa. Za této situace také vzniká méně hydroxylových radikálů v důsledku přítomnosti menšího množství volných iontů železa [90].

### 4.1.3 Vliv množství $Fe^{2+}$ iontů

Obecně platí, že se zvyšujícím se množstvím (koncentrací) železnatých iontů, se zvyšuje produkce hydroxylových radikálů, a tím se zvyšuje účinnost procesu. Avšak podle Tamimi et al. [95], pokud je koncentrace železnatých iontů příliš vysoká, dochází ke vzniku sloučeniny  $Fe(OH)^{2+}$ , která silně pohlcuje UV záření o vlnových délkách 290 až 400 nm. V reaktoru tak vznikají tzv. tmavé zóny, které snižují sílu a dosah UV záření, a tím snižují celkovou účinnost procesu. Další nežádoucí jev v případě vysoké koncentrace železnatých iontů je zvýšení celkového množství nespoteřovaných solí železa, které musí být z odtoku odpadní vody odstraněny další technologií [86].

### 4.1.4 Vliv množství $H_2O_2$

Podobně jako u množství  $Fe^{2+}$  iontů i pro množství  $H_2O_2$  platí, že se zvyšujícím se množstvím  $H_2O_2$  se zvyšuje i účinnost reakce. Ovšem i u  $H_2O_2$  to má své limity. V případě vysoké koncentrace  $H_2O_2$  dochází ke snížení účinnosti, což je pravděpodobně způsobeno rekombinací hydroxylových radikálů a také reakcí hydroxylových radikálů s  $H_2O_2$  (rov. (4.1)–(4.3)) [7].



Při vyšších množstvích  $H_2O_2$  je také větší pravděpodobnost nespoteřování veškerého množství  $H_2O_2$ . Tento zbytkový  $H_2O_2$  následně přispívá k celkové hodnotě CHSK [86]. Navíc přítomnost  $H_2O_2$  může být škodlivá pro celou řadu mikroorganismů, které se využívají při biologickém čištění. Tudíž při velkém množství zbytkového  $H_2O_2$  účinnost biologického čištění může být zásadně ovlivněna.

### 4.1.5 Vliv hmotnostního poměru $H_2O_2/Fe^{2+}$

Vliv hmotnostního poměru  $H_2O_2/Fe^{2+}$  (dále jen poměr  $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) je úzce spjatý s tím, jaké vlivy mají jednotlivé množství daných reaktantů. Obecně platí, že pokud je poměr  $H_2O_2/Fe^{2+}$  příliš vysoký, převládá negativní efekt nadměrného množství  $H_2O_2$  popsany výše [96]. Na druhou stranu, při nízkém poměru převládá negativní efekt nadměrného množství  $Fe^{2+}$  iontů (viz kapitola 4.1.3 *Vliv množství  $Fe^{2+}$  iontů*). Udává se, že typický poměr  $H_2O_2/Fe^{2+}$  pro Fentonovu reakci se pohybuje mezi 5 až 10  $g_{H_2O_2}/g_{Fe}$  [97], z tohoto poměru lze pak vycházet při aplikaci foto-Fentonovy oxidace. Nicméně, v odborné literatuře nepanuje všeobecná shoda na optimálním poměru  $H_2O_2/Fe^{2+}$  a mnoho autorů uvádí ve svých studiích použití různého poměru  $H_2O_2/Fe^{2+}$ .

#### 4.1.6 Vliv intenzity UV záření

Čím vyšší je intenzita UV záření, tím více fotonů je k dispozici k reakci s  $\text{Fe}^{3+}$  ionty a  $\text{H}_2\text{O}_2^{10}$ , a tím více vzniká  $\bullet\text{OH}$  radikálů. Tudiž i účinnost procesu se s vyšší intenzitou zvyšuje. To potvrzují i studie od Ioannou et al. [8] nebo od Kordestani et al. [98].

#### 4.1.7 Vliv doby reakce

Obecně lze konstatovat, že čím déle necháme foto-Fentonovu reakci probíhat, tím více odpadních látek se odstraní. Odstraňování znečišťujících látek probíhá, dokud se ve vodě nachází katalyzátor a oxidační činidlo. Doba spotřebování těchto látek je především závislá na jejich množství a znečištění odpadních vod [97]. Rychlost odstraňování je nejvyšší na začátku reakce, kdy je ve vodě největší množství reaktantů, poté se rychlost postupně snižuje. Běžná doba foto-Fentonovy reakce se pohybuje v řádech hodin [8, 96].

### 4.2 Návrh experimentu

Pokud chceme pořádně rozumět danému procesu, je důležité znát, jak jednotlivé vstupní proměnné (parametry) a procesní faktory ovlivňují odezvy procesu (výstupní proměnné). Ke zjištění závislosti mezi vstupní a výstupní proměnou se často využívají experimenty. Experiment lze definovat jako test nebo sérii testů, při které záměrně měníme vstupní proměnné procesu tak, abychom mohli pozorovat a identifikovat příčiny změn, které mohou být pozorovány na výstupní odezvě procesu [99]. Ke správnému návrhu a vyhodnocení experimentů se nejčastěji využívá metoda plánovaného experimentu neboli DOE (z anglického Design of Experiments). Tato metoda se zabývá plánováním, návrhem a analýzou experimentu tak, aby bylo možné účinně a efektivně vyvodit platné a objektivní závěry [100]. V této části budou popsány základní principy této metody, hlavní typy experimentů s důrazem na metodu odezvových ploch a základy regresní analýzy.

#### 4.2.1 Použití plánovaného experimentu

Metoda plánovaného experimentu má širokou škálu uplatnění. Lze ji využít jak při vývoji nového procesu nebo produktu, tak ke zlepšení stávajících procesů či produktů. Typické příklady, kdy lze využít plánovaný experiment, jsou [99]:

- zkrácení doby návrhu/vývoje nového produktu nebo procesů
- zlepšení výkonosti stávajících procesů
- zvýšení spolehlivosti a kvality výrobků
- snížení celkových nákladů
- ohodnocení různých konfigurací návrhů či materiálových alternativ
- stanovení klíčových parametrů, které ovlivňují výkonnost produktu
- snížení počtu chybných výrobků

Použitím plánovaného experimentu se vždy snažíme vylepšit nějaký proces nebo produkt, a tím zvýšit výtěžnost procesu, snížit dobu výroby, a především snížit cenu výrobku.

#### 4.2.2 Principy plánovaného experimentu

Metoda plánovaného experimentu staví na třech základních principech, a to jsou znáhodnění (randomizace), blokování a replikace. Tyto principy slouží ke snížení zkreslení a vylepšování přesnosti v experimentu.

---

<sup>10</sup> viz rov. (3.5) a (3.11) v kapitole 3.4 *Pokročilé oxidační procesy*

### *Znáhodnění*

Každý experiment je ovlivňován systematickými vlivy (fluktuační teploty a vlhkosti okolí, odchylky v jakosti materiálu apod.), které se těžko identifikují a kontrolují. Znáhodnění má zabránit tomu, aby zkoumané faktory byly významně ovlivněny těmito systematickými vlivy. Znáhodnění znamená, že měření je prováděno v náhodném pořadí a kombinace zkoumaných faktorů jsou také voleny náhodně [100]. Tímto je zaručeno, že všechny úrovně faktorů mají stejnou pravděpodobnost, že budou ovlivněny těmito systematickými vlivy.

### *Replikace*

Replikace znamená opakování celého experimentu nebo jeho části při zachování kombinace úrovní faktorů. Replikace má dvě hlavní vlastnosti. Za prvé umožňuje experimentátorovi získat přibližný odhad chyby experimentu [100]. Za druhé umožňuje experimentátorovi přesněji odhadnout vliv daného faktoru nebo interakce faktorů. Tyto vlastnosti způsobují, že čím více je provedeno replikací, tím přesněji lze určit vliv daného faktoru a odhadnout chybu experimentu. Na druhou stranu velký počet replikací zvyšuje finanční a časovou náročnost experimentů [100]. V praxi je tak nutné volit počet replikací, který je optimální především z hlediska času a nákladů.

### *Blokování*

Cílem blokování je eliminovat nežádoucí zdroje variability, tím že uspořádáme pokusy s podobnými podmínkami do bloků [100]. Pokusy v daném bloku by měly mít relativně homogenní experimentální podmínky. Tento princip se využívá, pokud nelze provést experimenty v relativně stejných podmínkách, např. se stejnými operátory, při stejných klimatických podmínkách, ze stejné šarže materiálů apod. Variabilita mezi bloky je vyšší vlivem různých podmínek než variabilita v rámci jednoho bloku [100]. Tato variabilita mezi bloky je vyloučena z chyby experimentu, což vede ke zvýšení přesnosti experimentu.

### **4.2.3 Doporučený postup při návrhu experimentu**

Při správném návrhu experimentu by se mělo postupovat podle doporučených kroků. Tyto kroky jsou přehledně shrnuty níže a následně jsou krátce popsány [99].

1. formulace a popis problému
2. výběr sledované odezvy, faktorů a jejich úrovní
3. výběr typu plánovaného experimentu
4. provedení experimentu
5. statistická analýza dat
6. vyvození závěrů a doporučení

#### *Formulace a popis problému*

V této fázi je nutné správně popsat problém, který je potřeba vyřešit, a určit si všechny cíle, kterých má být dosaženo experimentem [99]. Důležité je, aby se zapojily všechny zúčastněné strany od inženýrů přes management společnosti až po operátory stroje. Tudiž týmová práce je základ tohoto kroku. Často je velmi nápomocné sepsat si seznam problému a otázek, které by měly být zodpovězeny daným experimentem [99]. Jasně stanovení problému také často přispěje k lepšímu porozumění danému procesu. Neméně důležité je také držet se po celou dobu experimentu celkového cíle stanoveného v tomto kroku.

### *Výběr sledované odezvy, faktorů a jejich úrovní*

Správně vybraná odezva systému musí poskytovat užitečné informace o zkoumaném procesu [99]. Často se sleduje aritmetický průměr nebo směrodatná odchylka dané charakteristiky. V praxi není výjimkou, že se sleduje vícero odezev zároveň. Důležitou roli hraje také chyba měření. Pokud je příliš velká, pouze relativně velké účinky faktorů jsou experimentem zaznamenány [99]. Proto je zásadní před experimentem, definovat jakým způsobem se bude daná odezva měřit, kde bude měření probíhat a kdo bude měření vykonávat.

Výběr vstupních faktorů by měl být prováděn na základě praktických a teoretických znalostí. Cílem je vybrat ty nejdůležitější faktory, které lze v procesu měnit, jelikož každý faktor navíc zvyšuje náročnost experimentu [99]. Pokud nelze jednoznačně oddělit důležité faktory od méně důležitých, doporučuje se nejdříve provést tzv. třídící experiment, na jehož základě se vyberou ty nejdůležitější faktory.

Dalším krokem je poté výběr konkrétních úrovní faktorů, při kterých budou experimenty prováděny. Také je nutné určit jakým způsobem budou tyto faktory ovládány a měřeny. Pokud je prováděn třídící experiment, volí se dvě úrovně faktorů, přičemž rozsah hodnot může být široký [99]. Jakmile již máme více informací o daném procesu, rozsah hodnot lze zúžit a počet úrovní může být vyšší.

### *Výběr typu plánovaného experimentu*

Při výběru typu plánovaného experimentu je nutné brát v potaz počet faktorů, počet replikací, průběh odezvy, pořadí, v jakém budou experimenty provedeny a určení, jestli bude využit princip blokování nebo znáhodnění [99]. K tomuto výběru se již dnes používají statistické softwary, které na základě počtu faktorů, úrovní a rozsahu experimentu, vyberou sadu nejvhodnějších typů plánovaného experimentu. Jelikož tento krok patří k nejdůležitějším při návrhu experimentu, bude v následující podkapitole popsán podrobněji.

### *Provedení experimentu*

V tomto kroku je provedena samotná realizace experimentu. Je vhodné v průběhu experimentu monitorovat daný proces, aby se zajistilo, že jde všechno podle plánu. Také bývá užitečné provést několik zkušebních pokusů před samotným experimentem k získání povědomí o konzistenci experimentálního materiálu, kontrole měřících přístrojů a hrubé představě o chybě měření [99]. Pokud je to nutné, lze na základě zkušebních testů provést úpravu experimentu.

### *Statistická analýza dat*

Po provedení experimentu se analyzuje vliv jednotlivých faktorů a jejich interakcí. K tomu se nejčastěji využívají metody testování statistických hypotéz (t-test, F-test), metoda analýzy rozptylu (ANOVA<sup>11</sup>), regresní analýzy nebo optimalizační metody [99]. Tyto metody jsou implementovány ve statistických softwarech, které se používají při analýze dat. Na základě této analýzy se poté v následujícím kroku formulují závěry a doporučení.

---

<sup>11</sup> Z anglického analysis of variance

### *Vyvození závěrů a doporučení*

Po statistické analýze je úkolem experimentátora objasnit praktické závěry plynoucí z experimentu a doporučit následující činnosti [99]. K prezentaci výsledků se hodí použít různé grafické metody. K potvrzení platnosti závěrů experimentu by měly být provedeny také potvrzující testy.

#### **4.2.4 Hlavní typy plánovaného experimentu**

Existuje celá řada typů plánovaného experimentu, které jsou určeny pro různé problémy a druhy statistického zpracování. Tyto typy lze rozdělit do čtyř hlavních skupin, které jsou:

- faktorové návrhy
- návrhy pro hledání optimální odezvy
- směšové návrhy
- optimální návrhy

V následujícím textu budou jednotlivé skupiny stručně představeny. V navazující podkapitole poté budou podrobněji představeny metody odezvových ploch, které se řadí do skupiny návrhů pro hledání optimální odezvy. Těmto metodám je věnována větší pozornost, jelikož jsou využity při návrhu experimentu pro tuto diplomovou práci.

#### *Faktorové návrhy*

Do této skupiny se řadí jednofaktorové experimenty, vícefaktorové experimenty, úplný  $2^k$  nebo  $3^k$  faktorový experiment či částečný faktorový experiment. Faktorové experimenty se řadí k nejběžněji používaným typům experimentu. Slouží především k určení důležitých faktorů v experimentu a to tak, že umožňují studovat jednotlivé vlivy faktorů, ale i společný účinek faktorů (tzv. interakci) [100].

Úplný faktorový experiment se skládá ze všech možných kombinací úrovní pro všechny faktory [100]. Nejčastěji se volí počet dvou nebo třech úrovní. Tento typ experimentu je vhodný, pokud je počet zkoumaných faktorů menší nebo roven 4. Pokud není dostatek času, zdrojů a financí na provedení plného faktorového experimentu, využívají se částečné faktorové experimenty [100]. Ty umožňují studovat hlavní efekty a interakce faktorů při minimálním počtu pokusů.

#### *Návrhy pro hledání optimální odezvy*

Do této skupiny se řadí především metody odezvových ploch, které budou podrobněji popsány v následující podkapitole. Tyto návrhy se využívají, pokud je cílem experimentu najít významné faktory a jejich nastavení, tak aby chování odezvy bylo optimální [99]. Tyto metody bývají doporučeny, pokud lze očekávat nelineární chování odezvy.

#### *Směšové návrhy*

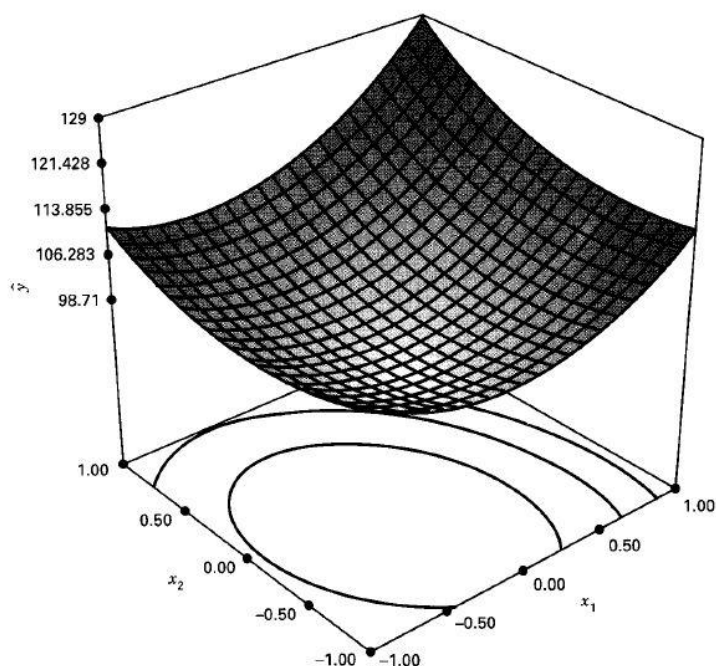
Tyto návrhy se uplatňují tam, kde výsledný produkt je složen z několika složek. Cílem experimentů je najít optimální složení, tak aby bylo dosaženo požadované vlastnosti sledované veličiny (odezvy) [101]. U těchto návrhů se zajímáme spíše o podíly jednotlivých složek než o celkové množství těchto složek. Podíly se často vyjadřují v procentech.

## Optimální návrhy

Tento typ návrhů se využívá, pokud nelze provést všechny běhy experimentu, jelikož jsme omezeni nějakými podmínkami (např. omezené množství času, materiálu apod.). Cílem je provést takové běhy, které příliš nesníží množství informací o chování odezvy [101]. Běhy, které budou provedeny, jsou vybrány na základě předem zvoleného kritéria.

### 4.2.5 Metoda odezvových ploch

Jak již bylo zmíněno v předchozí podkapitole, tato metoda se nejčastěji využívá k nalezení optima pro danou odezvu, a především pokud lze očekávat nelineární chování odezvy. Odezva se většinou zobrazuje pomocí tzv. odezvových ploch<sup>12</sup> (viz obr. 20).



obr. 20 Grafické zobrazení odezvové plochy [99]

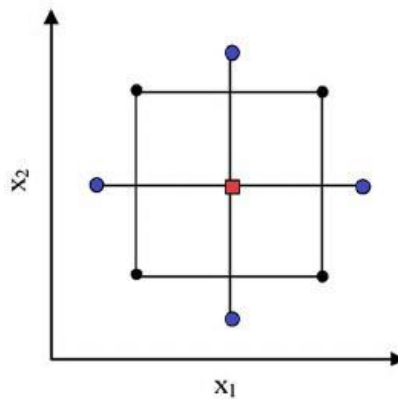
Při použití této metody se postupuje většinou v několika krocích. Nejprve se určují významné faktory, které mají podstatný vliv na chování odezvy. K tomu lze využít např. třídící experiment, jelikož úvodní nastavení faktorů bývá často velmi vzdálené od optimálního nastavení. Po prvním kroku následuje snaha o najetí optimální oblasti<sup>13</sup>, ve které se nachází toto ideální nastavení podstatných faktorů. K rychlému přiblížení se k optimální oblasti slouží většinou metoda největšího spádu [99]. V posledním kroku se již zkoumá malé okolí kolem optimálního nastavení s cílem co nejlépe aproximovat chování odezvy a najít optimum. Často jsou k tomuto účelu využívány matematické modely 2. řádu. Dále v této podkapitole budou popsány dva nejběžnější typy metody odezvových ploch, jedná se o centrálně kompozitní návrh a Box-Behnkenův návrh.

<sup>12</sup> Je-li odezva procesu  $y$  funkcí dvou faktorů  $x_1, x_2$ , tj.  $y = f(x_1, x_2) + \varepsilon$  a  $E(y) = f(x_1, x_2) = \eta$ , pak plocha reprezentovaná  $\eta = f(x_1, x_2)$  se nazve odezvová plocha. [99]

<sup>13</sup> Optimální oblastí je myšleno blízké okolí kolem optimálního bodu (minimum, maximum či sedlový bod).

### Centrálně kompozitní návrh

Tento návrh se skládá z několika částí. Základ návrhu vychází z faktorového návrhu  $2^k$  s počtem běhů  $n_F$  (viz černé tečky v obr. 21) [99]. Tyto běhy jsou určeny k odhadnutí lineárních členů modelu (odhad lineárních efektů a interakcí). Další částí návrhu jsou tzv. axiální (hvězdicové) body, které se nachází ve vzdálenosti  $\alpha > 0$  od středu návrhu (viz modré tečky v obr. 21). Jejich počet je  $n_s = 2 * k$ , kde  $k$  je počet zkoumaných faktorů. Axiální body se používají k odhadnutí kvadratických členů modelu [99]. Ve středu návrhu je centrální bod (viz červený čtvereček v obr. 21). Počet běhů  $n_c$  v tomto bodě se volí. Obecně je doporučeno provést 3 až 5 běhů v centrálním bodě [99]. Tyto body umožňují odhad čisté chyby a poskytují informaci o nelinearitě odezvové plochy.

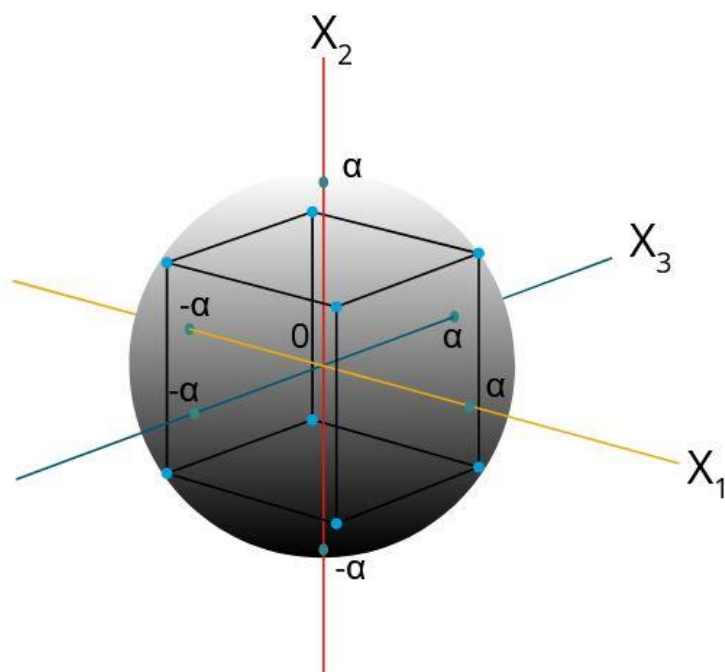


obr. 21 Centrálně kompozitní návrh pro dva faktory, upraveno z [102]

Centrálně kompozitní návrhy se mohou dále dělit podle zvolené hodnoty  $\alpha$  pro axiální body. Pokud je  $\alpha = 1$  jedná se o tzv. face-centered centrální kompozitní návrh [99]. Axiální body se nachází ve středech jednotlivých stěn  $k$ -rozměrné krychle. Tento typ návrhu se využívá, pokud je oblast zájmu spíše kubického tvaru [99]. Dalším důvodem pro použití této varianty je, že pro každý faktor existují jenom tři úrovně nastavení faktoru. Jelikož v praxi bývá často obtížné změnit úroveň faktoru, je tato vlastnost výhodná oproti jiným variantám.

Dalším typem centrálně kompozitního návrhu je rotační návrh. Rotační vlastnost zaručuje, že přesnost odhadu odezvy je stejná ve všech bodech, které jsou stejně vzdálené od centrálního bodu [99]. Jelikož neznáme polohu optima, je užitečné mít stejnou přesnost odhadu odezvy ve všech směrech. Při rotačním návrhu je  $\alpha = (n_F)^{1/4}$ , kde  $n_F$  odpovídá počtu běhů z faktorové části návrhu [99].

Sférický centrálně kompozitní návrh (obr. 22) využívá rotační vlastnosti koule (sféry). Všechny body kromě centrálních bodů v tomto návrhu leží na povrchu koule, tudíž jsou ve stejné vzdálenosti od středu návrhu. V tomto návrhu je  $\alpha = \sqrt{k}$  [99]. Tento návrh je vhodný, pokud má oblast zájmu sférický tvar.

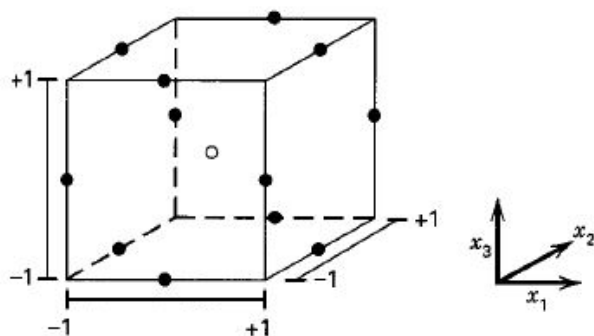


obr. 22 Sférický centrálně kompozitní návrh pro tři faktory [103]

Výhodou centrálně kompozitních návrhů je menší počet běhů oproti  $3^k$  faktorovému návrhu [103]. Na druhou stranu v porovnání s Box-Behnkenovým návrhem je počet běhů vysoký (obzvláště pro větší počet faktorů). Nevýhodou také může být kombinování extrémních úrovní faktorů (axiální body, rohové body), jelikož se může stát, že v těchto extrémních bodech narazíme na fyzikální limit daného faktoru (např. záporné hodnoty koncentrací chemických látek).

#### Box-Behnkenův návrh

Tyto návrhy vycházejí z neúplných  $3^k$  faktorových návrhů [99]. Sestavují se kombinováním  $2^k$  faktorových návrhů pro různé kombinace faktorů, přičemž nezahrnuté faktory jsou drženy na konstantní střední úrovni. Box-Behnkenovy návrhy jsou použitelné pro experimenty s minimálně třemi faktory na třech úrovních [104]. Body návrhu se nacházejí ve středových bodech jednotlivých hran krychle, která znázorňuje experimentální prostor (obr. 23). Tudíž tyto návrhy neobsahují žádné extrémní body (axiální body, rohové body) na rozdíl od centrálně kompozitních návrhů.



obr. 23 Box-Behnkenův návrh pro tři faktory [99]



Box-Behnkenovy návrhy mají rotační vlastnost a jsou velmi účinné z pohledu počtu běhů [99]. Pro stejný počet faktorů je potřeba menší počet běhů než u centrálně kompozitních návrhů, tudíž mohou být Box-Behnkenovy návrhy v určitých případech výhodnější. Výhodná může být i absence extrémních bodů, pokud pro daný experiment je provedení těchto běhů příliš finančně náročné nebo jsou tyto extrémní úrovně faktorů omezeny fyzikálními vlastnostmi procesu [99].

#### 4.2.6 Regresní analýza

Při analýze dat bývá často cílem najít a popsat závislost mezi procesními faktory a sledovanou odezvou. K tomuto účelu se využívá regresní analýza. Funkce, která popisuje závislost mezi danými faktory experimentu a sledovanou odezvou, se nazývá regresní funkce nebo také regresní model. Obecně lze regresní funkci vyjádřit rovnicí (4.4) [105].

$$y = \varphi(\mathbf{x}, \boldsymbol{\beta}) = E(Y|\mathbf{X} = \mathbf{x}) \quad (4.4)$$

Kde

$\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_k)$	je pozorovaná hodnota vektoru nezávisle proměnných $\mathbf{X}$
$y$	je pozorovaná hodnota závislé, náhodné veličiny $Y$
$\boldsymbol{\beta} = (\beta_1, \dots, \beta_m)$	je vektor regresních koeficientů $\beta_j, j = 1, \dots, m$
$E(Y \mathbf{X}=\mathbf{x})$	je podmíněná střední hodnota $Y$

Regresní koeficienty  $\beta_j$  jsou neznámé parametry. K jejich odhadu se používá metoda nejmenších čtverců, při které se minimalizuje tzv. reziduální součet čtverců  $S^*$  daný rovnicí (4.5) [105].

$$S^* = \sum_{i=1}^n [y_i - \varphi(x_i, \boldsymbol{\beta})]^2 \quad (4.5)$$

Před samotným výpočtem regresních koeficientů by měl mít experimentátor představu, jaký typ závislosti vyšetřuje, jelikož tvar regresní funkce je nutné stanovit ještě před výpočtem. Tento tvar by měl co nejvíce odpovídat vyšetřované závislosti.

Podle počtu nezávisle proměnných rozlišujeme jednoduchou regresi a vícenásobnou regresi. Kdy jednoduchá regrese popisuje závislost závislé proměnné na jednom regresoru (nezávislé proměnné), zatímco vícenásobná regrese popisuje závislost závislé proměnné na více regresorech. Dle typu regresní funkce rozlišujeme lineární a nelineární regresi [105].

Po vypočtení regresních koeficientů je důležité posoudit vhodnost daného regresního modelu, neboli jak dobře daná regresní funkce vystihuje naměřené hodnoty. K tomuto účelu lze využít koeficient determinace  $R^2$ , který nabývá hodnot z intervalu  $\langle 0; 1 \rangle$  [105]. Číslo  $R^2$  100% udává procentuální podíl z rozptylu hodnoty  $y_i$  vysvětlený vypočtenou regresní funkcí. Čím více se  $R^2$  blíží hodnotě 1, tím více regresní funkce vystihuje naměřené hodnoty. Pro výběr nejvhodnějšího modelu se doporučuje použít tzv. korigovaný koeficient determinace  $R^2_{adj}$ , který zohledňuje i počet regresních parametrů v modelu a rozsah pozorování [106]. K posouzení vhodnosti daného regresního modelu slouží také graf předpovídaných a pozorovaných hodnot. Pokud se hodnoty v tomto grafu nachází přibližně na úhlopříčce, lze předpokládat, že pozorované hodnoty odpovídají přibližně předpovídaným hodnotám.

V některých případech je vhodné redukovat počet faktorů v regresním modelu. K tomu lze využít tzv. P–hodnotu<sup>14</sup>, která se využívá při statistickém testování hypotéz. V praxi se určí hladina významnosti  $\alpha$ <sup>15</sup> (obvykle 0,05), pokud vyjde P–hodnota menší než  $\alpha$ , zamítáme nulovou hypotézu  $H_0$ , v opačném případě nulovou hypotézu nezamítáme [105]. Při redukci faktorů regresního modelu nulová hypotéza tvrdí, že daný faktor nemá statisticky významný vliv na odezvu. V případě jejího zamítnutí (P–hodnota  $< \alpha$ ) je faktor ponechán v regresním modelu. Graficky lze velikost efektu jednotlivých faktorů zobrazit v Paretově diagramu, ve kterém jsou velikosti efektů jednotlivých faktorů zobrazeny sestupně [108]. Často v něm bývá vyznačena linie, jak velkého efektu musí faktor dosáhnout, aby mohl být považován za statisticky významný.

Při regresní analýze se předpokládá, že naměřená data mají normální rozdělení. Tento předpoklad by se měl při analýze výsledků zkontrolovat. K tomu lze využít např. normální pravděpodobnostní graf reziduí<sup>16</sup>, ve kterém jsou zobrazeny rezidua na ose  $x$  a očekávané normální hodnoty na ose  $y$  [109]. Pokud reziduální chyby mají přibližně lineární závislost, lze prohlásit, že naměřená data mají normální rozdělení [110]. Ukázky Paretova diagramu, grafu pozorovaných a předpovídaných hodnot a normálního pravděpodobnostního grafu reziduí se nacházejí v kapitole 5.7 *Výsledky a diskuse*.

---

<sup>14</sup> P–hodnota je nejmenší hladina významnosti, při které ještě zamítáme nulovou hypotézu [107].

<sup>15</sup> Hladina významnosti je pravděpodobnost, že nulová hypotéza bude neoprávněně zamítnuta, ačkoliv platí [105].

<sup>16</sup> Reziduum (reziduální chyba) je rozdíl mezi předpovídanou hodnotou a pozorovanou hodnotou [109].

## 5 Experiment

Na základě literární rešerše byla k úpravě vinařské odpadní vody vybrána foto-Fentonova oxidace. Cílem experimentu je ověřit použitelnost technologie k úpravě vinařské odpadní vody a zjistit optimální provozní podmínky, při kterých je dosaženo nejnižší hodnoty výsledného  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ . Experimentální měření bylo provedeno v laboratoři NETME Centre. Provozní podmínky experimentu byly voleny na základě informací získaných z rešerše literatury. Následující část práce podrobně popisuje návrh a průběh experimentu, volbu provozních podmínek, analýzu výsledků a jejich následnou diskusi.

### 5.1 Vybrané chemické látky

Výběr chemických látek byl založen na poznatcích z rešerše literatury a cenové dostupnosti daných látek. Jako zdroj  $\text{Fe}^{2+}$  iontů byl vybrán heptahydrát síranu železnatého neboli zelená skalice ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), jelikož je tato látka nejčastěji využívána v odborné literatuře. Ve prospěch zelené skalice hraje roli i dobrá cenová dostupnost. Cena 1 kg zelené skalice se na trhu pohybuje od 21 do 42 Kč [111]. Jako oxidační činidlo při foto-Fentonově oxidaci je využíván peroxid vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Pro experiment byl zvolen 30% roztok peroxidu vodíku, jehož běžná tržní cena se pohybuje okolo 248 Kč za 1 l [112]. Dále byla ještě při experimentu k úpravě pH odpadní vody používána kyselina sírová ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Její cena se na trhu pohybuje kolem 125 Kč za 1 l [113].

### 5.2 Charakteristika odpadní vody

Vinařská odpadní voda byla poskytnuta Vinařstvím Mutěnice s.r.o. Vzorky odpadní vody byly odebrány 2. března 2022 a celkově bylo odebráno 450 l odpadní vody. Ta byla uložena ve dvou 300l IBC kontejnerech (*obr. 24*), které byly umístěny do chladičho zařízení, kde se se odpadní voda uchovávala při 4 °C. Odpadní vodu bylo nutné skladovat při nižších teplotách z důvodu zachování stálých chemických a biologických vlastností v průběhu celého experimentu. Ukazatele kvality odpadní vody v původním neupraveném vzorku jsou shrnuty v *tab. 3*. Ukazatele kvality byly určeny standartními metodami v akreditované hydrochemické laboratoři GEOTest a.s. a stejným způsobem byly analyzovány všechny odebrané vzorky.

*tab. 3 Charakteristika neupravené odpadní vody*

Ukazatel	Hodnota	Jednotka
$\text{CHSK}_{\text{Cr}}$	15400	mg/l
$\text{BSK}_5$	9600	mg/l
$\text{NL}_{105}$	522	mg/l
$\text{RL}_{105}^{17}$	4000	mg/l
$\text{N}_{\text{celk}}$	47,5	mg/l
$\text{P}_{\text{celk}}$	16,3	mg/l

<sup>17</sup> RL označuje rozpuštěné látky



*obr. 24 IBC kontejnery s odpaní vodou [vlastní zdroj]*

### **5.3 Zařízení na foto-Fentonovu oxidaci**

Jako zařízení pro foto-Fentonovu oxidaci byl použit krystalizátor (*obr. 25*) z laboratoře NETME Centre, který byl navržen a postaven Ing. Janem Hegerem. Následující text, který popisuje krystalizátor, čerpá informace z jeho diplomové práce [114]. Nádoba krystalizátoru se skládá z válcové části a kuželového dna. Výška válcové části je 400 mm a výška kuželového dna je 100 mm. Nádoba se skládá z 25 plechových dílů o tloušťce 3 mm. Celková výška nádoby je 500 mm, vnitřní průměr je 406 mm a vnější průměr nádoby je 457 mm. Celkový objem nádoby, ve kterém může být napuštěna odpadní voda, je 57 l.

Nádoba je zhotovena ze dvou austenitických ocelí 1.4301 a 1.4571. Vnitřní část nádoby je vyrobena z oceli 1.4571, která má dobrou odolnost proti kyselinám a vysokou odolnost proti korozi. Vnější část nádoby je zhotovena z materiálu 1.4301, který je odolný vůči korozi v přirozeném okolním prostředí. Tato ocel je také dobře svařitelná.



*obr. 25 Krystalizátor [vlastní zdroj]*

Další částí zařízení je míchadlo se šikmo skloněnými lopatkami poháněné elektromotorem s frekvenčním měničem (*obr. 26*). Míchadlo se skládá ze dvou svazků, každý se čtyřmi lopatkami. Pohon míchadla je zaručen stejnosměrným elektromotorem o výkonu 0,55 kW a otáčkách  $910 \text{ min}^{-1}$ . Díky frekvenčnímu měniči lze otáčky libovolně měnit v rozmezí 1–30 Hz. Uvnitř nádoby se nachází narážky, které zabraňují vzniku nežádoucímu tangenciálnímu proudění.



*obr. 26 Míchadlo se šikmo skloněnými lopatkami [114]*

Nádoba, míchadlo, rozvodová skříň a další důležité prvky jsou uchyceny na konstrukci, která je tvořena montážními nosíky U profilu o rozměrech 40x38 mm, dalším montážním příslušenstvím a spojovacími materiály. Za účelem jednoduché manipulovatelnosti je celá konstrukce pojízdná. Podrobnější popis celého zařízení i s nákresy se nachází v diplomové práci pana Hegera [114].

Aby bylo možné krystalizátor použít k foto-Fentonově oxidaci, bylo nutné do vnitřku nádoby naistalovat UV svítidla. Za tímto účelem byly navrženy a vyrobeny držáky z oceli 1.4301. Tyto držáky se skládají ze třech dílů plechu o tloušťce 2 mm. Celkem byly na krystalizátor umístěny čtyři držáky na svítidla. Tyto držáky jsou k nádobě připevněny šrouby a mohou být v případě potřeby odebrány. Svítidla byla k držákům uchycena pomocí stahovacích pásek (viz *obr. 27*). Jako zdroj UV záření byly použity čtyři UV-C germicidní svítidla s výkonem 11 W zakoupeny od společnosti Malapa s.r.o. Hlavní požadavek na svítidla byla jejich voděodolnost, jelikož při experimentu budou v přímém kontaktu s odpadní vodou. Tento požadavek splňovala v ČR pouze svítidla od společnosti Malapa, tím pádem byla vybrána tato svítidla.



*obr. 27 UV svítidlo s držákem [vlastní zdroj]*

## 5.4 Volba provozních podmínek

Na základě důkladné rešerše literatury byly určeny faktory s nejvýznamnějším vlivem na foto-Fentonovu oxidaci. Jejich popisu se věnovala kapitola 4.1 *Faktory ovlivňující foto-Fentonovu oxidaci*. Z těchto faktorů byly vybrány tři faktory, které se budou měnit během experimentu a bude se zkoumat jejich vliv na výslednou účinnost procesu. Tento výběr byl proveden na základě znalostí získaných ze studií zabývajících se použitím foto-Fentonovy oxidace k úpravě vinařských odpadních vod. Jsou to následující studie od Ioannou et al. [5, 8], Ioannou a Fatta-Kassinou [7], Anastasiou et al. [6], Mosteo et al. [115], Velegraki a Mantzavinos [93] a de Heredia et al. [96]. Na jejich základě byly také voleny úrovně jednotlivých zkoumaných faktorů. Ostatní faktory byly drženy na konstantní úrovni po všechny běhy experimentu. Tyto úrovně byly zvoleny opět na základě výše zmíněných studií. Mezi zkoumané faktory byla zařazena doba reakce, množství  $\text{Fe}^{2+}$  iontů a hmotnostní poměr  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ . Konstantními faktory byla teplota, pH a intenzita UV záření. Konkrétní hodnoty daných faktorů představuje text níže.

### 5.4.1 Konstantní faktory

Jak již bylo zmíněno výše, mezi faktory, které byly drženy na konstantní hodnotě pro všechny běhy experimentu, patří teplota, pH a intenzita UV záření. Intenzita UV záření byla konstantní, jelikož jsme měli k dispozici pouze jeden druh svítidel. Teplota a pH byly zvoleny konstantní, protože v literatuře panuje všeobecná shoda na optimální hodnotě nebo rozpětí hodnot pro tyto faktory.

Vhodné teplotní rozmezí pro foto-Fentonovu oxidaci se pohybuje mezi 25 až 40 °C. Podle Ioannou a Fatta-Kassinou [7] se při zvýšení teploty z 25 °C na 35 °C zvýší účinnost odstranění CHSK pouze nepatrně v řádu několika procent. Totéž platí i pro zvýšení teploty z 25 °C na 45 °C. Vzhledem k nižším nákladům na ohřev odpadní vody a pouze nepatrnému zvýšení účinnosti pro vyšší teploty byla zvolena teplota odpadní vody 25 °C. Ohřev odpadní vody byl zajištěn průtokem ohřívací vody pláštěm krystalizátoru. K ohřátí ohřívací vody byl využit kotel, který se nachází v laboratoři NETME Centre. Teplota odpadní vody byla měřena pomocí odporového teploměru připojeného ve spodní části nádoby. Sběr dat z měření odporovým teploměrem probíhal prostřednictvím karty Delphin Expert Key 200L.

Uvádí se, že optimální pH se pro foto-Fentonovu oxidaci pohybuje kolem hodnoty 3. S touto hodnotou pracuje také většina studií zabývajících se touto technologií. Tudíž pro experiment byla zvolena optimální hodnota pH = 3. Jelikož pH odpadní vody se pohybovalo kolem hodnoty 4. Bylo nutné pH snižovat přidáním kyseliny sírové. Hodnota pH byla měřena ponornou pH sondou.

Intenzita UV záření byla dána výkonem UV-C svítidel. Tudíž ji nebylo možné během experimentu měnit. Pro experiment byly použity čtyři svítidla, každé o výkonu 11 W od společnosti Malapa s.r.o.

### 5.4.2 Zkoumané faktory

Každý faktor byl zkoumán na třech úrovních, na tzv. horní, dolní a střední úrovni. Střední úroveň slouží k odhalení nelinearity v odezvě a odpovídá průměru horní a dolní úrovně. Pro zjednodušení se úrovně označují normovanými hodnotami, 1 pro horní úroveň, -1 pro dolní úroveň a 0 pro střední úroveň. Proměnné s normovanými hodnotami se poté nazývají kódované proměnné. Převod z původních hodnot na normované hodnoty lze provést dle vztahu (5.1) [114].

$$x_j = \frac{z_j - \frac{(z_{j,max} + z_{j,min})}{2}}{\frac{(z_{j,max} - z_{j,min})}{2}} \quad (5.1)$$

Kde

$x_j$	je kódovaná proměnná
$z_j$	je proměnná v původních hodnotách
$z_{j,max}$	je horní úroveň proměnné $z_j$
$z_{j,min}$	je dolní úroveň proměnné $z_j$

Jak již bylo zmíněno výše, mezi zkoumané faktory byly zařazeny doba reakce, množství  $Fe^{2+}$  iontů a hmotnostní poměr  $H_2O_2/Fe^{2+}$ . Tyto faktory byly vybrány, protože v literatuře nepanuje obecná shoda na jejich optimálních hodnotách a zároveň mají podstatný vliv na výslednou účinnost reakce. Dalším důvodem byla snadná možnost změny daných faktorů. Což třeba neplatí u intenzity UV záření, kde byla možnost použít pouze jeden druh svítidel.

Doba reakce byla volena s ohledem na danou literaturu a časovou náročnost experimentu. V literatuře se doba foto-Fentonovy oxidace s umělým zdrojem UV záření pohybuje mezi 1 až 6 h. Pro experiment byla zvolena dolní úroveň 1 h a horní úroveň 4 h. Z toho plyne, že střední úrovní odpovídají 2,5 h.

Optimální množství  $Fe^{2+}$  iontů použitých při úpravě vlnářských odpadních vod se v literatuře pohybuje v rozmezí od 3 mg/l po 250 mg/l, přičemž více studií se pohybuje blíže k nižší hranici intervalu. Z tohoto důvodu byla zvolena dolní úroveň 5 mg/l a horní úroveň 35 mg/l, čemuž odpovídá střední úroveň 20 mg/l. Jelikož jako zdroj  $Fe^{2+}$  iontů byla použita zelená skalice, bylo nutné přepočítat množství  $Fe^{2+}$  iontů na potřebné množství zelené skalice podle vztahu (5.2).

$$m_{skalice} = c_{Fe} \cdot V_{ov} \cdot \frac{M_{skalice}}{M_{Fe}} \quad (5.2)$$

Kde

$m_{skalice}$	je hmotnost zelené skalice [mg]
$c_{Fe}$	je koncentrace $Fe^{2+}$ iontů [mg/l]
$V_{ov}$	je objem čištěné odpadní vody [l]
$M_{skalice}$	je molární hmotnost zelené skalice [g/mol]
$M_{Fe}$	je molární hmotnost $Fe^{2+}$ iontů [g/mol]

Ideální hmotnostní poměr  $H_2O_2/Fe^{2+}$  pro Fentonovu oxidaci se obecně udává, že se nachází mezi 5 až 10. Jelikož princip Fentonovy oxidace je téměř shodný s principem foto-Fentonovy oxidace, dalo by se předpokládat, že ideální poměr  $H_2O_2/Fe^{2+}$  bude obdobný. Ovšem ze studií pro vlnářskou odpadní vodu plyne, že optimální poměr  $H_2O_2/Fe^{2+}$  se v daných studiích výrazně liší a pohybuje se v rozmezí od 15 do 100. Na základě těchto informací byla zvolena dolní úroveň na hodnotě 10 a horní úroveň na hodnotě 90. Střední úrovní odpovídá hodnota 50. Jednotlivé úrovně pro všechny faktory jsou přehledně shrnuty v *tab. 4*.



tab. 4 Zvolené úrovně zkoumaných faktorů

	<b>Dolní úroveň</b>	<b>Střední úroveň</b>	<b>Horní úroveň</b>
	<b>(-1)</b>	<b>(0)</b>	<b>(1)</b>
<b>Doba reakce [h]</b>	1	2,5	4
<b>Množství Fe<sup>2+</sup> iontů [mg/l]</b>	5	20	35
<b>Poměr H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> [-]</b>	10	50	90

Na základě poměru H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> a množství Fe<sup>2+</sup> iontů bylo nutné dopočítat použité množství peroxidu vodíku pro daný běh experimentu. Toto množství bylo počítáno dle vztahu (5.3).

$$V_{H_2O_2} = c_{Fe} \cdot p \cdot \frac{V_{ov}}{\rho_{H_2O_2}} \cdot 10^{-3} \quad (5.3)$$

Kde

$V_{H_2O_2}$	je objem peroxidu vodíku [ml]
$c_{Fe}$	je koncentrace Fe <sup>2+</sup> iontů [mg/l]
$V_{ov}$	je objem čištěné odpadní vody [l]
$p$	je hmotnostní poměr H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> [-]
$\rho_{H_2O_2}$	je hustota 30% peroxidu vodíku [g/cm <sup>3</sup> ]

tab. 5 shrnuje konstantní provozní podmínky pro všechny běhy experimentu a uvádí pomocné veličiny, které jsou využívány při výpočtu zkoumaných faktorů.

tab. 5 Provozní podmínky a pomocné veličiny

	<b>Značka</b>	<b>Hodnota</b>	<b>Jednotka</b>
<b>Teplota</b>	T	25	°C
<b>pH</b>	pH	3	–
<b>Výkon UV svítidel</b>	P <sub>s</sub>	11	W
<b>Objem čištěné odpadní vody</b>	V <sub>ov</sub>	25	l
<b>Molární hmotnost FeSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O</b>	M <sub>skalice</sub>	277,92 <sup>18</sup>	g/mol
<b>Molární hmotnost Fe</b>	M <sub>Fe</sub>	55,85 <sup>19</sup>	g/mol
<b>Hustota 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	$\rho_{H_2O_2}$	1,11 <sup>20</sup>	g/cm <sup>3</sup>

<sup>18</sup> Zdroj [116]

<sup>19</sup> Zdroj [116]

<sup>20</sup> Zdroj [117]

## 5.5 Volba typu plánovaného experimentu

Sledovanými odezvami experimentu byly hlavní ukazatele kvality vody, které jsou sledovány při vypouštění odpadních vod do kanalizační sítě. Pokud chce vinařství vypouštět odpadní vody do kanalizační sítě, musí dodržovat emisní limity dané kanalizačním řádem. Mezi tyto ukazatele patří  $CHSK_{Cr}$ ,  $BSK_5$ ,  $N_{celk}$ ,  $P_{celk}$ ,  $NL_{105}$ ,  $RL_{105}$ , přičemž hlavním sledovaným ukazatelem byla hodnota  $CHSK_{Cr}$ . Ukazatele kvality odpadní vody byly určovány hydrochemickou laboratoří GEOTest, kam byly vzorky po skončení všech běhů experimentu poslány.

Na základě rešerše literatury bylo předpokládáno nelineární chování odezev experimentu (hlavně  $CHSK_{Cr}$ ). Z tohoto důvodu byl typ plánovaného experimentu volen z metod odezvočných ploch, které jsou vhodné právě pro nelineární odezvy. Konkrétně byl vybrán Box-Behnkenův návrh. Ten dostal přednost před centrálně kompozitním návrhem, poněvadž pro stejný počet faktorů je potřeba u Box-Behnkenova návrhu méně běhů. Menší počet běhů snižuje časovou a finanční náročnost experimentu, přičemž tato hlediska byla zásadní pro provedení experimentu. Byl použit návrh se třemi faktory na třech úrovních. V centrálním bodě byly provedeny tři běhy. Celkově bylo provedeno 15 běhů (viz *tab. 6*).

*tab. 6 Box-Behnkenův návrh se třemi faktory a kódovanými proměnnými*

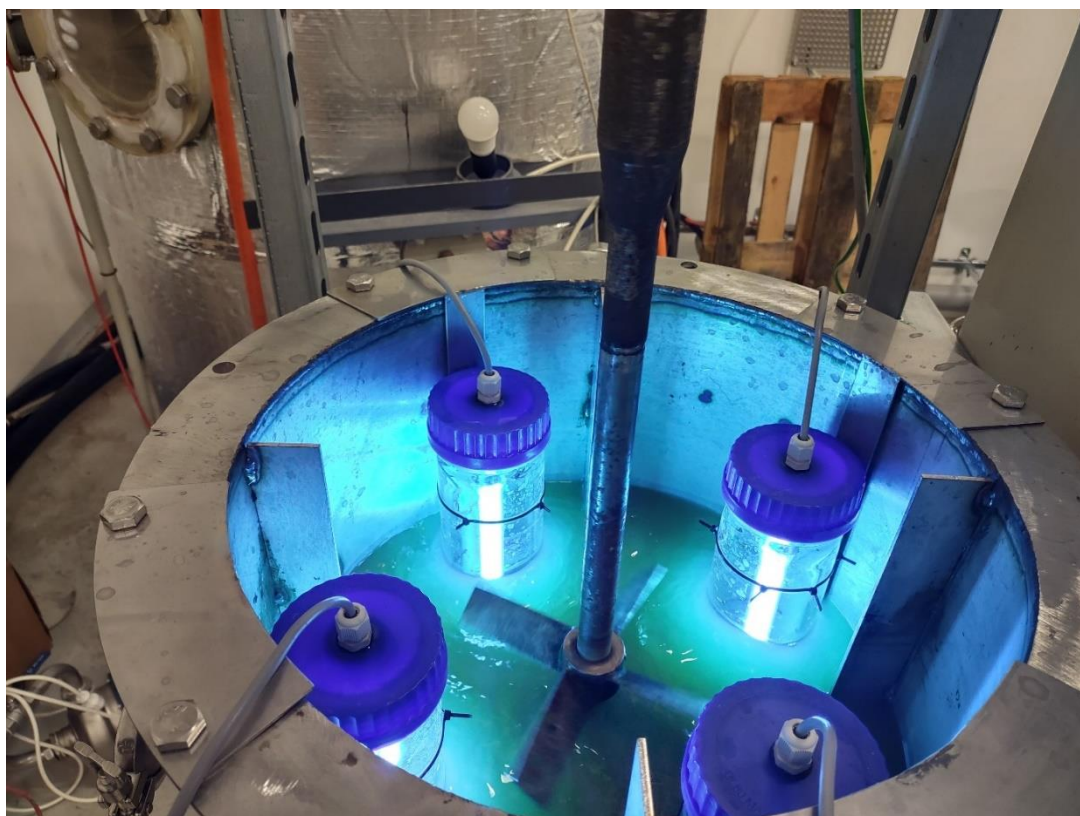
Číslo běhu	Doba reakce	Množství $Fe^{2+}$ iontů	Poměr $H_2O_2/Fe^{2+}$
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

## 5.6 Průběh experimentu

Nejprve bylo do krystalizátoru načerpáno 25 l vinařské odpadní vody, jejíž parametry jsou uvedeny v *tab. 3*. Následně byla do meziprostoru nádoby napuštěna ohřívací voda o teplotě 35 °C. Tato voda byla ohřívána kotlem, přičemž čerpadlem byla hnána do meziprostoru nádoby a zpátky do kotle, kde se zchlazená voda znovu ohřívala. Pro lepší přenos tepla bylo zapnuto míchadlo na rychlost otáčení 240 ot/min. Tento děj pokračoval, dokud teplota odpadní vody

v nádobě nedosahovala požadovaných 25 °C. Jakmile bylo této teploty dosaženo byl kotel s čerpadlem vypnut. Měření teploty bylo zajištěno odporovým teploměrem zabudovaným přímo v nádobě krystalizátoru.

Mezitím, než se vinařská odpadní voda ohřála na požadovaných 25 °C, bylo naváženo potřebné množství zelené skalice na elektronické váze a odměřeno dané množství peroxidu vodíku pomocí odměrného válce. Následně za stálého míchání byla nejprve přidána do nádoby zelená skalice a poté peroxid vodíku. Hned poté bylo změřeno pH odpadní vody ponornou pH sondou. Jelikož pH odpadní vody se většinou pohybovalo kolem hodnoty 4, bylo nutné upravit pH přidáním malého množství kyseliny sírové. Kyselina sírová byla do nádoby opatrně přidávána po malých dávkách, dokud nebylo dosaženo hodnoty pH = 3. Následně byla zapnuta UV svítidla. Tímto krokem byl stanoven čas počátku daného běhu, od kterého se začala měřit doba reakce.



*obr. 28 Míchaná nádoba s odpadní vodou a UV svítidly [vlastní zdroj]*

Během reakce byla kontrolována a případně regulována teplota v nádobě a při 4hodinových pokusech byla v půlce pokusu kontrolována i hodnota pH. Nádoba byla po celou dobu reakce promíchávána míchadlem s rychlostí otáčení 240 ot/min (*obr. 28*). Na konci reakce byla vypnuta světla a míchadlo a zároveň byl odebrán vzorek odpadní vody. Vzorky byly odebírány do 200ml vzorkovnic a byly skladovány v chladicím zařízení při 4 °C, stejně jako neupravená odpadní voda. Po odebrání vzorku byla odpadní voda odčerpána a nádoba byla vypláchnuta čistou vodou.

Celý experiment se skládal dohromady z 15 běhů (*viz tab. 6*). Pořadí běhů bylo určováno dle časových možností experimentátora a celý experiment byl proveden během 14 dní. Po skončení všech pokusů byly vzorky odeslány do laboratoře GEOtest na analýzu.

Po prvním pokusu přestala svítit zářivka v jednom ze čtyř UV svítidel. Poněvadž nebyla k dispozici náhradní zářivka, byl zbytek pokusů proveden jen se třemi svítidly. Efekt jednotlivých zkoumaných faktorů by neměl být ovlivněn, protože dané svítidlo již při prvním pokusu svítilo na pohled s menší intenzitou než ostatní svítidla, a navíc byla nádoba neustále promíchávána, čímž by mělo být zajištěno rovnoměrné osvětlení celého objemu. Avšak celková účinnost foto-Fentonovy oxidace mohla být tímto ovlivněna (viz kapitola 5.7 *Výsledky a diskuse*).

## 5.7 Výsledky a diskuse

V této podkapitole budou představeny výsledky experimentu, jejich analýza a následná diskuse těchto výsledků. Analýza výsledků byla prováděna v programu Statistica od společnosti TIBCO Software Inc. Z tohoto programu pochází i většina grafů a obrázků v této podkapitole.

Jak již bylo zmíněno dříve, vyhodnocení vzorků bylo provedeno hydrochemickou laboratoří GEOTest. Výsledky pro jednotlivé běhy jsou přehledně shrnuty v *tab. 7*. Původní vzorek, který nebyl upravován, je v tabulce označený číslem běhu 0. Pořadí běhů v tabulce není seřazeno chronologicky, tak jak byly jednotlivé pokusy prováděny, ale podle seřazení daného programem Statistica.

*tab. 7 Výsledky experimentu*

Číslo běhu	Doba reakce	Množství Fe <sup>2+</sup> iontů	Poměr H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	CHSK <sub>Cr</sub>	BSK <sub>5</sub>	NL <sub>105</sub>	RL <sub>105</sub>	N <sub>celk</sub>	P <sub>celk</sub>
				[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
0	–	–	–	15400	9600	522	4000	47,5	16,3
1	-1	-1	0	14600	10000	208	5200	27,9	12
2	1	-1	0	14600	9700	496	4450	46,9	16,6
3	-1	1	0	14500	9700	296	5180	27,3	11,6
4	1	1	0	14300	9500	600	4460	58,9	16,5
5	-1	0	-1	14700	8900	244	5050	26,9	11,9
6	1	0	-1	14300	8500	500	4400	51,9	17
7	-1	0	1	14500	8300	280	5050	26,3	11,6
8	1	0	1	13800	9500	256	5300	27,5	11,5
9	0	-1	-1	14900	9600	512	4500	47,1	17
10	0	1	-1	15000	9700	504	4450	50,3	16,1
11	0	-1	1	14200	9300	372	4360	46,9	15,8
12	0	1	1	14400	9700	548	4230	45,1	16,4
13	0	0	0	13500	9200	260	5320	27,3	11,5
14	0	0	0	13700	9300	296	4980	27,7	11,7
15	0	0	0	13800	9700	360	5150	30,7	12,2

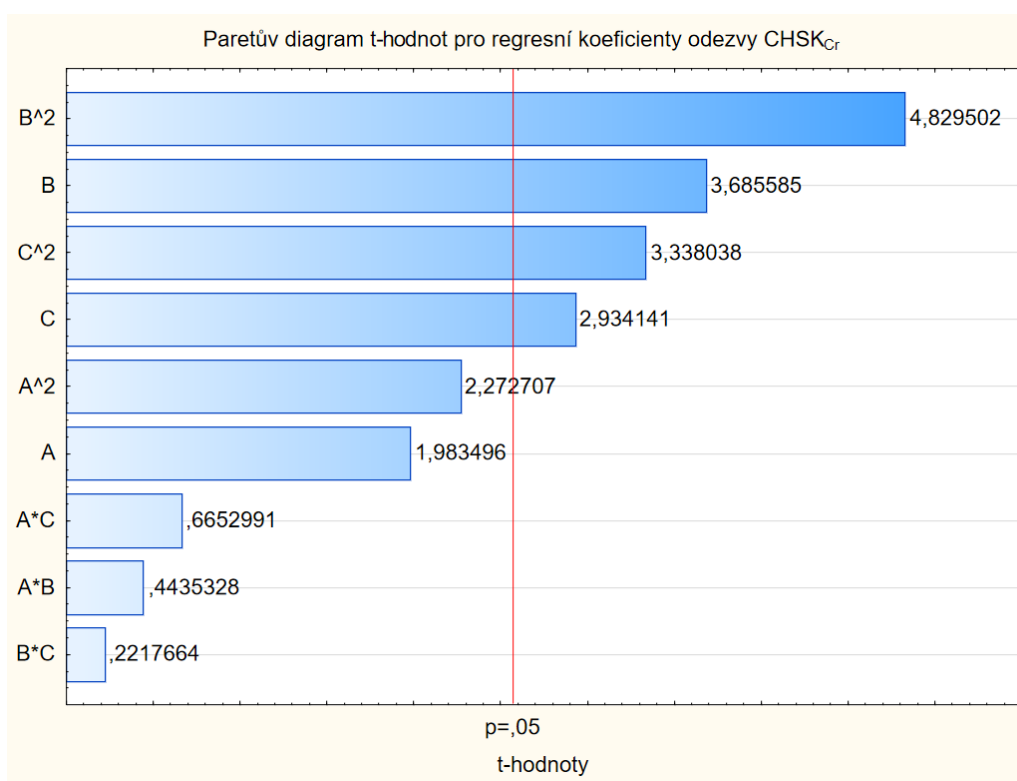
Pro lepší přehlednost budou dále v textu označovány zkoumané faktory písmeny A, B a C. Kde:

- Faktor A = doba reakce
- Faktor B = množství  $\text{Fe}^{2+}$  iontů
- Faktor C = poměr  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

K určení závislosti  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  na zkoumaných faktorech byl použit kvadratický regresní model s interakcemi prvního řádu<sup>21</sup>. Původní model se všemi faktory a interakcemi uvádí rovnice (5.4). Korigovaný koeficient determinace (rov. (5.5)) vysvětluje 74,4 % variability modelu, což je poměrně uspokojivé.

$$\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 16401,1 - 593,98 \cdot A + 118,52 \cdot A^2 - 98,1 \cdot B + 2,52 \cdot B^2 - 28,44 \cdot C + 0,24 \cdot C^2 - 2,22 \cdot AB - 1,25 \cdot AC + 0,04 \cdot BC \quad (5.4)$$

$$R_{\text{adj}}^2 = 0,744 \quad (5.5)$$



obr. 29 Paretův diagram pro původní model  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$

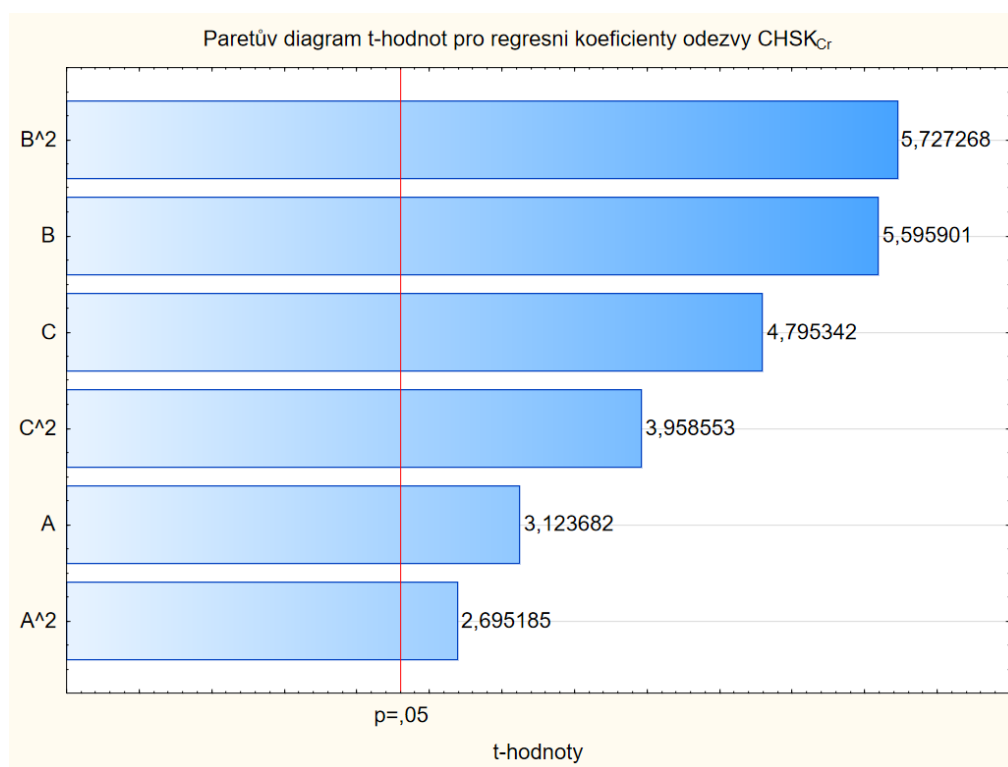
Z Paretova diagramu pro původní model (obr. 29) je patrné, že některé regresní parametry nemají významný vliv na hodnotu  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ . Proto byla provedena redukce modelu. Hladina významnosti byla zvolena  $\alpha = 0,05$ . Postupně byly odebrány regresní parametry s nejvyššími P-hodnotami, dokud nezbyly pouze regresní parametry s P-hodnotami menšími než 0,05. Postupná redukce modelu je zobrazena v Příloze A.

<sup>21</sup> Interakce prvního řádu je vzájemný vliv dvou faktorů, který nastává pouze při jejich současném působení a projevuje se navíc nad samostatné působení jednotlivých faktorů [118].

Zvolený konečný model neobsahuje žádné interakce, přičemž byly zachovány všechny lineární a kvadratické členy všech faktorů (viz rov. (5.6)). Jak je patrné z Paretova diagramu pro konečný model (obr. 30), všechny regresní parametry jsou za červenou čarou označující hladinu významnosti  $\alpha = 0,05$ . Tudiž všechny parametry mají statisticky významný vliv na odezvu modelu ( $CHSK_{Cr}$ ). Z Paretova diagramu lze vyčíst, že největší vliv na hodnotu  $CHSK_{Cr}$  má množství  $Fe^{2+}$  iontů (faktor B), poté poměr  $H_2O_2/Fe^{2+}$  (faktor C) a nejmenší vliv má doba reakce (faktor A). Vhodnost vybraného modelu podporuje hodnota korigovaného koeficientu determinace (rov. (5.7)), která se oproti původnímu modelu zvýšila na 81,8 %.

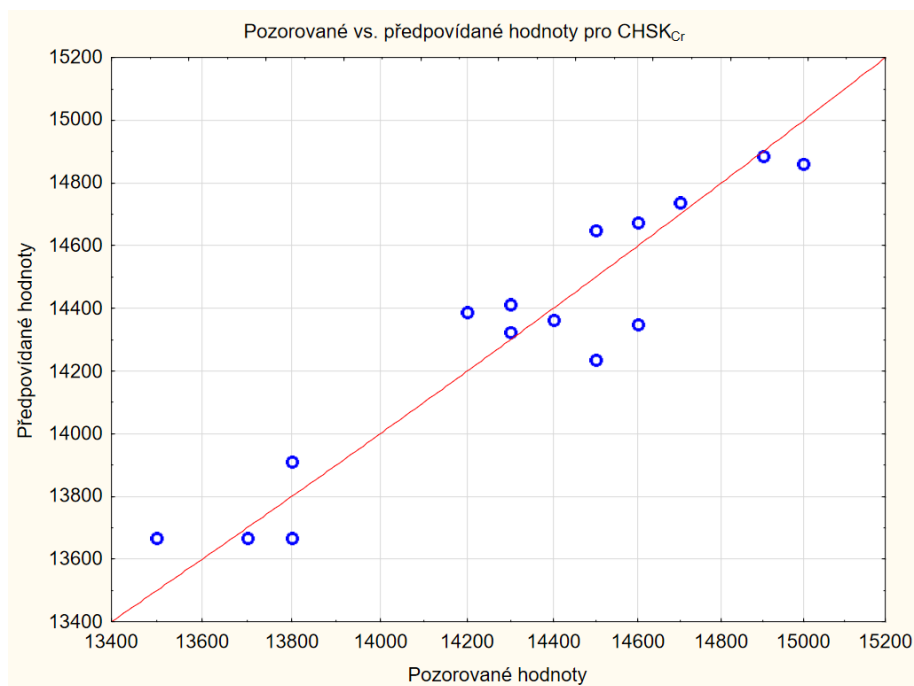
$$CHSK_{Cr} = 16626,79 - 700,93 \cdot A + 118,52 \cdot A^2 - 101,57 \cdot B + 2,52 \cdot B^2 - 30,73 \cdot C + 0,24 \cdot C^2 \quad (5.6)$$

$$R_{adj}^2 = 0,818 \quad (5.7)$$

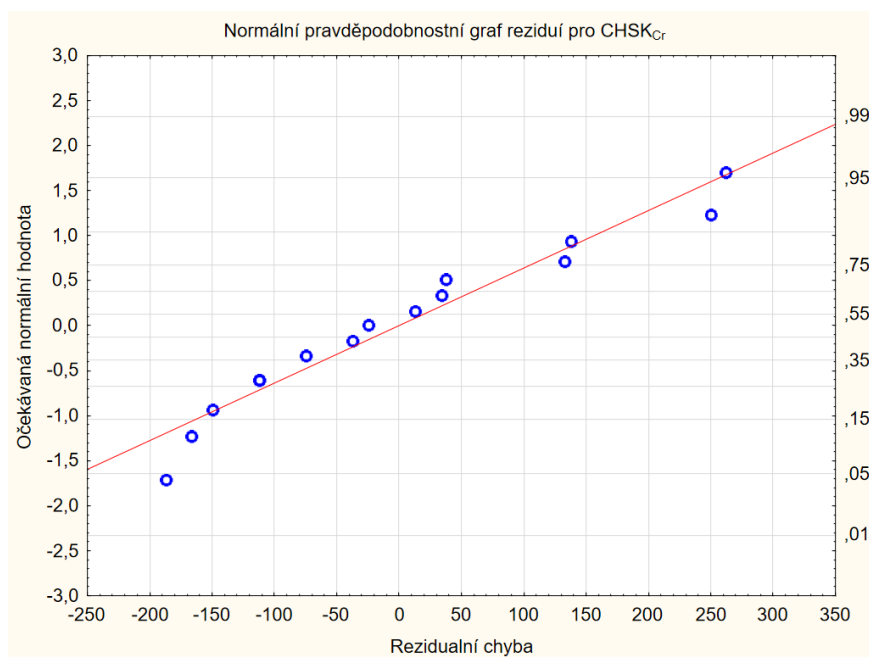


obr. 30 Paretoův diagram pro konečný model  $CHSK_{Cr}$

Vhodnost vybraného modelu lze zkontrolovat také na grafu pozorovaných a předpovídaných hodnot (obr. 31). Lze vidět, že hodnoty se v grafu pohybují kolem červené úhlopříčky a žádná hodnota od ní není výrazně vzdálená. To nám naznačuje, že model přibližně odpovídá naměřeným hodnotám. Také je vidět, že hodnoty jsou podél úhlopříčky rozmístěny náhodně, což nám naznačuje, že naměřená data nejsou významně ovlivněna systematickými chybami. Předpoklad normality naměřených dat byl kontrolován normálním pravděpodobnostním grafem reziduí (obr. 32). Hodnoty v něm mají přibližně lineární charakter (trochu více se odlišuje jen první hodnota v grafu), tím pádem můžeme považovat předpoklad normálního rozdělení dat za splněný.

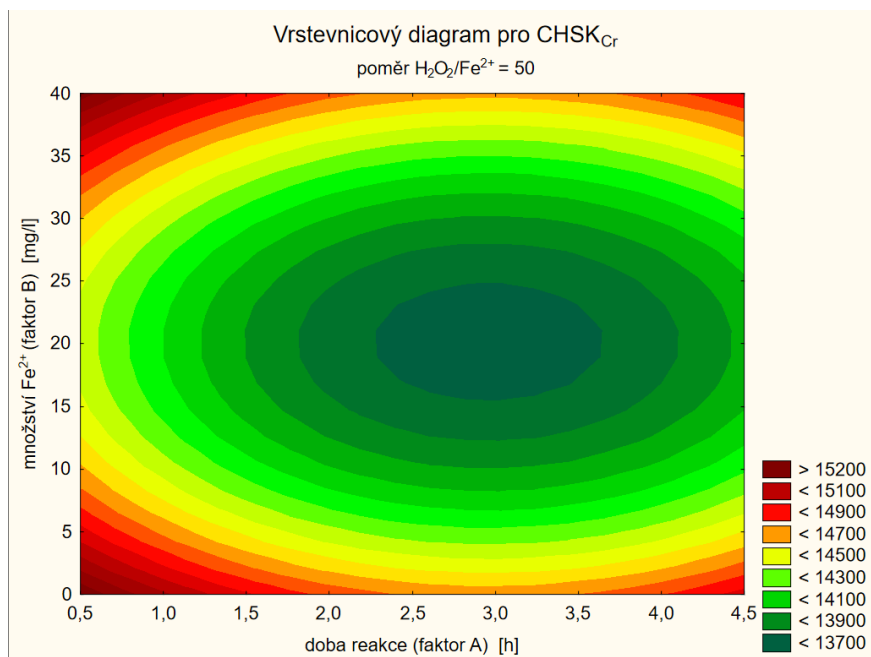


obr. 31 Graf pozorovaných a předpovídaných hodnot pro CHSK<sub>Cr</sub>



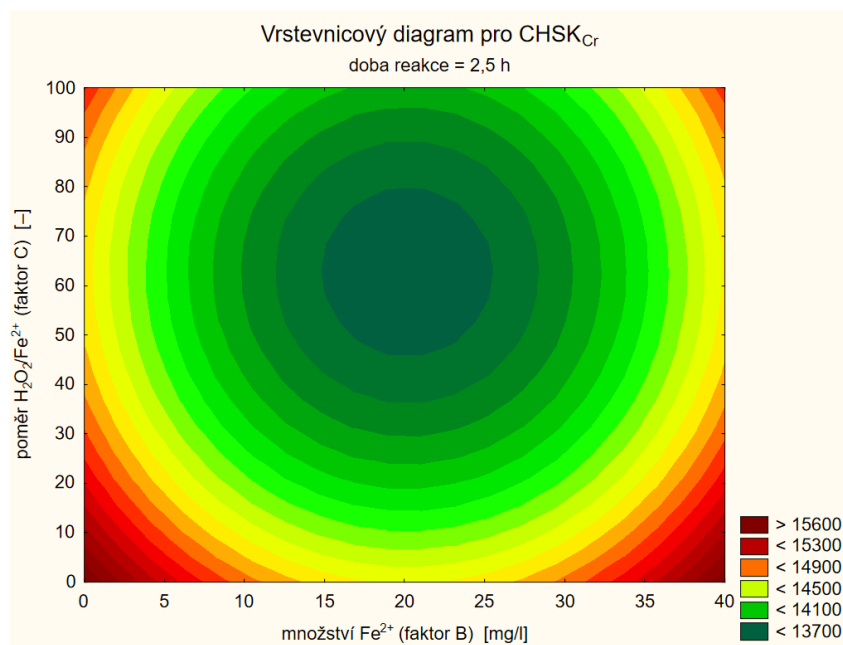
obr. 32 Normální pravděpodobnostní graf reziduí pro CHSK<sub>Cr</sub>

Graficky lze znázornit odezvou plochu pomocí vrstevnicových diagramů. Na obr. 33 je zobrazena závislost odezvy plochy na době reakce a množství Fe<sup>2+</sup> iontů, přičemž poměr H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> je držen konstantní na střední úrovni. Je patrné, že nejnižšího CHSK<sub>Cr</sub> je dosaženo, pokud se množství Fe<sup>2+</sup> iontů pohybuje kolem 20 mg/l a doba reakce mezi 2,5 až 3,5 h.



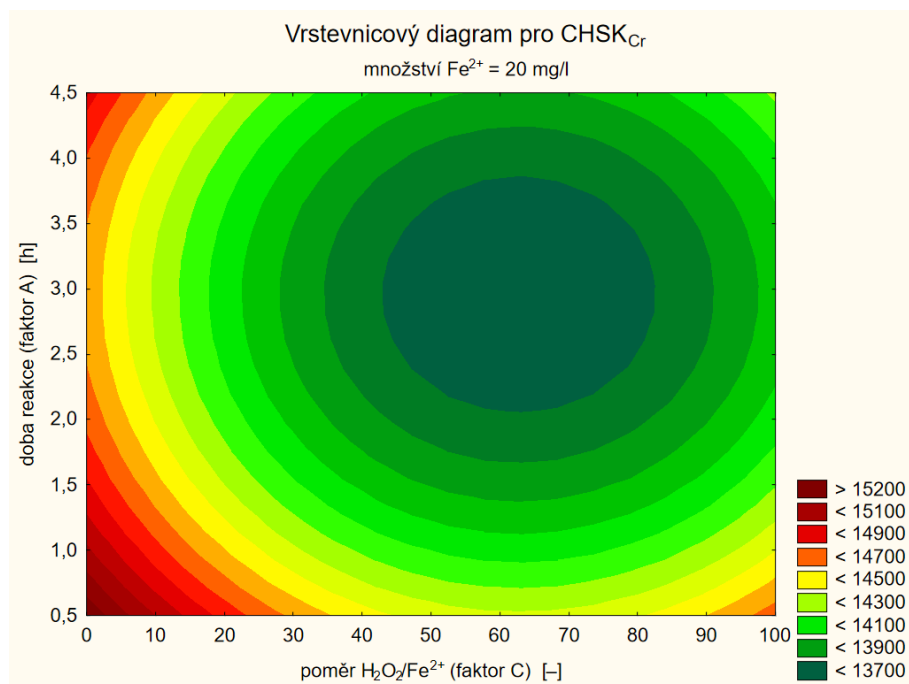
obr. 33 Vrstevnicový diagram pro faktory A a B

obr. 34 zobrazuje závislost odezvové plochy na poměru  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  a množství  $\text{Fe}^{2+}$  iontů, doba reakce je držena na střední úrovni. Optimální hodnoty poměru  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  se nacházejí mezi hodnotou 50 až 80. obr. 34 také potvrzuje, že ideální množství  $\text{Fe}^{2+}$  iontů je mezi 15 až 25 mg/l. Pro úplnost je na obr. 35 vykreslena závislost odezvové plochy na poměru  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  a době reakce, přičemž množství  $\text{Fe}^{2+}$  iontů je na střední úrovni. Tato závislost potvrzuje předešlé závěry. Faktory, které nebyly zahrnuty v daném vrstevnicovém diagramu, byly drženy na střední úrovni, protože na těchto úrovních dosahovalo  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  nejnižších hodnot.



obr. 34 Vrstevnicový diagram pro faktory B a C





*obr. 35 Vrstevnicový diagram pro faktory A a C*

Výsledky experimentu potvrzují předpoklady získané z rešerše literatury (viz kapitola 4.1 Faktory ovlivňující foto-Fentonovu oxidaci), které se týkají vlivu jednotlivých faktorů. Se zvyšujícím se množstvím  $\text{Fe}^{2+}$  iontů, dochází ke snižování výsledného  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ , až do určité hodnoty (v našem případě zhruba 25 mg/l). Za touto hodnotou již nedochází ke snižování výsledného  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ , nýbrž k postupnému zvyšování, a tím i ke snižování účinnosti procesu. Tento jev je v souladu s odbornou literaturou a byl očekáván. Obdobná závislost je pozorována i u poměru  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ . Účinnost procesu se postupně zvyšuje se zvyšujícím se poměrem, ale jakmile je poměr  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  vyšší než 80, dochází k poklesu účinnosti, pravděpodobně v důsledku nadměrného množství  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Optimální doba reakce je mezi 2,5 až 3,5 h, což podporuje předpoklad, že pro delší dobu reakce by mělo být dosaženo většího snížení  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ . Avšak nad 3,5 h dochází k mírnému poklesu účinnosti reakce, což neodpovídá poznatkům získaných z odborné literatury. Bohužel, se pro tento jev nenašlo uspokojivé vysvětlení.

Pomocí modulu řešitel v Excelu bylo nalezeno optimální nastavení faktorů tak, aby hodnota výsledného  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  byla co nejnižší. Pro tyto optimální podmínky byla určena dosažitelná účinnost procesu, která je 11,8 %. Hodnoty pro ideální nastavení faktorů spolu s účinností jsou shrnuty v tab. 8.

*tab. 8 Optimální nastavení faktorů*

	Hodnota	Jednotka
<b>Doba reakce</b>	3	h
<b>Množství <math>\text{Fe}^{2+}</math> iontů</b>	20,2	mg/l
<b>Poměr <math>\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}</math></b>	64	–
<b>Výsledné <math>\text{CHSK}_{\text{Cr}}</math></b>	13 583	mg/l
<b>Účinnost</b>	11,8	%

Pro další měřené ukazatele kvality odpadní vody byla provedena obdobná analýza jako u  $CHSK_{Cr}$ . Tato analýza již nebude podrobně popsána z důvodu lepší přehlednosti práce. Pro jednotlivé ukazatele jsou regresní funkce a korigované koeficienty determinace shrnuty v *tab. 9*. Jak lze vidět na korigovaném koeficientu determinace, tak regresní model pro  $BSK_5$  a  $RL_{105}$  již příliš nevystihuje naměřené hodnoty a pravděpodobně nebude tak přesný. Na druhou stranu pro parametry  $N_{celk}$  a  $P_{celk}$  odpovídá regresní model naměřeným datům velmi obstojně.

*tab. 9 Regresní koeficienty pro další ukazatele kvality OV*

	konstanta	A	A <sup>2</sup>	B	B <sup>2</sup>	C	C <sup>2</sup>	A*B	A*C	B*C	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>
<b>BSK<sub>5</sub></b>	9922,1	191,67	-100	-97,78	2,44	7,08	-0,23	–	6,67	–	0,647
<b>NL<sub>105</sub></b>	346,6	127	–	-24,3	0,59	-2,82	0,03	–	-1,17	0,08	0,771
<b>RL<sub>105</sub></b>	4706,8	-343,33	–	79,37	-2,02	12,81	-0,21	–	3,75	–	0,642
<b>N<sub>celk</sub></b>	41,47	8,56	–	-2,56	0,06	-0,22	0,004	0,14	-0,1	–	0,841
<b>P<sub>celk</sub></b>	14,76	2,29	–	-0,52	-0,01	-0,07	0,001	–	-0,02	–	0,852

Dále se v textu budeme zabývat diskusí účinnosti odstranění  $CHSK_{Cr}$ , možným nedostatkům provedeného experimentu a případnému budoucímu výzkumu. Dosažená účinnost odstranění  $CHSK_{Cr}$  foto-Fentonovy reakce je výrazně nižší, než bylo očekáváno, jelikož v odborných publikacích, které se věnovaly použití foto-Fentonovy oxidace k úpravě VOV, bylo dosahováno účinnosti mezi 50 až 80 %. Tato nízká účinnost by mohla být způsobena několika příčinami.

První příčinou by mohla být nedostatečná intenzita UV záření. Při provedeném experimentu byla použita UV-C svítidla o výkonu 11 W, zatímco při experimentech jiných autorů byla použita svítidla o výkonu 150 až 1000 W. Při nedostatku světla (fotonů) může dojít k tomu, že místo foto-Fentonovy reakce probíhá pouze Fentonova reakce, která má nižší účinnost. Výše zmíněnou domněnku potvrzuje i studie Ioannou et al. [8], kde při použití Fentonovy reakce (bez světelného záření) bylo dosaženo účinnosti odstranění  $CHSK$  pouze 20 %, zatímco při použití svítidel o výkonu 150 W se účinnost zvýšila na 29 % a se svítidly o výkonu 1000 W bylo dosaženo účinnosti dokonce 55 %.

Další příčinou by mohl být testovaný objem odpadní vody. Většina experimentů byla dosud prováděna s objemem odpadní vody do 1 l, zatímco pro experiment v této práci byl použit objem 25 l. Tudíž aby bylo dosaženo stejného prozáření většího objemu (množství fotonů na jednotku objemu), je logicky potřeba vyšší intenzita záření (vyšší výkon svítidel). Jak již bylo uvedeno výše, při provedeném experimentu byl použit dokonce menší výkon svítidel než ten, který byl použit v jiných studiích. Tím pádem kombinace těchto dvou faktorů mohla hrát významnou roli a přispěla k tomu, že při provedeném experimentu probíhala spíše obyčejná Fentonova reakce.

Dalším důvodem by mohlo být obtížné porovnání účinností mezi jednotlivými studiemi. Jelikož každá studie je prováděna pro vinařskou odpadní vodu s jiným složením, které se může výrazně lišit. Navíc ani pokud je  $CHSK_{Cr}$  vinařské odpadní vody podobné, nemusí to zaručovat, že znečišťující látky jsou stejné pro danou VOV. Z toho plyne, že technologie, která funguje pro odpadní vodu z jednoho vinařství, nemusí mít stejnou účinnost pro odpadní vodu z druhého vinařství.

Ve většině odborných studií při zkoumání foto-Fentonovy oxidace byla nejprve VOV upravena jinou technologií (biologickou metodou, fyzikálně-chemickou metodou) a až poté byla použita foto-Fentonova oxidace. Tím pádem odpadní voda na začátku foto-Fentonovy reakce měla hodnotu  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  do 2 000 mg/l, zatímco odpadní voda testovaná v této práci měla  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  přes 15 000 mg/l. Touto předúpravou dojde také ke snížení hodnot dalších parametrů (např.  $\text{NL}_{105}$  nebo zákalu), které mohou ovlivnit propustnost světla odpadní vodou, a tím ovlivnit i účinnost foto-Fentonovy reakce. Z výše zmíněného by se dalo vyvozovat, že foto-Fentonova oxidace je méně účinná, pokud je použita na VOV s vysokou mírou znečištění. Avšak Ioannou et al. [5] použili foto-Fentonovu oxidaci k úpravě retentátu vzniklého ze zpracování VOV reverzní osmózou, který měl hodnotu  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  přes 10 000 mg/l. Účinnost po 4 h reakce dosáhla 41 %, přičemž po přidání dalších dávek  $\text{H}_2\text{O}_2$  a prodloužení reakce na 20 h bylo dosaženo účinnosti až 75 %. Tento experiment dokazuje, že je foto-Fentonova oxidace schopna účinně odstraňovat  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  i při vyšších hodnotách znečištění odpadní vody. Je ovšem nutné zmínit, že při tomto experimentu bylo použito osvětlení s výkonem 1 000 W, což by mohlo naznačovat, že primární příčinou nízké účinnosti provedeného experimentu v této práci byla nízká intenzita osvětlení.

Ačkoliv výsledky experimentu nepotvrdily, zda by mohla být foto-Fentonova oxidace využita k úpravě vinařské odpadní vody, je vhodné v budoucnu provést další experimenty, při kterých by byly napraveny nedostatky zmíněné výše. Hlavním nedostatkem byla nízká intenzita UV záření. Vzhledem k tomu, že ve všech studiích, které se zabývaly použitím foto-Fentonovy oxidace k úpravě VOV, bylo použito osvětlení s řádově vyšším výkonem, mohlo by dojít k výraznému zlepšení účinnosti. Abychom mohli zvýšit intenzitu UV záření bude pravděpodobně nutné upravit zařízení na foto-Fentonovu oxidaci, jelikož nebyla nalezena na trhu světla s dostatečným výkonem, která by byla zároveň vodotěsná. Jedna možnost je provedení nádoby z průhledného materiálu (plexisklo, borokřemičité sklo atd.) tak, aby mohly být světelné zdroje umístěny zvenčí a nebyly tak v přímém kontaktu s vodou. Druhá možnost, jak zabránit přímému kontaktu s vodou, je pořízení nějakého ochranného skla, do kterého by se světla umístila. Se zvýšením účinnosti by mohlo také pomoci odstranění části nerozpuštěných látek před samotnou foto-Fentonovou oxidací. Toto opatření by mohlo zlepšit propustnost světla odpadní vodou, a tím i účinnost procesu. K tomu je vhodné použít fyzikálně-chemické metody jako je čiření nebo filtrace.

Účinnost by mohla být zvýšena také postupným přidáváním  $\text{H}_2\text{O}_2$  během reakce, viz studie [5] zmíněná výše, kde při postupném přidávání  $\text{H}_2\text{O}_2$  se zvýšila účinnost ze 41 % na 75 %. Další dávka  $\text{H}_2\text{O}_2$  by se přidávala, jakmile by bylo téměř všechno množství původního  $\text{H}_2\text{O}_2$  spotřebováno. Tím by se znovu nastartovala reakce a mohlo by dojít k mineralizaci dalšího množství znečišťujících látek. Při této úpravě bychom museli během experimentu měřit množství přítomného  $\text{H}_2\text{O}_2$ , k tomu lze využít třeba testovací proužky na peroxid vodíku. Pravděpodobně by musela být také prodloužena doba reakce, aby byl dostatek času na zreagování přidaného  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Na druhou stranu, experiment přinesl uspokojivé výsledky ohledně nastavení zkoumaných faktorů vzhledem k výslednému  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ . Byl potvrzen předpoklad kvadratické závislosti  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  pro množství  $\text{Fe}^{2+}$  iontů a poměr  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ . Optimální hladiny těchto faktorů by mohly posloužit jako odrazový můstek pro budoucí experimenty, jelikož v odborné literatuře nepanuje všeobecná shoda na těchto hodnotách. Tudíž znalost optimálního nastavení faktorů nebo rozmezí, ve kterém se nachází toto optimum, je výhodou pro budoucí experimenty.

V případě, že by budoucí výzkum potvrdil účinnosti udávané v odborné literatuře, mohla by hrát foto-Fentonova oxidace klíčovou roli při zpracování odpadních vod z vinařství.

A to především díky nízké energetické náročnosti, nízké ceně potřebných chemikálií a schopnosti odstraňovat i biologicky nerozložitelné látky. V porovnání s biologickými metodami, které jsou používány nyní, vyžaduje foto-Fentonova oxidace menší zastavěnou plochu, je levnější a jednodušší na provoz a údržbu. V praxi by pravděpodobně použití samostatné foto-Fentonovy oxidace k úpravě VOV nebylo dostatečné, ale v kombinaci s dalšími technologiemi jako je stripovací jednotka nebo vakuová odparka, by to mohlo být ideální řešení. Například při kombinaci s vakuovou odparkou by mohla být foto-Fentonova oxidace využita k úpravě vzniklého koncentrátu, který musí být nějakým způsobem zpracován. Vinařství by tak implementací foto-Fentonovy oxidace ušetřilo za služby externí firmy, která by tento koncentrát zpracovávala.

## Závěr

Při výrobě vína vzniká značné množství odpadních vod, které jsou charakteristické vysokým obsahem znečišťujících látek. Vinařské provozy mají povinnost dodržovat emisní limity dané kanalizačním řádem, pokud chtějí vypouštět odpadní vody do kanalizační sítě. Pro jejich splnění musí být vinařské odpadní vody upravovány. K tomu se v současnosti nejčastěji využívají technologie založené na biologických procesech. Ty však mají řadu nevýhod, jako je velká zastavěná plocha, vysoké investiční náklady, menší flexibilita s ohledem na změnu složení VOV nebo požadavek na potřebnou technickou znalost obsluhy. Proto byla provedena důkladná rešerše literatury s cílem identifikovat vhodnou technologii na zpracování VOV.

Na základě této rešerše byla vybrána foto-Fentonova oxidace, která je schopná dosáhnout účinnosti odstranění  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  až 80 %. Zároveň není tato technologie energeticky náročná, je jednoduchá na obsluhu a vyžaduje malou zastavěnou plochu. Pro tuto technologii byl navržen a proveden experiment v laboratoři NETME Centre, jehož cílem bylo zjistit dosažitelnou účinnost odstranění  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  a optimální provozní podmínky. Přínosem tohoto experimentu je, že byl proveden v průmyslovém měřítku (25 l) oproti dosud provedeným experimentům ve většině odborných studií (do 1 l). Zároveň se jednalo o první experiment na území ČR, při kterém byla vinařská odpadní voda čištěna foto-Fentonovou oxidací.

Z rešerše literatury byla určena optimální teplota reakce 25 °C a optimální hodnota pH 3. Výsledky experimentu potvrdily předpoklady získané z rešerše literatury, že obě závislosti, jak  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  na množství  $\text{Fe}^{2+}$  iontů, tak  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  na poměru  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ , mají kvadratický charakter. Bylo také potvrzeno, že s delší dobou reakce se snižuje výsledné  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ , avšak pokud byla doba reakce delší než 3,5 h, došlo k mírnému zvýšení výsledného  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ , což je v rozporu s odbornou literaturou. Bohužel, pro tento jev se nenašlo uspokojivé vysvětlení. Optimální nastavení zkoumaných faktorů je doba reakce 3 h, množství  $\text{Fe}^{2+}$  iontů 20,2 mg/l a poměr  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  64. Zjištěné optimální podmínky mohou sloužit jako odrazový můstek pro budoucí experimenty s foto-Fentonovou oxidací.

Na druhou stranu experiment nepotvrdil účinnosti odstranění  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  dosažené v odborných studiích. Pro optimální podmínky by bylo dosaženo účinnosti odstranění  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  jen 11,8 %, přičemž v literatuře je dosahováno účinnosti až 80 %. Tato nízká účinnost byla způsobena pravděpodobně nedostatečnou intenzitou UV záření, která způsobila, že v reaktoru probíhala pouze obyčejná Fentonova oxidace, která má výrazně nižší účinnost. Kombinací s větším objemem odpadní vody byl tento jev nejspíše ještě umocněn. Určitý vliv mohly mít také vyšší hodnoty zákalu a  $\text{NL}_{105}$ , které mohly ovlivnit propustnost světla odpadní vodou.

Odstraněním výše zmíněných nedostatků a úpravou experimentu by mohlo dojít ke zvýšení účinnosti odstranění  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ . Navržená opatření jsou:

- použití UV světel s vyšším výkonem (nutnost úpravy zařízení na foto-Fentonovu oxidaci)
- předúprava VOV před samotnou foto-Fentonovou oxidací (filtrace, čiření)
- postupné přidávání  $\text{H}_2\text{O}_2$  během reakce (místo jednorázového dávkování)

Budoucí výzkum by měl stavět na zjištěných optimálních podmínkách a vylepšit nedostatky současného experimentu pomocí návrhů zmíněných v této práci. Pokud by se potvrdila účinnost odstranění  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  udávaná v odborné literatuře, má foto-Fentonova oxidace potenciál, uplatnit se v oblasti úpravy vinařských odpadních vod, a to především díky nízkým provozním

nákladům, jednoduché obsluze a malé zastavěné ploše. Další výzkum by se pak mohl zaměřit na použití foto-Fentonovy oxidace v kombinaci se stripovací jednotkou nebo vakuovou odparkou.

## Seznam použité literatury

- [1] CHOWDHARY, Pankaj, Ram Naresh BHARAGAVA, Sandhya MISHRA a Nawaz KHAN. Role of Industries in Water Scarcity and Its Adverse Effects on Environment and Human Health. In: Vertika SHUKLA a Narendra KUMAR, ed. *Environmental Concerns and Sustainable Development: Volume 1: Air, Water and Energy Resources* [online]. Singapore: Springer, 2020 [cit. 2022-05-04], s. 235–256. ISBN 9789811358890. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-13-5889-0\_12
- [2] MAIDLOVÁ, Kateřina. *Problematika stanovení vybraných polutantů v odpadních vodách* [online]. Brno, 2010 [cit. 2022-04-02]. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Milada Vávrová. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/13648>
- [3] BOLZONELLA, D., M. PAPA, C. DA ROS, L. ANGA MUTHUKUMAR a D. ROSSO. Winery wastewater treatment: a critical overview of advanced biological processes. *Critical Reviews in Biotechnology* [online]. 2019, **39**(4), 489–507 [cit. 2022-01-23]. Dostupné z: doi:10.1080/07388551.2019.1573799
- [4] ANDREOTTOLA, G., P. FOLADORI a G. ZIGLIO. Biological treatment of winery wastewater: An overview. *Water Science and Technology* [online]. 2009, **60**(5), 1117–1125 [cit. 2022-01-21]. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2009.551
- [6] IOANNOU, L. A., C. MICHAEL, N. VAKONDIOS, K. DROSOU, N. P. XEKOUKOULOTAKIS, E. DIAMADOPOULOS a D. FATTA-KASSINOS. Winery wastewater purification by reverse osmosis and oxidation of the concentrate by solar photo-Fenton. *Separation and Purification Technology* [online]. 2013, **118**, 659–669 [cit. 2022-01-23]. ISSN 1383-5866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2013.07.049
- [6] ANASTASIOU, Natasa, Maria MONOU, Dionissios MANTZAVINOS a Despo KASSINOS. Monitoring of the quality of winery influents/effluents and polishing of partially treated winery flows by homogeneous Fe(II) photo-oxidation. *Desalination* [online]. 2009, **248**(1), 836–842 [cit. 2022-02-01]. ISSN 0011-9164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2008.11.006
- [7] IOANNOU, L. A. a D. FATTA-KASSINOS. Solar photo-Fenton oxidation against the bioresistant fractions of winery wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2013, **1**(4), 703–712 [cit. 2022-03-06]. ISSN 2213-3437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2013.07.008
- [8] IOANNOU, Lida, Theodora VELEGRAKI, Costas MICHAEL, Dionissios MANTZAVINOS a Despo FATTA-KASSINOS. Sunlight, iron and radicals to tackle the resistant leftovers of biotreated winery wastewater. *Photochemical & Photobiological Sciences* [online]. 2013, **12**(4), 664–670 [cit. 2022-03-06]. ISSN 1474-9092. Dostupné z: doi:10.1039/c2pp25192b
- [9] HIRST, K. Kris. The origins and History of Winemaking. In: *ThoughtCo* [online]. 2019 [cit. 2021-10-01]. Dostupné z: <https://www.thoughtco.com/wine-origins-archaeology-and-history-173240>

- [10] ŘEZNIČEK, Vojtěch, Petr SALAŠ a Jan LUŽNÝ. Historie pěstování révy vinné v Čechách a na Moravě a počátky jejího šlechtění. In: *czechwines* [online]. 2002 [cit. 2021-10-01]. Dostupné z: <http://www.czechwines.cz/lide/histvin.htm>
- [11] NÁRODNÍ VINAŘSKÉ CENTRUM. Vinařské regiony v ČR. In: *Vinařské centrum* [online]. c2021 [cit. 2021-10-01]. Dostupné z: <https://www.vinarskecentrum.cz/o-vine/vinarske-regiony-v-cr>
- [12] BALÍK, Josef a Jan STÁVEK. *Vinařská technologie*. Valtice: Národní Vinařské centrum, 2017. ISBN 978-80-87498-77-4.
- [13] ZOTTEL TRADE D.O.O. Ležeči vinifikátor. In: *Zottel* [online]. c2022 [cit. 2022-02-14]. Dostupné z: <https://www.zottel.si/izdelek/lezeci-vinifikator-2>
- [14] UNIMARCO. Mobilní lahvovací linka. In: *UNIMARCO* [online]. c2022 [cit. 2022-02-14]. Dostupné z: <https://www.unimarco.cz/25978n-mobilni-lahvovaci-linka>
- [15] MUSILOVÁ, Nikola a Martin PEČENKA. Předčištění odpadních vod z produkce vína. *Entecho* [online]. 2020, **3**(1), 10–16 [cit. 2021-11-25]. ISSN 2571-1040. Dostupné z: doi:10.35933/ENTECHO.2020.003
- [16] KOLEKTIV AUTORŮ. Čištění odpadních vod jako nástroj k ochraně životního prostředí v zemědělské praxi a na venkově [online]. Brno: Ministerstvo zemědělství ČR. 2007 [cit. 2022-01-25]. Dostupné z: <http://eagri.cz/public/web/mze/poradenstvi-a-vyzkum/poradenstvi/metodiky-pro-zemedelce-1/ostatni/cistení-odpadnich-vod.html>
- [17] ČESKO. Zákon č. 274/2001 Sb. Ze dne 2. srpna 2001 o vodovodech a kanalizacích [online]. In: *Sbírka zákonů České republiky*. 2001 [cit. 2021-10-22]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2001-274>
- [18] OLIVEIRA, M., J. M. COSTA, R. FRAGOSO a E. DUARTE. Challenges for modern wine production in dry areas: dedicated indicators to preview wastewater flows. *Water Supply* [online]. 2018, **19**(2), 653–661 [cit. 2021-10-23]. ISSN 1606-9749. Dostupné z: doi:10.2166/ws.2018.171
- [19] VAN SCHOOR, L.H. *Guidelines for the management of wastewater and solid waste at existing wineries* [online]. Winetech, 2005 [cit. 2021-10-23]. Dostupné z: <http://www.ipw.co.za/content/guidelines/WastewaterApril05English.pdf>
- [20] KUMAR, Anu a Evan CHRISTEN, Michele ARIENZO, et al. *Developing a systematic approach to winery wastewater management* [online]. CSIRO, 2009 [cit. 2022-02-13]. ISSN 1834-6618. Dostupné z: <https://publications.csiro.au/rpr/download?pid=csiro:EP138199&dsid=DS3>
- [21] MATOS, Cristina a António PIRRA. Water to wine in wineries in Portugal Douro Region: Comparative study between wineries with different sizes. *Science of The Total Environment* [online]. 2020, **732**, 139332 [cit. 2021-10-23]. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.139332
- [22] ARCANGER, P., F. JOURJON a M. RÉVEILLERE. Analyse des flux d'eau dans les caves angevines pour une meilleure gestion des effluents vinicoles. *Revue Française*



- d'Oenologie* [online]. 1999, **178**, 27–30 [cit. 2021-11-04]. Dostupné z: <https://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=1889747>
- [23] JOURJON, F. a P. ARCANGER. Caractérisation des flux d'effluents vinicoles, application aux caves angevines. In: *2ème congrès international sur le traitement des effluents vinicoles* [online]. 1998 [cit. 2021-11-04]. Dostupné z: <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=6192447>
- [24] MOSSE, K.P.M., A.F. PATTI, E.W. CHRISTEN a T.R. CAVAGNARO. Review: Winery wastewater quality and treatment options in Australia. *Australian Journal of Grape and Wine Research* [online]. 2011, **17**(2), 111–122 [cit. 2022-03-13]. Dostupné z: [doi:10.1111/j.1755-0238.2011.00132.x](https://doi.org/10.1111/j.1755-0238.2011.00132.x)
- [25] IOANNOU, L.A., G.L. PUMA a D. FATTA-KASSINOS. Treatment of winery wastewater by physicochemical, biological and advanced processes: A review. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2015, **286**, 343–368 [cit. 2022-02-18]. Dostupné z: [doi:10.1016/j.jhazmat.2014.12.043](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.043)
- [26] VODOVODY A KANALIZACE HODONÍN A.S. Kanalizační řády. In: *Vak Hodonín* [online]. c2022 [cit. 2022-04-03]. Dostupné z: <https://vak-hod.cz/pro-spotrebitele/ke-stazeni/>
- [27] KYZAS, G.Z., M.P. SYMEONIDOU a K.A. MATIS. Technologies of winery wastewater treatment: A critical approach. *Desalination and Water Treatment* [online]. 2016, **57**(8), 3372–3386 [cit. 2022-01-20]. Dostupné z: [doi:10.1080/19443994.2014.986535](https://doi.org/10.1080/19443994.2014.986535)
- [28] MEDEK, Jaroslav. *Hydraulické pochody*. 4. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004. ISBN 80-214-2640-3.
- [29] RIZZO, L., G. LOFRANO a V. BELGIORNO. Olive Mill and Winery Wastewaters Pre-Treatment by Coagulation with Chitosan. *Separation Science and Technology* [online]. 2010, **45**(16), 2447–2452 [cit. 2022-03-03]. ISSN 0149-6395. Dostupné z: [doi:10.1080/01496395.2010.487845](https://doi.org/10.1080/01496395.2010.487845)
- [30] BRAZ, Rui, António PIRRA, Marco S. LUCAS a José A. PERES. Combination of long term aerated storage and chemical coagulation/flocculation to winery wastewater treatment. *Desalination* [online]. 2010, **263**(1), 226–232 [cit. 2021-11-19]. ISSN 0011-9164. Dostupné z: [doi:10.1016/j.desal.2010.06.063](https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.063)
- [31] ANDREOTTOLA, G., M. CADONNA, P. FOLADORI, G. GATTI, F. LORENZI a P. NARDELLI. Heavy metal removal from winery wastewater in the case of restrictive discharge regulation. *Water Science and Technology* [online]. 2007, **56**(2), 111–120 [cit. 2021-11-19]. ISSN 0273-1223. Dostupné z: [doi:10.2166/wst.2007.479](https://doi.org/10.2166/wst.2007.479)
- [32] MALÝ, Josef, Petr HLAVÍNEK, Hubert FADRUS a Jaroslav SOJKA. *Čištění průmyslových odpadních vod*. 1. vyd. Brno: Noel 2000, 1996, 255 s. ISBN 978-80-86020-05-1.
- [33] KOČANOVÁ, V. a L. DUŠEK. Tradiční a elektrochemické technologie separace Cu, Pb, Zn a Cd z odpadních vod. *Chemické listy* [online]. 2016, **110**(8), 554–562 [cit. 2021-

- 11-19]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/170>
- [34] KARA, Serdar, Ercan GÜRBULAK, Murat EYVAZ a Ebubekir YÜKSEL. Treatment of winery wastewater by electrocoagulation process. *Desalination and Water Treatment* [online]. 2013, **51**(28–30), 5421–5429 [cit. 2021-11-19]. ISSN 1944-3994. Dostupné z: doi:10.1080/19443994.2013.770223
- [35] KUDZUVINE. Air stripper for Wikipedia. In: *Wikimedia* [online]. 13. duben 2007 [cit. 2022-02-21]. Dostupné z: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Air\\_Stripper\\_for\\_Wikipedia.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Air_Stripper_for_Wikipedia.png)
- [36] COLIN, T., A. BORIES, Y. SIRE a R. PERRIN. Treatment and valorisation of winery wastewater by a new biophysical process (ECCF®). *Water Science and Technology* [online]. 2005, **51**(1), 99–106 [cit. 2021-06-28]. ISSN 0273-1223. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2005.0012
- [37] HLAVÍNEK, Petr, Petr PRAX a Jan MIČÍN. *Příručka stokování a čištění*. Vyd. 1. Brno: NOEL 2000, 2001. ISBN 8086020304.
- [38] MOLETTA, R. Winery and distillery wastewater treatment by anaerobic digestion. *Water Science and Technology* [online]. 2005, **51**(1), 137–144 [cit. 2021-11-26]. ISSN 0273-1223. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2005.0017
- [39] ARVANITOYANNIS, Ioannis S., Demetrios LADAS a Athanasios MAVROMATIS. Wine waste treatment methodology. *International Journal of Food Science & Technology* [online]. 2006, **41**(10), 1117–1151 [cit. 2021-11-28]. ISSN 1365-2621. Dostupné z: doi:10.1111/j.1365-2621.2005.01112.x
- [40] FRACZ, Paweł. Nonlinear modeling of activated sludge process using the Hammerstein-Wiener structure. *E3S Web of Conferences* [online]. 2016, **10**. [cit. 2022-02-21]. ISSN 22671242. Dostupné z: doi:10.1051/e3sconf/20161000119
- [41] AL-REKABI, S. W., He QIANG a W. QIANG. Review on Sequencing Batch Reactors. *Pakistan Journal of Nutrition* [online]. 2007, **6**, 11–19 [cit. 2022-02-04]. Dostupné z: doi:10.3923/PJN.2007.11.19
- [42] TORRIJOS, Michel a René MOLETTA. Winery wastewater depollution by sequencing batch reactor. *Water Science and Technology* [online]. 1997, **35**(1), 249–257 [cit. 2021-11-29]. ISSN 0273-1223. Dostupné z: doi:10.1016/S0273-1223(96)00903-1
- [43] BLOOR, James C., G. K. ANDERSON a A. R. WILLEY. High rate aerobic treatment of brewery wastewater using the jet loop reactor. *Water Research* [online]. 1995, **29**(5), 1217–1223 [cit. 2021-12-05]. ISSN 0043-1354. Dostupné z: doi:10.1016/0043-1354(94)00310-4
- [44] PETRUCCIOLI, Maurizio, José Cardoso DUARTE a Federico FEDERICI. High-rate aerobic treatment of winery wastewater using bioreactors with free and immobilized activated sludge. *Journal of Bioscience and Bioengineering* [online]. 2000, **90**(4), 381–386 [cit. 2021-12-05]. ISSN 1389-1723. Dostupné z: doi:10.1016/S1389-1723(01)80005-0

- [45] OLIVEIRA, M., C. QUEDA a E. DUARTE. Aerobic treatment of winery wastewater with the aim of water reuse. *Water Science and Technology* [online]. 2009, **60**(5), 1217–1223 [cit. 2021-12-08]. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2009.558
- [46] SHAH, Jalpa, BHARAT JAIN, NEERJA, B. SCHUCHEN a G. H. CHAUDHARI. Cleaner Production by Using Recent Type of Reactor in Chemical Reactions. *International journal of Scientific and Engineering Research* [online]. 2012, **3**(5), 653–670 [cit. 2021-12-05]. ISSN 2229-5518. Dostupné z: <https://www.ijser.org/viewPaperDetail.aspx?I014415#Cleaner%20Production%20by%20Using%20Recent%20Type%20of%20Reactor%20in%20Chemical%20Reactions>
- [47] KŘIKLAVOVÁ, Lucie. *Technologický návrh biofilmového reaktoru s nanovláčenným nosičem pro čištění průmyslových odpadních vod* [online]. Liberec, 2009 [cit. 2022-02-06]. Dostupné z: [https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/5838/mgr\\_16209.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/5838/mgr_16209.pdf?sequence=1&isAllowed=y). Diplomová práce. Technická Univerzita v Liberci, Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií. Vedoucí práce Tomáš Lederer.
- [48] ANDREOTTOLA, G., P. FOLADORI, P. NARDELLI a A. DENICOLO. Treatment of winery wastewater in a full-scale fixed bed biofilm reactor. *Water Science and Technology* [online]. 2005, **51**(1), 71–79 [cit. 2021-12-05]. ISSN 0273-1223. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2005.0009
- [49] ARTIGA, P., M. CARBALLA, J.M. GARRIDO a R. MÉNDEZ. Treatment of winery wastewaters in a membrane submerged bioreactor. *Water Science and Technology* [online]. 2007, **56**(2), 63–69 [cit. 2022-01-11]. ISSN 0273-1223. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2007.473
- [50] KAMPS. ZeeWeed street. In: *water-aerator* [online]. c2018 [cit. 2022-02-21]. Dostupné z: <https://www.water-aerator.com/en/?Itemid=123>
- [51] LOBOS, J., C. WISNIEWSKI, M. HERAN a A. GRASMICK. Continuous and sequencing membrane bioreactors applied to food industry effluent treatment. *Water Science and Technology* [online]. 2007, **56**(2), 71–77 [cit. 2022-01-11]. ISSN 0273-1223. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2007.474
- [52] RUÍZ, C., M. TORRIJOS, P. SOUSBIE, J. LEBRATO MARTÍNEZ, R. MOLETTA a J. P. DELGENÈS. Treatment of winery wastewater by an anaerobic sequencing batch reactor. *Water Science and Technology* [online]. 2002, **45**(10), 219–224 [cit. 2022-02-14]. ISSN 0273-1223. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2002.0336
- [53] DUTTA, Abhishek, Charlotte DAVIES a David S. IKUMI. Performance of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor and other anaerobic reactor configurations for wastewater treatment: a comparative review and critical updates. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua* [online]. 2018, **67**(8), 858–884 [cit. 2022-05-15]. ISSN 0003-7214. Dostupné z: doi:10.2166/aqua.2018.090
- [54] CHONG, Siewhui, Tushar Kanti SEN, Ahmet KAYAALP a Ha Ming ANG. The performance enhancements of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors for

- domestic sludge treatment – A State-of-the-art review. *Water Research* [online]. 2012, **46**(11), 3434–3470 [cit. 2022-01-18]. ISSN 0043-1354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2012.03.066
- [55] KEYSER, M., R.C. WITTHUHN, L.-C. RONQUEST a T.J. BRITZ. Treatment of winery effluent with upflow anaerobic sludge blanket (UASB) – granular sludges enriched with *Enterobacter sakazakii*. *Biotechnology Letters* [online]. 2003, **25**(22), 1893–1898 [cit. 2022-01-19]. ISSN 1573-6776. Dostupné z: doi:10.1023/B:BILE.0000003978.72266.96
- [56] SIGGE, G.O., T.J. BRITZ, P.C. FOURIE a C.A. BARNARDT. The efficacy of ozone as a pre- and post-treatment option for UASB-treated food processing wastewaters. *Water Science and Technology* [online]. 2005, **52**(1–2), 167–173 [cit. 2022-01-19]. ISSN 0273-1223. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2005.0513
- [57] GANESH, Rangaraj, Rajagopal RAJINIKANTH, Joseph V. THANIKAL, Ramamoorthy Alwar RAMANUJAM a Michel TORRIJOS. Anaerobic treatment of winery wastewater in fixed bed reactors. *Bioprocess and Biosystems Engineering* [online]. 2010, **33**(5), 619–628 [cit. 2022-01-19]. ISSN 1615-7605. Dostupné z: doi:10.1007/s00449-009-0387-9
- [58] DAFFONCHIO, Daniele, M. COLOMBO, G. ORIGGI, C. SORLINI a V. ANDREONI. Anaerobic digestion of winery wastewaters derived from different wine making processes. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* [online]. 1998, **33**(8), 1753–1770 [cit. 2022-01-20]. ISSN 1093-4529. Dostupné z: doi:10.1080/10934529809376816
- [59] CHAI, Sheli, Jia GUO, Yuan CHAI, Jing CAI a Lina GAO. Anaerobic treatment of winery wastewater in moving bed biofilm reactors. *Desalination and Water Treatment* [online]. 2014, **52**(10–12), 1841–1849 [cit. 2022-01-22]. ISSN 1944-3994. Dostupné z: doi:10.1080/19443994.2013.792008
- [60] GUPTA, Sunil Kumar, S.k. GUPTA a Gurdeep SINGH. Anaerobic hybrid reactor: a promising technology for treatment of distillery spent wash. *International Journal of Environment and Pollution* [online]. 2010, **43**(1–3), 221–235 [cit. 2022-01-20]. ISSN 0957-4352. Dostupné z: doi:10.1504/IJEP.2010.035926
- [61] DI BERARDINO, S., L. CAETANO a A. CONVERTI. Characterization and Anaerobic Pretreatment of the Effluent from a Wine Cooperative. *Engineering in Life Sciences* [online]. 2001, **1**(3), 127–131 [cit. 2022-01-20]. ISSN 1618-2863. Dostupné z: doi:10.1002/1618-2863(200109)1:3<127::AID-ELSC127>3.0.CO;2-X
- [62] MOLINA, F., G. RUIZ-FILIPPI, C. GARCÍA, E. ROCA a J. M. LEMA. Winery effluent treatment at an anaerobic hybrid USBF pilot plant under normal and abnormal operation. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research* [online]. 2007, **56**(2), 25–31 [cit. 2022-01-22]. ISSN 0273-1223. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2007.468

- [63] MONTALVO, S., L. GUERRERO, R. BORJA, I. CORTÉS, E. SÁNCHEZ a M. F. COLMENAREJO. Effect of the Influent COD Concentration on the Anaerobic Digestion of Winery Wastewaters from Grape-Red and Tropical Fruit (Guava) Wine Production in Fluidized Bed Reactors with Chilean Natural Zeolite for Biomass Immobilization. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* [online]. 2010, **24**(2), 219–226 [cit. 2022-01-22]. ISSN 0352-9568, 1846-5153. Dostupné z: <https://hrcak.srce.hr/en/clanak/83753>
- [64] PENG, R. Y., C. CHENG, P. F. GREENFIELD a H. E. WANG. Treatment of Winery Wastewater In A Reactive PU-Immobilized Anaerobic Fluidized Bed Reactor. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing* [online]. 1997, **5**(3–4), 235–250 [cit. 2022-01-22]. ISSN 0969-1855. Dostupné z: doi:10.1002/apj.5500050306
- [65] VYMAZAL, Jan. *Kořenové čistírny odpadních vod* [online]. Třeboň: ENKI o.p.s. 2004 [cit. 2022-02-17]. Dostupné z: <http://pece.zf.jcu.cz/docs/prednasky/Funkce-a-vyuziti-makrofyty-41fa21723a.pdf>
- [66] ROZKOŠNÝ, Miloš. Umělé mokřady pro čištění vod z malých a difúzních zdrojů. In: *ČOV pro objekty v horách* [online]. Dolní Morava, 2013 [cit. 2022-02-17]. Dostupné z: [http://os-cao.czwa.cz/assets/custom/dokumenty/horske-cov-2013/07-HORSKE\\_COV\\_ROZKOSNY.pdf](http://os-cao.czwa.cz/assets/custom/dokumenty/horske-cov-2013/07-HORSKE_COV_ROZKOSNY.pdf)
- [67] MASI, F., J. ROCHEREAU, S. TROESCH, I. RUIZ a M. SOTO. Wineries wastewater treatment by constructed wetlands: A review. *Water Science and Technology* [online]. 2015, **71**(8), 1113–1127 [cit. 2022-01-25]. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2015.061
- [68] GRISMER, Mark E., Melanie A. CARR a Heather L. SHEPHERD. Evaluation of constructed wetland treatment performance for winery wastewater. *Water Environment Research: A Research Publication of the Water Environment Federation* [online]. 2003, **75**(5), 412–421. ISSN 1061-4303 [cit. 2022-02-06]. Dostupné z: doi:10.2175/106143003x141213
- [69] GRISMER, M. a H. SHEPHERD. Plants in constructed wetlands help to treat agricultural processing wastewater. *California Agriculture* [online]. 2011, **65**(2), 73–79 [cit. 2022-02-19]. ISSN 0008-0845. Dostupné z: <http://calag.ucanr.edu/Archive/?article=ca.v065n02p73>
- [70] JECHA, David. Membránové procesy. [online]. Přednáška z předmětu difúzní pochody. VUT FSI, Brno, ČR, 14. prosince 2021, [cit. 2022-02-09]. Dostupné z: <https://moodle.vut.cz/course/view.php?id=243992>
- [71] ANON. Reverse Osmosis. In: *Dlpng* [online]. c2018 [cit. 2022-02-21]. Dostupné z: <https://dlpng.com/png/476587>
- [72] THIRUGNANASAMBANDHAM, K., V. SIVAKUMAR, K. LOGANATHAN, R. JAYAKUMAR a K. SHINE. Pilot scale evaluation of feasibility of reuse of wine industry wastewater using reverse osmosis system: modeling and optimization. *Desalination and Water Treatment* [online]. 2016, **57**(53), 25358–25368 [cit. 2022-01-23]. ISSN 1944-3994. Dostupné z: doi:10.1080/19443994.2016.1154894

- [73] MEHTA, Gurmukh D. Comparison of membrane processes with distillation for alcohol/water separation. *Journal of Membrane Science* [online]. 1982, **12**(1), 1–26 [cit. 2022-05-09]. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/0376-7388(82)80001-X
- [74] CATARINO, Margarida, Adélio MENDES, Luis M. MADEIRA a António FERREIRA. Alcohol Removal From Beer by Reverse Osmosis. *Separation Science and Technology* [online]. 2007, **42**(13), 3011–3027 [cit. 2022-05-09]. ISSN 0149-6395. Dostupné z: doi:10.1080/01496390701560223
- [75] BENEŠ, Jiří. Pokročilé oxidační procesy - AOP. In: *Pitná voda 2008* [online]. České Budějovice: W&ET Team, 2008, s. 135–140 [cit. 2022-01-26]. ISBN 978-80-254-2034-8. Dostupné z: <http://www.wet-team.cz/files/konference/2008/PV%20Tabor/20-Benes.pdf>
- [76] KUMAR, Vineet a Maulin P. SHAH. Advanced oxidation processes for complex wastewater treatment. In: Maulin P. SHAH, ed. *Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants* [online]. Elsevier, 2021, s. 1–31 [cit. 2022-01-26]. ISBN 978-0-12-821011-6. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-821011-6.00001-3
- [77] MAZILLE, Félicien a Dorothee SPUHLER. Advanced Oxidation Processes. In: *Sustainable Sanitation and Water Management Toolbox* [online]. c2020 [cit. 2022-01-26]. Dostupné z: <https://sswm.info/sswm-university-course/module-6-disaster-situations-planning-and-preparedness/further-resources-0/advanced-oxidation-processes>
- [78] DUŠEK, Libor. Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *Chemické listy* [online]. 2010, **104**, 846–854 [cit. 2022-02-13]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010\\_09\\_846-854.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_09_846-854.pdf)
- [79] REAL TECH. Overview: UV Absorbance. In: *Real Tech Water* [online]. 2017 [cit. 2022-02-01]. Dostupné z: <https://realtechwater.com/blog-post/overview-i-uv-absorbance/>
- [80] KOLEKTIV PRACOVNÍKU SZU. UV záření. In: *Státní zdravotní ústav* [online]. 2008 [cit. 2022-02-01]. Dostupné z: <http://www.szu.cz/tema/zivotni-prostredi/kvalita-vody/koupani-ve-volne-prirode/uv-zareni>
- [81] STEINBERG, C. E. W. a A. PAUL. Photolysis. In: Sven Erik JØRGENSEN a Brian D. FATH, ed. *Encyclopedia of Ecology* [online]. Oxford: Academic Press, 2008 [cit. 2022-01-27], s. 2724–2732. ISBN 978-0-08-045405-4. Dostupné z: doi:10.1016/B978-008045405-4.00284-6
- [82] MAZILLE, Félicien a Dorothee SPUHLER. Ozonation. In: *Sustainable Sanitation and Water Management Toolbox* [online]. c2020 [cit. 2022-01-28]. Dostupné z: <https://sswm.info/sswm-university-course/module-6-disaster-situations-planning-and-preparedness/further-resources-0/ozonation>
- [83] HÁSOVÁ, Eva. *Využití ozonu při čištění odpadních vod* [online]. Brno, 2008 [cit. 2022-03-01]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/3093>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Ján Derco.

- [84] BELTRÁN, F. J., J. F. GARCÍA-ARAYA a P. M. ALVAREZ. Wine distillery wastewater degradation. 1. Oxidative treatment using ozone and its effect on the wastewater biodegradability. *Journal of agricultural and food chemistry* [online]. 1999, **47**(9), 3911–3918 [cit. 2022-01-28]. ISSN 1520-5118. Dostupné z: doi:10.1021/jf981262b
- [85] LUCAS, Marco S., José A. PERES a Gianluca LI PUMA. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O3, O3/UV and O3/UV/H2O2) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation and Purification Technology* [online]. 2010, **72**(3), 235–241 [cit. 2022-01-28]. ISSN 1383-5866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2010.01.016
- [86] SAHARAN, Virendra K., Dipak V. PINJARI, Parag R. GOGATE a Aniruddha B. PANDIT. Chapter 3 - Advanced Oxidation Technologies for Wastewater Treatment: An Overview. In: Vivek V. RANADE a Vinay M. BHANDARI, ed. *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse* [online]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014 [cit. 2022-03-28], s. 141–191. ISBN 978-0-08-099968-5. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-099968-5.00003-9
- [87] LOFRANO, Giusy a Sureyya MERIC. A comprehensive approach to winery wastewater treatment: a review of the state-of the-art. *Desalination and Water Treatment* [online]. 2016, **57**(7), 3011–3028 [cit. 2022-02-07]. ISSN 1944-3994. Dostupné z: doi:10.1080/19443994.2014.982196
- [88] SU, Jung-Chieh, Y.-L. WANG a J.-J. SU. Photocatalytic oxidation of dairy effluent with UV lamp or UV light-emitting diode module and biological treatment processes. *International Journal of Environmental Science and Technology* [online]. 2018, **16**, 1047–1056 [cit. 2022-02-07]. Dostupné z: doi:10.1007/s13762-018-1736-5
- [89] NAVARRO, P., J. SARASA, D. SIERRA, S. ESTEBAN a J. L. OVELLEIRO. Degradation of wine industry wastewaters by photocatalytic advanced oxidation. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research* [online]. 2005, **51**(1), 113–120 [cit. 2022-02-07]. ISSN 0273-1223. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2005.0014
- [90] BABUPONNUSAMI, Arjunan a Karuppan MUTHUKUMAR. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2014, **2**(1), 557–572 [cit. 2022-01-31]. ISSN 2213-3437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2013.10.011
- [91] MARTINS, Rui C., Fernando J.R. ABEGÃO, Adrián M.T. SILVA a Rosa M. QUINTA-FERREIRA. Integrated Strategy for Treatment of Winery Wastewaters Using Flocculation, Ozonation and Fenton's Oxidation. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* [online]. 2009, **12**(2) [cit. 2022-01-31]. ISSN 2371-1175, 1203-8407. Dostupné z: doi:10.1515/jaots-2009-0217
- [92] BRILLAS, Enric a Sergi GARCIA-SEGURA. Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule. *Separation and*

- Purification Technology* [online]. 2020, **237**, 116337 [cit. 2022-02-01]. ISSN 1383-5866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2019.116337
- [93] VELEGRAKI, T. a D. MANTZAVINOS. Solar photo-Fenton treatment of winery effluents in a pilot photocatalytic reactor. *Catalysis Today* [online]. 2015, **240**, Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes – EAAOP3, 153–159 [cit. 2022-02-01]. ISSN 0920-5861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2014.06.008
- [94] GARCIA, Kellie, Theresa LOEWEN, jeffrey OLAND, Jonh GARN a Anna BRITAIN. *Winery Process Wastewater Management Handbook: Best Practices and Technologies* [online]. Sustainable Winegrowing British Columbia, 2018 [cit. 2022-02-13]. Dostupné z: <https://bcwgc.org/winery-wastewater-management-guide>
- [95] TAMIMI, M., S. QOURZAL, N. BARKA, A. ASSABBANE a Y. AIT-ICHOU. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. *Separation and Purification Technology* [online]. 2008, **61**(1), 103–108 [cit. 2022-03-11]. ISSN 1383-5866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2007.09.017
- [96] DE HEREDIA, J. Beltran, J. R. DOMINGUEZ a E. PARTIDO. Physico-chemical treatment for the depuration of wine distillery wastewaters (vinasses). *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research* [online]. 2005, **51**(1), 159–166 [cit. 2022-03-11]. ISSN 0273-1223. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2005.0020
- [97] USP TECHNOLOGIES. Fentons Reagent General Chemistry Using H2O2. In: *h2o2* [online]. c2022 [cit. 2022-03-12]. Dostupné z: <https://www.h2o2.com/industrial/fentons-reagent.aspx?pid=143&name=General-Chemistry-of-Fenton-s-Reagent>
- [98] KORDESTANI, Bahareh, Afshin TAKDASTAN, Reza JALILZADEH YENGEJEH a Abdol Kazem NEISI. Photo-Fenton oxidative of pharmaceutical wastewater containing meropenem and ceftriaxone antibiotics: influential factors, feasibility, and biodegradability studies. *Toxin Reviews* [online]. 2020, **39**(3), 292–302 [cit. 2022-03-12]. ISSN 1556-9543. Dostupné z: doi:10.1080/15569543.2018.1520261
- [99] MONTGOMERY, Douglas C. *Design and Analysis of Experiments*. 5. vyd. USA: Wiley, 2001. ISBN 0-471-31649-0.
- [100] ANTONY, Jiju. *Design of experiments for engineers and scientists*. 1. vyd. Londýn.: Butterworth Heinemann, 2003. ISBN 0 7506 4709 4.
- [101] MAROŠ, Bohumil. Směšové plány. In: *Techportal* [online]. 2009 [cit. 2022-03-18]. Dostupné z: <https://www.techportal.cz/33/smesove-plany-uniqueidmRRWSbk196FNf8-jVUh4EkV75G4Ef0m10TzR3qi8Ekh5tsQksgj3bw/>
- [102] KORANY, Mohamed A., Marwa A. A. RAGAB, Rasha M. YOUSSEF a Mostafa A. AFIFY. Experimental design and machine learning strategies for parameters screening and optimization of Hantzsch condensation reaction for the assay of sodium alendronate in oral solution. *RSC Advances* [online]. 2014, **5**(9), 6385–6394 [cit. 2022-03-24]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C4RA12750A



- [103] PENN STATE'S DEPARTMENT OF STATISTICS. Central composite designs. In: *PennState: Statistics Online Courses* [online]. c2022 [cit. 2022-03-24]. Dostupné z: <https://online.stat.psu.edu/stat503/lesson/11/11.2/11.2.1>
- [104] PENN STATE'S DEPARTMENT OF STATISTICS. Box-Behnken Designs. In: *PennState: Statistics Online Courses* [online]. c2022 [cit. 2022-03-24]. Dostupné z: <https://online.stat.psu.edu/stat503/lesson/11/11.2/11.2.2>
- [105] KARPÍŠEK, Zdeněk. *Matematika IV: statistika a pravděpodobnost*. 4. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2014. ISBN 978-80-214-4858-2.
- [106] PAVELKA, Radek. Kritéria pro volbu regresního modelu vzorce. In: *Finance v praxi* [online]. 2017 [cit. 2022-04-17]. Dostupné z: <http://www.financevpraxi.cz/statistika-volba-modelu>
- [107] HOLČÍK, Jiří a Martin KOMENDA. *Matematická biologie: e-learningová učebnice* [online]. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 2015 [cit. 2022-04-19]. ISBN 978-80-210-8095-9. Dostupné z: <https://is.muni.cz/publication/1334889/cs/Matematicka-biologie-e-learningova-ucebnice-online/Holcik-Komenda>
- [108] FANG, Xiang-Ling, Li-Rong HAN, Xue-Qiang CAO, Ming-Xuan ZHU, Xing ZHANG a Yong-Hong WANG. Statistical optimization of process variables for antibiotic activity of *Xenorhabdus bovienii*. *PloS One* [online]. 2012, 7(6), e38421 [cit. 2022-04-19]. ISSN 1932-6203. Dostupné z: [doi:10.1371/journal.pone.0038421](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0038421)
- [109] RYAN, Thomas P. *Modern Regression Methods* [online]. 2. vyd. Wiley, 2008 [cit. 2022-04-19]. ISBN 978-0-470-08186-0. Dostupné z: <https://www.wiley.com/en-us/Modern+Regression+Methods%2C+2nd+Edition-p-9780470081860>
- [110] HOLEC, Tomáš. *Plánovaný experiment* [online]. Brno, 2016 [cit. 2022-04-19]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/92799>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Josef Bednář.
- [111] HEUREKA GROUP A.S. Siran zeleznaty Skalice zelena 25kg. In: *Srovnani cen* [online]. c2022 [cit. 2022-04-23]. Dostupné z: <https://www.srovnanicen.cz/q/Siran%20zeleznaty%20Skalice%20zelena%2025kg/>
- [112] ŠVEC, Petr. Peroxid vodíku 30%. In: *Penta chemicals* [online]. c2022 [cit. 2022-04-23]. Dostupné z: <https://www.pentachemicals.eu/chemikalie/peroxid-vodik-30-596>
- [113] VERKON S.R.O. Kyselina sírová. In: *Verkon* [online]. c2022 [cit. 2022-04-23]. Dostupné z: <https://www.verkon.cz/laboratorni-chemikalie-penta/kyselina-sirova/?highlight=kyselina+s%C3%ADrov%C3%A1>
- [114] HEGER, Jan. *Získávání fosforu z fugátu* [online]. Brno, 2021 [cit. 2022-04-25]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/132659>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Michal Touš.

- [115] MOSTEO, R., M. P. ORMAD a J. L. OVELLEIRO. Photo-Fenton processes assisted by solar light used as preliminary step to biological treatment applied to winery wastewaters. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research* [online]. 2007, **56**(2), 89–94 [cit. 2022-04-25]. ISSN 0273-1223. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2007.476
- [116] REMION. On-line kalkulátor molekulových hmotností. In: *Laboratorní průvodce* [online]. c2020 [cit. 2022-04-29]. Dostupné z: [https://www.labo.cz/mft/mol\\_vahy.htm](https://www.labo.cz/mft/mol_vahy.htm)
- [117] ŠVEC, Petr. *Bezpečnostní list Peroxid vodíku 30%* [online]. Penta s.r.o., 2021 [cit. 2022-04-29]. Dostupné z: <https://www.pentachemicals.eu/chemikalie/peroxid-vodiku-30-596>
- [118] ŘEHÁK, Jan. Interakce statistická. In: *Sociologická encyklopedie* [online]. 2017 [cit. 2022-04-16]. Dostupné z: [https://encyklopedie.soc.cas.cz/w/Interakce\\_statistick%C3%A1](https://encyklopedie.soc.cas.cz/w/Interakce_statistick%C3%A1)

# Seznam symbolů a zkratek

Symbol	Význam	Jednotka
A	doba reakce	h
B	množství $\text{Fe}^{2+}$ iontů	mg/l
BSK	biochemická spotřeba kyslíku	mg/l
C	poměr $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	–
$c_{\text{Fe}}$	koncentrace $\text{Fe}^{2+}$ iontů	mg/l
$E(Y X=x)$	podmíněná střední hodnota Y	–
CHSK	chemická spotřeba kyslíku	mg/l
$M_{\text{Fe}}$	molární hmotnost $\text{Fe}^{2+}$ iontů	g/mol
$m_{\text{skalice}}$	hmotnost zelené skalice	mg
$M_{\text{skalice}}$	molární hmotnost zelené skalice	g/mol
$n_c$	počet běhů v centrálním bodě centrálně kompozitního návrhu	–
$N_{\text{celk}}$	celkový dusík	mg/l
$n_F$	počet běhů ve faktorových bodech centrálně kompozitního návrhu	–
NL	nerozpuštěné látky	mg/l
$n_s$	počet běhů v axiálních bodech centrálně kompozitního návrhu	–
p	hmotnostní poměr $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	–
$P_{\text{celk}}$	celkový fosfor	mg/l
$P_s$	výkon UV svítidel	W
$R^2$	koeficient determinace	–
$R^2_{\text{adj}}$	korigovaný koeficient determinace	–
RL	rozpuštěné látky	mg/l
SAR	poměr adsorpce sodíku (sodium adsorption ratio)	–
$S^*$	reziduální součet čtverců	–
T	provozní teplota	°C
TOC	celkový organický uhlík	mg/l
TS	veškeré látky	mg/l
TVS	celkové organické látky	mg/l
$V_{\text{H}_2\text{O}_2}$	objem peroxidu vodíku	ml
$V_{\text{ov}}$	objem čištěné odpadní vody	l
x	pozorovaná hodnota vektoru nezávisle proměnných X	–
$x_j$	kódovaná proměnná	–

$y$	pozorovaná hodnota závislé, náhodné veličiny $Y$	–
$z_j$	proměnná v původních hodnotách	–
$z_{j,max}$	horní úroveň proměnné $z_j$	–
$z_{j,min}$	dolní úroveň proměnné $z_j$	–
$\alpha$	hladina významnosti	–
$\beta$	vektor regresních koeficientů $\beta_j, j = 1, \dots, m$	–
$\rho_{H_2O_2}$	hustota 30% peroxidu vodíku	$g/cm^3$

<b>Zkratka</b>	<b>Význam</b>
a.s.	akciová společnost
ANOVA	metoda analýzy rozptylu (analysis of variance)
AnSBR	anaerobní sekvenční vsádkový reaktor (anaerobic sequencing batch reactor)
AOP	pokročilé oxidační procesy (advanced oxidation processes)
ČOV	čistírna odpadních vod
DOE	metoda plánovaného experimentu (Design of experiments)
hv	UV záření
IBC	kontejnery pro volně ložené látky (intermediate bulk containers)
Inc.	zapsaná v obchodním rejstříku (incorporated)
KČOV	kořenová čistírna odpadních vod
OV	odpadní voda
s.r.o	společnost s ručením omezeným
SBR	sekvenční vsádkový reaktor (sequencing batch reactor)
TMT	trimerkaptotriazin
UASB	reaktor s kalovým ložem a vnitřním separátorem biomasy (upflow anaerobic sludge blanket)
UV	ultrafialové
VOV	vinařské odpadní vody

# Seznam obrázků

obr. 1 Vinařské regiony v ČR [11] .....	14
obr. 2 Procesní diagram výroby vína, upraveno z [12] .....	15
obr. 3 Mlýnkoodzrňovač [vlastní zdroj] .....	16
obr. 4 Pneumatický lis [vlastní zdroj] .....	17
obr. 5 Horizontální vinifikátor na červené víno [13] .....	18
obr. 6 Mobilní lahvovací linka [14] .....	20
obr. 7 Schéma náplňové stripovací kolony; upraveno z [35] .....	27
obr. 8 Základní princip procesu s aktivovaným kalem, upraveno z [40] .....	29
obr. 9 Fáze procesu s SBR reaktorem, upraveno z [41] .....	29
obr. 10 Membránový reaktor, upraveno z [50] .....	31
obr. 11 Schéma UASB reaktoru, upraveno z [53] .....	33
obr. 12 Schéma hybridního reaktoru, upraveno z [53] .....	35
obr. 13 Schéma KČOV [65] .....	36
obr. 14 KČOV v Břehově u Českých Budějovic [65] .....	37
obr. 15 Princip reverzní osmózy [71] .....	38
obr. 16 Fotokatalytický reaktor [88] .....	42
obr. 17 Schéma reaktoru pro foto-Fentonovu oxidaci [vlastní zdroj] .....	44
obr. 18 Zobrazení účinnosti fyzikálně-chemických, membránových a pokročilých oxidačních procesů .....	45
obr. 19 Zobrazení účinnosti biologických procesů .....	46
obr. 20 Grafické zobrazení odezvové plochy [99] .....	54
obr. 21 Centrálně kompozitní návrh pro dva faktory, upraveno z [102] .....	55
obr. 22 Sférický centrálně kompozitní návrh pro tři faktory [103] .....	56
obr. 23 Box-Behnkenův návrh pro tři faktory [99] .....	56
obr. 24 IBC kontejnery s odpaní vodou [vlastní zdroj] .....	60
obr. 25 Krystalizátor [vlastní zdroj] .....	61
obr. 26 Míchadlo se šikmo skloněnými lopatkami [114] .....	61
obr. 27 UV svítidlo s držákem [vlastní zdroj] .....	62
obr. 28 Míchaná nádoba s odpadní vodou a UV svítidly [vlastní zdroj] .....	67
obr. 29 Paretův diagram pro původní model $CHSK_{Cr}$ .....	69
obr. 30 Paretův diagram pro konečný model $CHSK_{Cr}$ .....	70
obr. 31 Graf pozorovaných a předpovídaných hodnot pro $CHSK_{Cr}$ .....	71
obr. 32 Normální pravděpodobnostní graf reziduí pro $CHSK_{Cr}$ .....	71
obr. 33 Vrstevnicový diagram pro faktory A a B .....	72
obr. 34 Vrstevnicový diagram pro faktory B a C .....	72
obr. 35 Vrstevnicový diagram pro faktory A a C .....	73

## Seznam tabulek

tab. 1 Podíl jednotlivých operací na množství a kvalitě odpadních vod, upraveno z [19].....	22
tab. 2 Typické chemické složení vinařské odpadní vody [25] .....	24
tab. 3 Charakteristika neupravené odpadní vody .....	59
tab. 4 Zvolené úrovně zkoumaných faktorů .....	65
tab. 5 Provozní podmínky a pomocné veličiny .....	65
tab. 6 Box-Behnkenův návrh se třemi faktory a kódovanými proměnnými .....	66
tab. 7 Výsledky experimentu.....	68
tab. 8 Optimální nastavení faktorů .....	73
tab. 9 Regresní koeficienty pro další ukazatele kvality OV .....	74

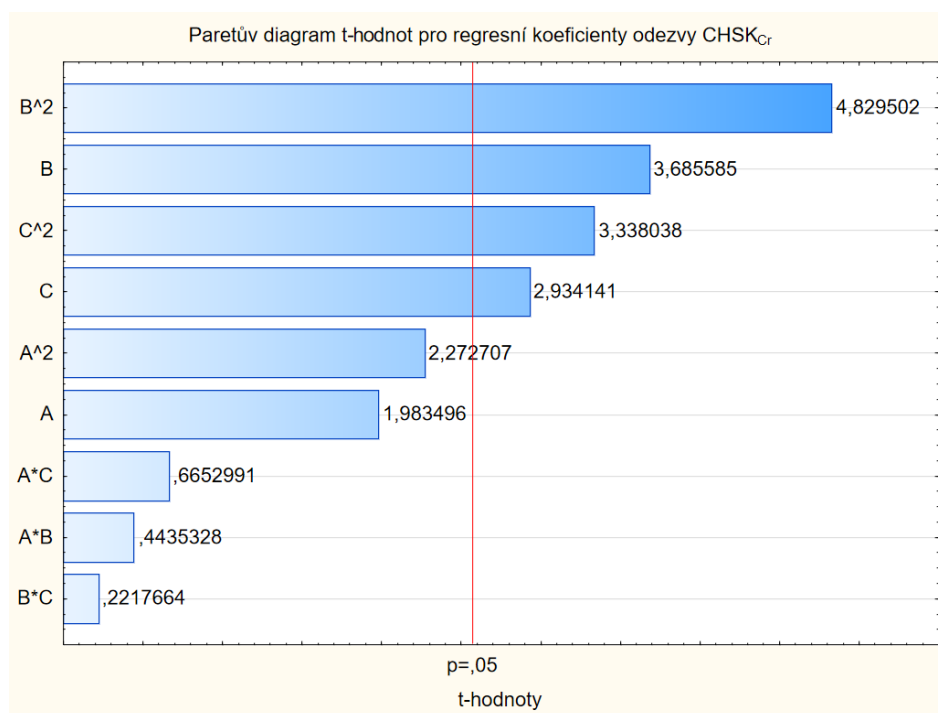
# Seznam příloh

Příloha A      Postupná redukce modelu  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$

# Příloha A

Efekt	CHSK Param.	CHSK Std.Err	CHSK t	CHSK p	-95,00% Cnf.Lmt	+95,00% Cnf.Lmt
<b>Intercept</b>	<b>16401,10</b>	<b>560,5866</b>	<b>29,25703</b>	<b>0,000001</b>	<b>14960,07</b>	<b>17842,13</b>
A	-593,98	299,4619	-1,98350	0,104112	-1363,77	175,81
A^2	118,52	52,1486	2,27271	0,072194	-15,53	252,57
B	-98,10	26,6177	-3,68559	0,014211	-166,52	-29,68
B^2	2,52	0,5215	4,82950	0,004759	1,18	3,86
C	-28,44	9,6919	-2,93414	0,032476	-53,35	-3,52
C^2	0,24	0,0733	3,33804	0,020597	0,06	0,43
A*B	-2,22	5,0103	-0,44353	0,675915	-15,10	10,66
A*C	-1,25	1,8789	-0,66530	0,535314	-6,08	3,58
B*C	0,04	0,1879	0,22177	0,833269	-0,44	0,52

Tabulka A. 1 Odhad regresních koeficientů pro  $CHSK_{Cr}$  1. iterace

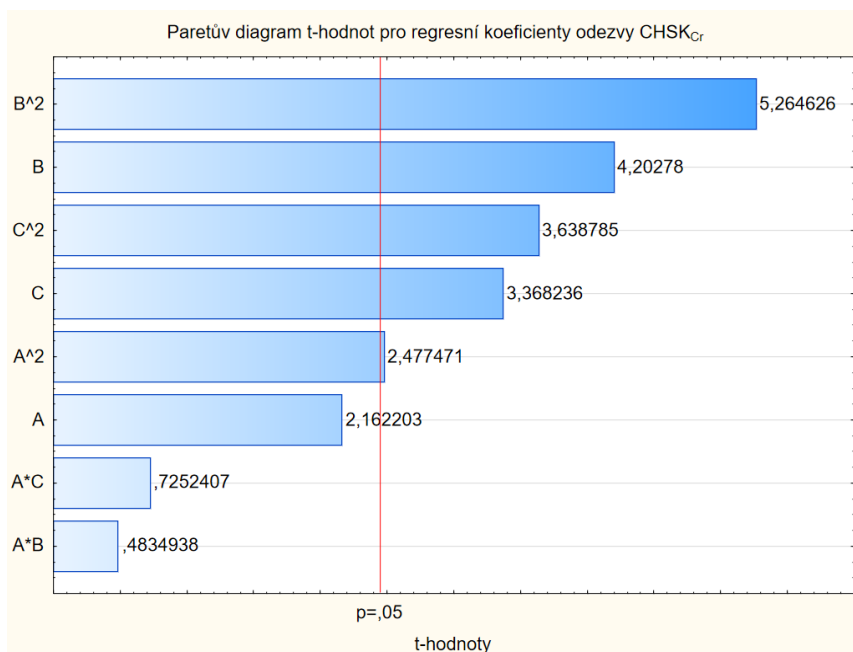


Obrázek A.1 Paretův diagram t-hodnot pro regresní koeficienty odezvy  $CHSK_{Cr}$  1. iterace

Efekt	Comment (B/Z/P)	CHSK Param.	CHSK Std.Err	CHSK t	CHSK p	-95,00% Cnf.Lmt	+95,00% Cnf.Lmt
<b>Intercept</b>		<b>16359,43</b>	<b>484,5103</b>	<b>33,76488</b>	<b>0,000000</b>	<b>15173,88</b>	<b>17544,99</b>
A		-593,98	274,7112	-2,16220	0,073852	-1266,18	78,21
A^2		118,52	47,8385	2,47747	0,047969	1,46	235,58
B		-96,02	22,8464	-4,20278	0,005668	-151,92	-40,12
B^2		2,52	0,4784	5,26463	0,001893	1,35	3,69
C		-27,60	8,1954	-3,36824	0,015075	-47,66	-7,55
C^2		0,24	0,0673	3,63879	0,010851	0,08	0,41
A*B		-2,22	4,5962	-0,48349	0,645883	-13,47	9,02
A*C		-1,25	1,7236	-0,72524	0,495605	-5,47	2,97
B*C	Pooled						

Tabulka A. 2 Odhad regresních koeficientů pro  $CHSK_{Cr}$  2. iterace

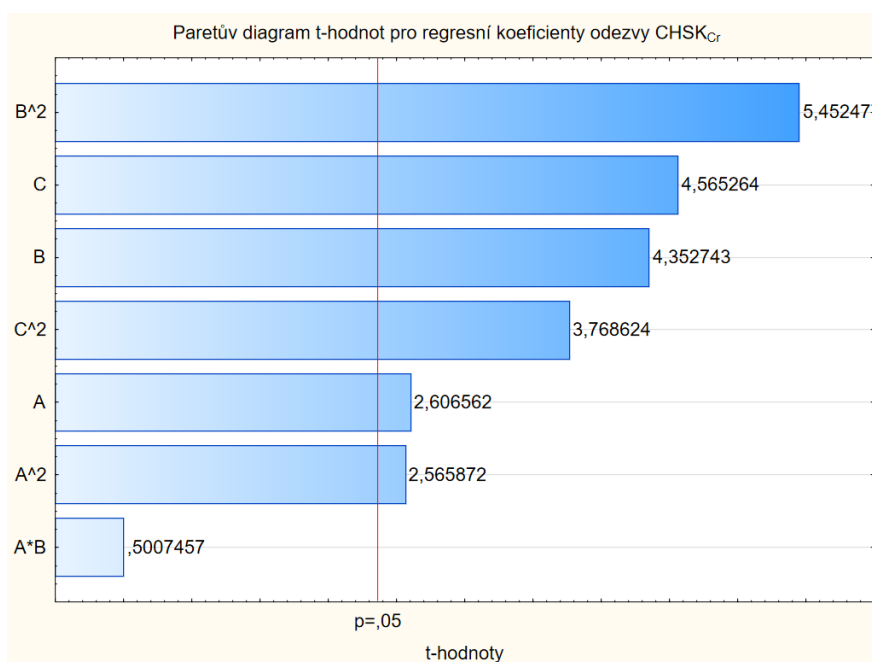




Obrázek A.2 Pareto diagram t-hodnot pro regresní koeficienty odezvy CHSK<sub>Cr</sub> 2. iterace

Efekt	Comment (B/Z/P)	CHSK Param.	CHSK Std.Err	CHSK t	CHSK p	-95,00% Cnf.Lmt	+95,00% Cnf.Lmt
<b>Intercept</b>		16515,68	419,0224	39,41479	0,000000	15524,85	17506,51
A		-656,48	251,8572	-2,60656	0,035088	-1252,03	-60,93
A <sup>2</sup>		118,52	46,1904	2,56587	0,037231	9,30	227,74
B		-96,02	22,0593	-4,35274	0,003344	-148,18	-43,86
B <sup>2</sup>		2,52	0,4619	5,45248	0,000953	1,43	3,61
C		-30,73	6,7311	-4,56526	0,002589	-46,65	-14,81
C <sup>2</sup>		0,24	0,0650	3,76862	0,006996	0,09	0,40
A*B		-2,22	4,4378	-0,50075	0,631908	-12,72	8,27
A*C	Pooled						
B*C	Pooled						

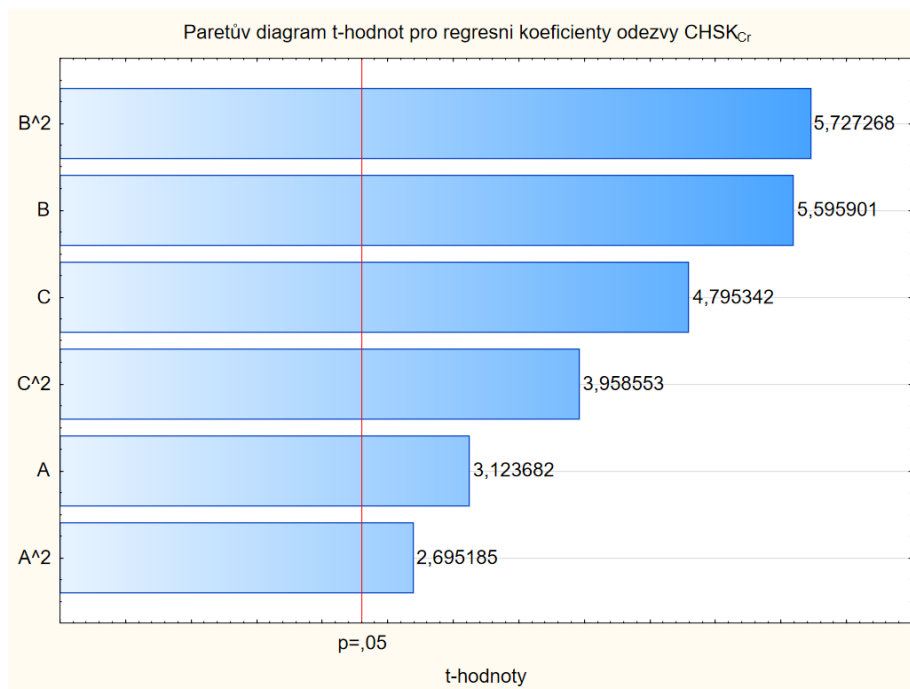
Tabulka A. 3 Odhad regresních koeficientů pro CHSK<sub>Cr</sub> 3. iterace



Obrázek A.3 Pareto diagram t-hodnot pro regresní koeficienty odezvy CHSK<sub>Cr</sub> 3. iterace

Efekt	Comment (B/Z/P)	CHSK Param.	CHSK Std.Err	CHSK t	CHSK p	-95,00% Cnf.Lmt	+95,00% Cnf.Lmt
<b>Intercept</b>		16626,79	338,3949	49,13430	0,000000	15846,45	17407,13
A		-700,93	224,3909	-3,12368	0,014150	-1218,37	-183,48
A^2		118,52	43,9742	2,69518	0,027277	17,11	219,92
B		-101,57	18,1515	-5,59590	0,000513	-143,43	-59,72
B^2		2,52	0,4397	5,72727	0,000440	1,50	3,53
C		-30,73	6,4081	-4,79534	0,001364	-45,51	-15,95
C^2		0,24	0,0618	3,95855	0,004186	0,10	0,39
A*B	Pooled						
A*C	Pooled						
B*C	Pooled						

Tabulka A. 4 Odhad regresních koeficientů pro CHSK<sub>C</sub> 4. iterace



Obrázek A.4 Paretův diagram t-hodnot pro regresní koeficienty odezvy CHSK<sub>C</sub> 4. iterace