entecho www.entecho.cz 1 | 2020
FAKULTA TECHNOLOGIE OCHRANY PROSTŘEDÍ VŠCHT PRAHA

Předčištění odpadních vod z produkce vína

Winery wastewater preatreatment

Nikola Musilová[1] | Martin Pečenka[2]

INFORMACE O ČLÁNKU

DOI 10.35933/ENTECHO.2020.003

HISTORIE
Datum doručení: 15. 3. 2020
Datum revize: 22. 7. 2020
Datum akceptace: 24. 7. 2020

AFILACE
VŠCHT Praha
Technická 5, CZ–166 28 Praha 6
[1]musilovo@vscht.cz
[2]martin.pecenka@vscht.cz

KLÍČOVÁ SLOVA
odpadní voda; čištění odpadních vod; odpadní voda z produkce vína; koagulace; flokulace; fyzikálně-chemické čištění; aerobní čištění; bioreaktor; SBR

KEYWORDS
winery wastewater; treatment; coagulation; flocculation; biological processes; physicochemical processes; aerobic treatment; bioreactor; SBR

ABSTRAKT

Práce se zabývá porovnáním procesů předčištění odpadních vod z výroby vína za laboratorních podmínek. Tyto vody jsou charakteristické nízkým pH a vysokým obsahem organických a nerozpuštěných látek. Nadlimitní hodnoty parametrů $CHSK_{Cr}$ a BSK_5 jsou často v rozporu s příslušným kanalizačním řádem, což komplikuje jejich odvádění a čištění na biologických čistírnách odpadních vod. Z fyzikálně chemických metod předčištění byla testována koagulace v kombinaci s flokulací. Zároveň byly provozovány dva vsádkové reaktory za rozdílných provozních podmínek. Cílem práce bylo nalezení efektivního a ekonomicky únosného postupu pro snížení hodnot $CHSK_{Cr}$ a BSK_5 za účelem přiblížení se limitům daných kanalizačním řádem.

ABSTRACT

COD removal from winery wastewater by physicochemical and biological treatment at lab scale was studied. Both experiments were performed with sludge from clarification under laboratory conditions. The aim of those experiments was to meet regulations. Coagulation under different pH was studied. By combination of coagulant Yesfloc (c) SG and flocculant Yesfloc® COE65 or flocculant Yesfloc® COEX88 28 % of COD was removed by pH = 6 and 27 % of COD was removed by pH = 8. Two SBR reactors under different conditions were studied. Average of COD removal with both SBR was 77 %, which met regulations. There was no significant lack of nutrients, which could occur in a long-term operation. The pH adjustment for SBR was not necessary. The composition and season dependency could be a problem for biological treatment, but the sludge adaptation was really quick.

1 Úvod

Práce se zabývá porovnáním procesů předčištění odpadních vod z výroby vína. Tyto vody jsou charakteristické nízkým pH a vysokým obsahem organických a nerozpuštěných látek. Nadlimitní hodnoty parametrů $CHSK_{Cr}$ a BSK_5 jsou často v rozporu s příslušným kanalizačním řádem, což komplikuje jejich odvádění a čištění na biologických čistírnách odpadních vod. V našem případě byla z fyzikálně chemických metod čištění odpadních vod testována koagulace v kombinaci s flokulací, z biologických byly provozovány dva vsádkové reaktory za rozdílných provozních podmínek. Cílem práce bylo nalezení efektivního a ekonomicky únosného postupu pro snížení hodnot $CHSK_{Cr}$ a BSK_5 za účelem přiblížení se limitům daných kanalizačním řádem.

1.1 Proces výroby vína

Dle Kostihové (2017) začíná proces výroby vína sběrem hroznů v optimální fázi zralosti a končí lahvováním. Během celého procesu vznikají tuhé či polotuhé odpady a odpadní vody, jejichž charakteristika závisí na konkrétní fázi výroby. Ta je ovlivněna výběrem postupu, který si zpracovatel vína volí.

Hrozny se buď rozdrtí a odstopkují už na vinici, nebo až po dopravení do místa zpracování. Příjem hroznů v místě zpracování probíhá s využitím gravitace a pásového dopravníku.

Rozdrcením a odstopkováním se získává rmut, který se u bílého vína obvykle scezuje (vzniká samotok), u červeného vína se nechává rmut naležet (vzniká intenzivnější extrakt a zároveň se rmut později lépe lisuje). V této fázi se přidává disiřičitan sodný ($Na_2S_2O_5$), který zamezuje nežádoucím oxidačním reakcím.

Následuje lisování, při němž se oddělují tuhé části rmutu od moštu pomocí lisů. Po lisování následuje úprava moštu, ta zahrnuje:

- provzdušnění (nahnilých, přesířených moštů nebo klaretů),
- odkalení (v malých vinařstvích prostou sedimentací po 12 až 24 hodin s následnou dekantací do jiné nádoby, ve velkých pomocí odstředivek),
- zvýšení cukernatosti,
- přídavek bentonitu (pro hrozny napadené hnilobou nebo ošetřované pesticidy),
- snižování acidity,
- úprava množství třísloviny (pomocí želatiny, kaseinu).

Až s upraveným moštem začíná samotné alkoholové kvašení, které probíhá v kvasných nádobách (reaktory z korozivzdorné oceli nebo kádě) uzavřených kvasným uzávěrem. Tento uzávěr zabraňuje přístupu vzduchu, ale umožňuje unikat oxidu uhličitému. U červených vín hraje po kvašení důležitou roli malolaktická fermentace, kdy dochází k přeměně kyseliny L-jablečné na kyselinu L-mléčnou a oxid uhličitý.

Po kvašení následuje školení (zrání) vína, kdy se víno skladuje za kontrolovaného přístupu vzduchu v sudech nebo dubových kádích (Giner Santonja et al., 2019) Účelem školení vína je:

- odstranit z vína zákal (vyčeřit ho a stabilizovat),
- zbavit ho přebytečného CO_2,
- zachovat aromatické látky,
- harmonizovat chuť a vůni.

Po dokvašení následuje první stáčení do jiné nádoby. U vín určených k vyzrávání delší dobu se provádí ještě druhé stáčení (6 až 10 týdnů po prvním). Kaly z druhého stáčení obsahují méně minerálních látek

Tabulka 1: Popis procesů produkce vína během jednoho roku (EPA, 2017)

období	měsíce v roce	popis
před sklizní	leden, únor	lahvování, čištění nádrží (NaOH), čištění ostatních nádrží a zařízení
brzká sklizeň	únor, březen	rapidně vzroste průtok odpadní vody (na 40 % týdenního průtoku), dominuje zpracování bílého vína
vrcholná sklizeň	březen–květen	maximální produkce odpadních vod, operace kolem sklizně jsou na maximu
pozdní sklizeň	duben–červen	průtok odpadní vody klesá zpět na 40 % maximálního týdenního průtoku, dominuje zpracování červeného vína, případně destilace ethanolu
po sklizni	květen–září	ukončuje se kvašení, na kvalitu odpadní vody má vliv čištění nádrží atd., kvalita vody je špatná
mimo sklizeň	červen–prosinec	nejnižší průtoky odpadních vod, méně než 30 % maximální týdenní produkce, kvalita vody závisí na konkrétních aktivitách

a vinanu, ale více bílkovin. Stáčení musí probíhat za omezeného přístupu vzduchu. Ve stočeném víně jsou obsaženy látky ve formě koloidů, které se odstraňují čiřením.

Lahvování předchází ještě poslední proces – filtrace, která má za úkol víno stabilizovat a vyčistit. Jako materiály se používají filtrační papír, bavlněná vlákna, celulóza, křemelina nebo perlit.

Sterilní lahve (0,7 až 0,75 l) se plní pomocí hadičky, využívající rozdílnou výšku hladin, nebo pomocí plnicího zařízení, případně plnicí sestavy. Plnicí zařízení je vždy zapotřebí udržovat co nejčistší.

1.2 Sezónní variabilita

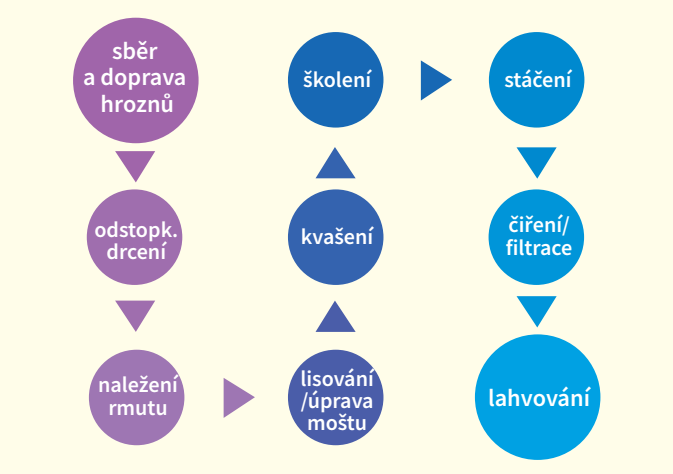
Produkce vína je proces závislý na roční době, díky čemuž se složení tuhých odpadů či odpadních vod v jednotlivých částech roku liší (Andreottola et al., 2009). Americká Agentura pro ochranu životního prostředí (EPA, 2017) rozděluje jeden rok na 6 období, ve kterých převažují určité procesy. Z Tab. 1 lze vyčíst, že všechny zásadní procesy kolem produkce vína se odehrají během tří čtvrtin roku, tudíž zbývající část roku téměř nevznikají odpady.

1.3 Vznik a vlastnosti odpadních vod

Odpady vznikají během celého procesu. Polotuhé odpady se obvykle oddělují pro pozdější odvodnění a neměly by se prát vodou, protože obsahují vysoké koncentrace organických látek (až 500 g/l) (Giner Santonja et al., 2019). Nejkoncentrovanější odpadní vody vznikají během stáčení a čiření. Přestože se v mnohém odpadní vody z produkce vína shodují, každý zpracovatel nakonec produkuje odpadní vodu s jedinečnými vlastnostmi (Andreottola et al., 2009).

Z popisu a schématu (Obr. 1) celého procesu výroby vína plyne, při kterých technologických procesech vznikají odpady. Podle americké Agentury pro ochranu životního prostředí (EPA, 2017) lze odpadní vody rozdělit dle procesu na:

- čištění nádrží (mlýnkoodzrňovací nádrže, nádoby z transportu hroznů, nádoby ze skladování rmutu, nádoby pro odkalení, kvasné nádoby, nádoby pro zrání)
- úklid podlah a prostor
- proplachování spojovacích článků výrobní linky (zachování sterility plnicího zařízení, přelévání do nových nádob při stáčení, odkalování)
- vymývání barelů (ze školení vína, ze stáčení, odkalování)
- ztráty rozlitím, nesprávnou manipulací, nehody
- obsluha a provoz stáčecího zařízení
- odpady z filtračního zařízení (po prvním či druhém stáčení, před lahvováním)
- odpadní voda z laboratoře (po testování před lahvováním, příp. v průběhu celého procesu)
- dešťová voda zachycená v systému nakládání s odpadními vodami (neuvažujeme)



Obr. 1: Schéma výroby vína

Odpadní vody z produkce vína se mohou lišit barvou, která je typicky žlutá až tmavě červená (v případě vyššího obsahu fenolických sloučenin). I přes různé zabarvení mají tyto odpadní vody společné:

- vysoký obsah organických látek, vyjádřeno jako $CHSK_{Cr}$ od 11 do 110 g/l,
- nízké pH (Strong a Burgess, 2008),
- vysoké množství veškerých látek, příp. nerozpuštěných látek.

Z výzkumů plyne, že velkou část organických látek tvoří cukry a organické kyseliny. Kromě nich tyto odpadní vody obsahují:

- etanol,
- kvasinky,
- bílkoviny,
- anorganické látky,
- fenolické sloučeniny.

Fenolické sloučeniny mohou působit inhibičně při biologickém čištění, toxicky (při 5 až 25 g/l) pro vodní organismy. Ve vyšších koncentracích se vyskytují u odpadních vod z produkce červených vín než z bílých (Strong a Burgess, 2008) .

Vliv na hodnotu pH mají především vznikající organické kyseliny, ale výsledné pH může být ovlivněno používáním alkalických roztoků při odstraňování vinanů, nebo během kondicionování lahví (EPA, 2017).

Ve většině případů mívají provozovatelé problém plnit limity pro vypouštění do kanalizace právě pro nízké pH, vysokou $CHSK_{Cr}$ a BSK_5.

Biodegrabilita

V případě, že se uvažuje o biologickém čištění OV, je zapotřebí vědět, zda je znečištění biologicky rozložitelné a za jakých podmínek. Za biologicky čistitelné vody lze považovat ty, u kterých je poměr BSK_5/CH-

Tabulka 2: Snížení sledovaných parametrů u fyzikálně chemických procesů

proces	NL_{105}	turbidita	$CHSK_{Cr}$	poznámky
srážení těžkých kovů	90 %		9 %	96 % Cu, 76 % Zn
sedimentace + flokulace	98 %	44 %	20–40 %	sépiolit a modifikovaný sépiolit $CHSK_{Cr}$(vstup) = 2 920 až 4 940 mg/l
koagulace + flokulace	95,4 %		68 %	$Ca(OH)_2 + Al_2(SO_4)_3$
koagulace + flokulace		97 %	85 %	$Ca(OH)_2 + Al_2(SO_4)_3$ na aerobně stabilizovaný kal, snížení VL o 99 %
elektrokoagulace			42 %	$CHSK_{Cr}$(vstup) = 1 500 až 17 000 mg/l snížení 89 % P_{celk}, snížení BSK_5 o 28 %
elektrokoagulace + kořenová čistírna OV			98 %	voda zředěná 1:1, doba zdržení 23 dní snížení BSK_5 o 97 %
koagulace chitosanem	80 %	92 %	73 %	$CHSK_{Cr}$(vstup) = 1 550 mg/l

SK_{Cr} minimálně 0,5 (Pitter, 2009). Andreottola et al. (2009) říká, že se tento poměr u odpadních vod z produkce vína pohybuje od 74 do 95 % (měřeno v období sklizně hroznů).

Protože k biologickému čištění potřebují mikroorganismy nejen organické látky, ale i nutrienty a případně stopové prvky, byl empiricky stanoven poměr BSK_5: N : P pro aerobní (100:5:1) i anaerobní (800:5:1) podmínky (Moletta, 2005). Poměr je pro aerobní čištění často nevyrovnaný a nutrienty se musí dodávat ve formě amoniakálního dusíku a fosforečnanů, pro anaerobní podmínky obvykle tento poměr stačí a nutrienty se dodávat nemusejí. Vliv na biologickou čistitelnost může mít:

- koncentrace organických látek v odpadní vodě,
- pH,
- případné toxické nebo inhibiční působení látek, které v odpadní vodě mohou být přítomny.

O biologickém čištění lze v tomto případě uvažovat zejména díky vhodnému poměru BSK_5 a $CHSK_{Cr}$ v rozpuštěné formě znečištění, ale v kombinaci s předčištěním, kvůli příliš vysoké celkové $CHSK_{Cr}$ a s tím souvisejícím vysokým obsahem nerozpuštěných látek.

1.4 Procesy čištění odpadních vod z výroby vína

Pokud chce producent odpadní vody z výroby vína vypouštět tyto vody do vod povrchových, musí splnit podmínku uvedenou v odst. (1) § 4 NV č. 401/2015 Sb., tj. zajistit jejich biologické vyčištění. Pokud nemá k dispozici vlastní mechanickobiologickou čistírnu odpadních vod a stanoveny příslušné limity pro vypouštění, musí zajistit vyčištění těchto vod jiným způsobem, obvykle vypouštěním do kanalizace a společným čištěním na nejbližší komunální čistírně odpadních vod. Je tedy nutno uzavřít smlouvu mezi producentem odpadních vod a provozovatelem kanalizační sítě, kdy producent musí plnit limity uvedené v této smlouvě, tj. podmínky platného kanalizačního řádu.

Těchto podmínek lze dosáhnout předčištěním POV v místě vzniku před jejich vypuštěním do kanalizace, např. snížením hodnoty $CHSK_{Cr}$, BSK_5, nerozpuštěných látek a neutralizací. Snížení může být dosaženo mnoha způsoby, zjednodušeně je lze rozdělit na procesy fyzikálně chemické, biologické, nebo jejich kombinace.

Dle koncentrace organického znečištění odpadních vod se lze rozhodnout, kterému procesu dát přednost. Od 1000 mg/l BSK_5 jsou ekonomicky nejvýhodnější anaerobní procesy, následované kombinací anaerobní-aerobní procesy. Aerobní procesy jsou nejvhodnější pro proudy odpadních vod s nízkými koncentracemi organických látek (Bindzar, Janda, et al., 2009). Případně lze uvažovat fyzikálně chemické předčištění následované biologickým čištěním v aerobním stupni (odtud může být předčištěná voda vypouštěna na ČOV).

Fyzikálně-chemické procesy

Při všech fyzikálně-chemických procesech je nejčastěji sledováno snižování hodnoty RL_{celk}, turbidity a $CHSK_{Cr}$. Mezi úspěšně aplikované procesy fyzikálně chemického čištění patří (Ioannou et al., 2015):

- srážení těžkých kovů pomocí chelatačních činidel (Andreottola et al., 2009)
- sedimentace s přídavkem flokulantu (Rytwo et al., 2011),
- koagulace v kombinaci s flokulací (Braz et al., 2010),
- koagulace chitosanem (Rizzo et al., 2010),
- elektrokoagulace (Kirzhner et al., 2008),
- elektrokoagulace Fe, Al elektrodami (Kara et al., 2013).

Přehled účinností lze vidět v Tab. 2. Při srážení těžkých kovů šlo o předčištění zaměřené na kovy, proto nedošlo k výraznému snížení $CHSK_{Cr}$ (Andreottola et al., 2007).

Předčištění pomocí přírodního koagulantu chitosanu (Rizzo et al., 2010) bylo testováno jako alternativa ke koagulantům na bázi kovů (kvůli opětovnému využití kalu).

Podobných výsledků jako s chitosanem dosáhla koagulace v kombinaci s flokulací, zejména ve snížení NL_{105}. Ještě lepších výsledků bylo dosaženo při aplikaci na aerobně stabilizovaný kal.

Experimenty s elektrokoagulací (Kirzhner et al., 2008) prokázaly poměrně dobré snížení hodnoty $CHSK_{Cr}$ a celkového fosforu, ale snížení BSK_5 pouze o 28 %. $CHSK_{Cr}$ se dále podařilo snížit přidáním O_3, zatímco H_2O_2 měl opačný efekt. Následovaly experimenty s dvoustupňovým uspořádáním. Po prvním stupni elektrokoagulace voda přecházela do druhého stupně, což byla nádrž s vodními rostlinami. Pro 8000 m^3/rok byla vypočítána ekonomická návratnost 4 roky.

Kara et al. (2013) testovali elektrokoagulaci pomocí dvou různých elektrod (Al, Fe) s OV na přítoku s hodnotami $CHSK_{Cr}$ 25 200 až 28 640 mg/l. Vliv zde mělo počáteční pH, hustota proudu a doba trvání procesu. Lepší výsledky přineslo použití Al elektrody, ale v obou případech zůstávalo příliš vysoké $CHSK_{Cr}$ na odtoku (13 810 mg/l pro Al a 15 200 mg/l pro Fe elektrodu). Z tohoto důvodu by mohla být elektrokoagulace aplikována jako předčištění, popřípadě dočištění pro jinou technologii.

Nejlepšího výsledku ze zmíněných testovaných procesů dosáhla koagulace s chitosanem, která měla nejvyšší účinnost odstranění $CHSK_{Cr}$ a nejnižší zbytkovou koncentraci $CHSK_{Cr}$. Následována byla elektrokoagulací s Al a Fe elektrodou, koagulací v kombinaci s flokulací a jako nejméně účinný proces se jeví chemické srážení pomocí chelatačních činidel. Z tohoto důvodu bylo v praktické části práce testováno použití koagulantů zejména na přírodní bázi v kombinaci s flokulanty.

Biologické čištění

Výhodou biologických procesů je jejich ekologická nezávadnost a to, že jsou nákladově efektivní. Nedokážou ale odstranit organické látky, které jsou v odpadních vodách v tak vysokých koncentracích. Biologických procesů bylo studováno mnoho, a to:

- různé typy reaktorů (UASB, SBR, rotační biofilmový reaktor, membránový bioreaktor atd.)
- vliv na funkci městské čistírny odpadních vod (Haynes et al., 1972; Šaldová, 2014).

Sledovala se především účinnost odstranění $CHSK_{Cr}$, BSK_5, celkového dusíku a fosforu.

Konvenčním čištěním pomocí aktivovaného kalu lze dosáhnout snížení $CHSK_{Cr}$ až o 98 % (při přítoku 2 000 až 9 000 mg/l), 85 % snížení $P–PO_4^{3-}$ a 50 % BSK_5 (Fumi et al., 1995) a navíc zde podle autorů vyvstalo několik výhod:

- nebylo zapotřebí upravovat pH,
- vznikalo malé množství kalu,
- čistírna zvládala různá zatížení,
- nebylo zapotřebí přidávat nutrienty.

Dobrá účinnost byla zaznamenána u vsádkového reaktoru ($CHSK_{Cr}$(přítok) = 5 200 až 17 900 mg/l), kdy docházelo k odstranění 95 % $CHSK_{Cr}$, téměř 98 % BSK_5, 50 % celkového dusíku a 88 % celkového fosforu. Výsledky těchto experimentů ukázaly, že díky výši investice a provozním nákladům je tento proces vhodným řešením pro malé zpracovatele vína (do 730 m^3/rok).

Většina zde uvedených biologických procesů není považována za předčištění, ale jedná se o čištění sekundární, navazující na předčištění.

Další procesy čištění odpadních vod z produkce vína

Mezi další studované procesy patří (Ioannou et al., 2015):

- membránové separační procesy,
- pokročilé oxidační procesy,
- kombinace biologických procesů s pokročilými oxidačními procesy.

2 Experimentální část

Pro experimentální část byly pro dostupnost a efektivitu zvoleny:

- koagulace v kombinaci s flokulací a
- provoz dvou vsádkových reaktorů
- za současného sledování snižování hodnoty $CHSK_{Cr}$.

2.1 Popis vzorku

Vzorky byly dodány v několika datech. Dodané odpadní vody spadají dle EPA (2017) do kategorií „po sklizni“ a „mimo sklizeň“, protože se jednalo o vodu z odkalování. Dle výsledků $CHSK_{Cr}$ v Tab. 3 lze vidět, že hodnoty nekolísají v rámci měsíců, ale několika dnů. Hodnota pH vzorku se pohybovala mezi 4,0 až 5, později vzrostla až na 8 (důsledek probíhajících reakcí ve skladovací nádobě, i přes uchovávání v lednici).

Tabulka 3: Hodnoty $CHSK_{Cr}$ testovaných vzorků

datum	jednotka	$CHSK_{Cr}$
8. října	mg/l	64 000
16. října	mg/l	29 900
22. října	mg/l	42 900
30. října	mg/l	11 600
6. listopadu	mg/l	19 400

Tabulka 4: Poměr $CHSK_{Cr}$ a BSK_5 vybraného vzorku

ukazatel	jednotka	hodnota
$CHSK_{Cr\ (nefiltrovaná)}$	mg/l	42 900
$CHSK_{Cr\ (filtrovaná)}$	mg/l	34 800
$BSK_{5\ (nefiltrovaná)}$	mg/l	41 200
$BSK_{5\ (filtrovaná)}$	mg/l	31 300

Rozbor v Tab. 4 ukazuje, že poměr mezi BSK_5 a $CHSK_{Cr}$ je u filtrovaného i nefiltrovaného vzorku velice dobrý (96 %, 90 %), tudíž se jedná o odpadní vodu vhodnou pro biologické čištění. Převážná většina $CHSK_{Cr}$ se navíc vyskytuje v rozpuštěné formě, opět vhodnější pro biologické čištění. Poněkud hůře je na tom tato odpadní voda z hlediska nutrientů, viz Tab. 5.

Tabulka 5: Poměr nutrientů pro aerobní čištění, filtrov. vzorek z 8. 10. 2019

ukazatel	jednotka	ideální poměr	reálná OV	přepočet na reálnou OV
C ($CHSK_{Cr}$)	mg/l	200	42 950	42 950
N	mg/l	5	37	1075
P	mg/l	1	29	215

2.2 Použitá metodika

Stanovení chemické spotřeby kyslíku

Pro stanovení chemické spotřeby kyslíku pomocí dichromanu draselného bylo použito metody ČSN ISO 75 7521 Stanovení chemické spotřeby kyslíku ($CHSK_{Cr}$) – Metoda ve zkumavkách (ČNI, 2008). Jedná se o oxidaci za silně kyselých podmínek a za katalýzy stříbrnými ionty po dobu dvou hodin při 150 °C. Pro maskování chloridů, které by způsobovaly pozitivní chybu stanovení, se přidává síran rtuťnatý. Koncentrace chromitého iontu, vzniklého redukcí z dichromanu draselného oxidací organických látek, se stanovuje po vychladnutí spektrofotometricky při vlnové délce 600 nm. Rozsah stanovení je 10 až 1 000 mg/l. V případě stanovení $CHSK_{Cr}$ filtrovaného vzorku proběhla filtrace přes běžný laboratorní papírový filtr Munktell 388.

Stanovení BSK_5

Stanovení BSK_5 probíhá podle ČSN EN 1899-1 Jakost vod – Stanovení biochemické spotřeby kyslíku po n dnech (BSKn) – Část 1: Zřeďovací a očkovací metoda s přídavkem allylthiomočoviny (ČNI, 1999). Pětidenní biochemická spotřeba kyslíku se vypočítá jako rozdíl hmotnostních koncentrací rozpuštěného kyslíku, stanoveného nultý a pátý den ve vzorku, inkubovaném za inhibice nitrifikace (pomocí allylthiomočoviny) a podmínek: pět dní, 20 °C, za vyloučení přístupu atmosférického kyslíku a světla, ale při zajištění aerobních podmínek v průběhu celého stanovení.

Stanovení amoniakálního dusíku

Pro stanovení amoniakálního dusíku byla použita modifikace metody dle Horákové (2007). Jedná se o reakci amoniaku a hydroxidů alkalických kovů s Nesslerovým činidlem za vzniku jodidu. Vzniká žlutohnědá sraženina, jejíž intenzita se stanovuje po 10 minutách spektrofotometricky při vlnové délce 425 nm.

Stanovení dusičnanového dusíku

Pro stanovení dusičnanového dusíku se používá metody dle ČSN 75 7455 Jakost vod – Stanovení dusičnanů – Fotometrická metoda s 2,6–dimethylfenolem – Metoda ve zkumavkách (ÚNMZ, 2009) Za přítomnosti kyseliny amidosírové, směsi kyselin sírové a fosforečné reagují dusičnany s 2,6-dimethylfenolem. Vzniká červeně zabarvený 2,6-dimethyl-4-nitrofenol. Intenzita zabarvení se měří spektrofotometricky po 10 min při vlnové délce 360 nm.

Stanovení orthofosforečnanového fosforu

Pro stanovení orthofosforečnanového fosforu byla použita modifikace metody dle normy ČSN EN ISO 6878 Jakost vod – Stanovení fosforu – Spektrofotometrická metoda s molybdenanem amonným (ČNI, 2005a). K 5 ml vzorku se přidá 0,5 ml směsného činidla, což je směs roztoků kyseliny sírové, molybdenanu amonného, vinanu antimonylo-draselného a kyseliny askorbové. Po 15 minutách se měří absorbance spektrofotometricky při vlnové délce 880 nm (Horáková, 2007).

Stanovení nerozpuštěných látek

Stanovení probíhalo dle ČSN EN 872 (757349) Jakost vod – Stanovení nerozpuštěných látek – Metoda filtrace filtrem ze skleněných vláken (ČNI, 2005b). Po homogenizaci se známé množství vzorku zfiltruje přes membránový filtr (o porozitě 0,45 µm) pomocí vakuové filtrace. Po vysušení při 105 °C se po dvou hodinách filtr se vzorkem zváží. Rozdíl hmotností samotného filtru a vysušeného vzorku s filtrem je považován za nerozpuštěný podíl a vyjadřuje se v mg/l. Hmotnost m_1 je hmotnost samotného filtru, m_2 je hmotnost vysušeného vzorku s filtrem (obojí v mg), objem V je roven objemu filtrovaného vzorku v litrech.

$$\rho\,(NL_{105}) = \frac{(m_2 - m_1)}{V}$$

3 Výsledky

Při výběru testovaných procesů čištění odpadních vod hrály nejdůležitější roli:

- dostupné informace v literatuře,
- vlastnosti vzorků a možnosti, které jsme měli v laboratoři k dispozici.

3.1 Vsádkové bioreaktory

V první sérii testů byly provozovány dva vsádkové reaktory. Oba míchané magnetickým míchadlem, aerované, o objemu 3,5 l, se vsádkou 3 l (později 2,5 l). Experimenty probíhaly 15 dní, lze je rozdělit na několik částí:

- adaptace (čtyři dny)
- aerace homogenizované odpadní vody (5. až 7. den)
- aerace dekantované odpadní vody (8. až 11. den)
- aerace vzorku odlišné homogenizované odpadní vody (12. až 15. den)

Adaptace aktivovaného kalu probíhala tak, že bylo do reaktoru č. 1 na počátku experimentu přidáno 100 ml inokula (z ÚČOV Praha) a nutrienty (ve formě roztoků NH_4Cl, KH_2PO_4), aby byl zajištěn odpovídající poměr C : N : P pro aerobní čištění (viz Tab. 5). Reaktor č. 2 byl pouze provzdušňován. Výměna vsádek při adaptaci probíhala po 24 hodinách. Na konci adaptace musel být nainstalován jeden společný aerační kompresor SECOH o větším výkonu (pro oba reaktory), původně instalované akvaristické kompresory nezvládaly reaktory provzdušňovat. Po výměně kompresorů docházelo k nadměrnému vzniku pěny, která expandovala z reaktoru.

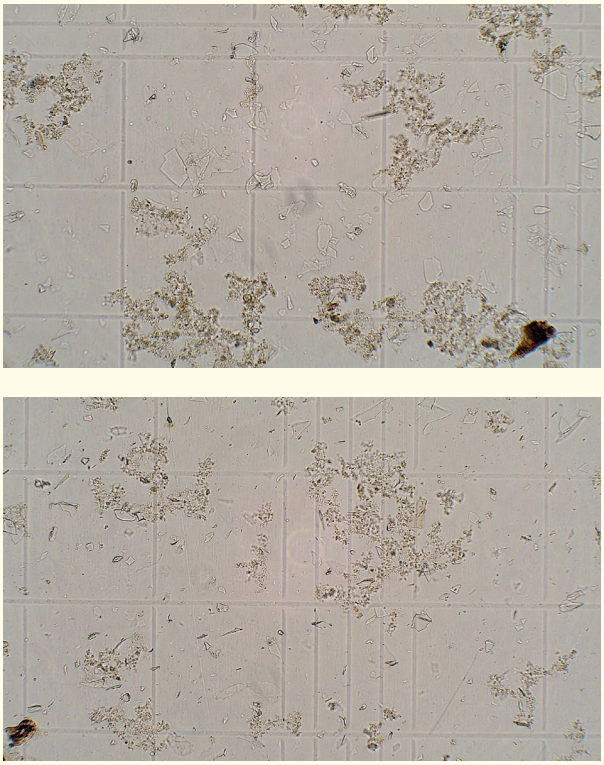
Ve druhé části experimentů probíhala aerace homogenizované odpadní vody, bez přídavku nutrientů. Objem vsádky byl snížen na 2,5 l (0,5 l odsedimentovaného kalu, 2 l vzorku), kvůli nadměrnému pěnění.

Stejným způsobem probíhala třetí část experimentu s dávkováním dekantované odpadní vody i čtvrtá část experimentů s odlišným, rovněž s dekantovaným vzorkem.

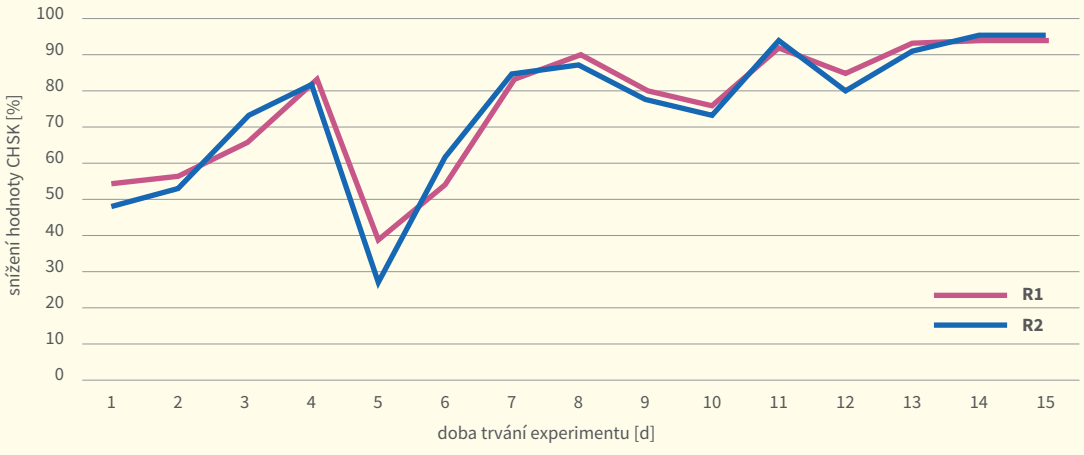
Čtrnáctý den experimentů byl proveden mikroskopický rozbor kalu z obou nádrží, ze kterého vyplynulo, že obě nádrže jsou srovnatelně biologicky oživené. Mikroskopický obraz se blíží aktivovanému kalu, viz Obr. 2, ale za přítomnosti anorganických partikulí (zřejmě vysrážené vinany, které by případně mohly poškozovat aerační zařízení). U inokulovaného reaktoru č. 1 docházelo vizuálně k mnohem lepší sedimentaci.

Z výsledků testů vsádkových reaktorů (viz Obr. 3) vyplynulo, že:

- nebyl výrazný rozdíl mezi reaktorem s inokulem (a nutrienty) a bez něj, s výjimkou sedimentace
- v obou reaktorech docházelo ke srovnatelné účinnosti odstranění hodnot $CHSK_{Cr}$



Obr. 2: Mikroskopický obraz biomasy – reaktor 1 (nahoře), reaktor 2 (dole)



Obr. 3: Snížení hodnoty $CHSK_{Cr}$ v reaktorech 1 a 2

- rozbor aktivovaného kalu neprokázal výrazný rozdíl mezi oběma reaktory
- kvůli pěnění byl problém s provzdušňováním reaktorů
- inhibiční vliv na biomasu neprokázán
- značnou nevýhodou jsou skokové změny hodnot $CHSK_{Cr}$ a průtoků (viz den pátý)
- srážení vinanů by mohlo ovlivňovat funkčnost a životnost aeračních elementů.

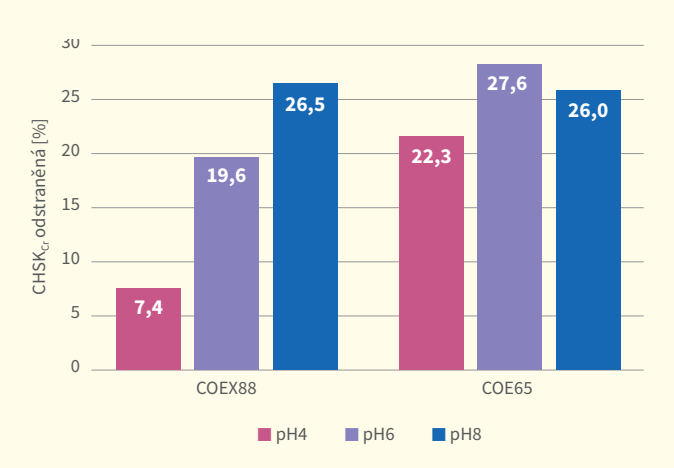
3.2 Koagulace a flokulace

Druhá série testů byla zaměřena na fyzikálně chemické procesy. Testována byla jednoduchá, funkční a relativně levná metoda – kombinace koagulace s flokulací.

První dílčí test byl zaměřen na výběr vhodného koagulantu. Ten probíhal nadávkováním koagulačního činidla do kádinky umístěné ve flokulátoru, kde po dobu jedné minuty probíhala fáze rychlého míchání následovaná 20 minutami pomalého míchání. Vzniklá sraženina byla vyhodnocena vizuálně, nejlepší výsledek byl otestován v kombinaci s různými flokulanty. Výběr koagulantu byl nakonec jednoduchý, protože u vzorku č. 2 vznikala sraženina pouze s organickým koagulantem na bázi pryskyřice Yesfloc® SG, viz Tab. 6.

Druhý dílčí test byl zaměřen na výběr vhodného flokulantu. Všechny následující testy byly provedeny po nadávkování 2 ml 10% Yesfloc ® SG do kádinek s 200 ml odpadní vody. Testovány byly flokulanty Yesfloc® kationaktivní, anionaktivní, na olejové i vodní bázi, práškové, emulzní, síťovaný polymer, s nízkými, středními i vysokými náboji.

Po úspěšném vytvoření vloček ve flokulační stanici (jedna minuta rychlého míchání koagulantu, 20 minut fáze pomalého míchání po přidání flokulantu) a následné sedimentaci jednu hodinu byl odebrán vzorek ze čtyř centimetrů pod hladinou a stanovena zbytková hodnota



Obr. 4: Vliv pH na snížení $CHSK_{Cr}$ u Yesfloc ® COEX88 a Yesfloc ® COE65

$CHSK_{Cr}$. V první části testování flokulantů probíhaly experimenty při pH 7, flokulanty byly zředěné na 0,3 % (olejová báze), 0,5 % (vodní báze) a 0,1 % (práškové flokulanty). Výsledky v Tab. 7 ukazují, o kolik procent se snížila $CHSK_{Cr}$ vzorku, případně, že ke vzniku vloček vůbec nedošlo.

Z fungujících flokulantů byly vybrány dva s nejlepším výsledkem (Yesfloc® COEX88 a Yesfloc® COE65), u kterých byl sledován vliv pH. Výsledky lze vidět na Obr. 4.

Z výsledků koagulace a flokulace vyplynulo, že:

- jediným funkčním koagulantem byl Yesfloc® SG
- fungovaly kationaktivní flokulanty s vysokým nábojem Yesfloc® COEX88 a Yesfloc® COE65
- při původním pH byla nejnižší účinnost testovaných flokulantů
- nejvyšší účinnosti měl flokulant Yesfloc® COE65 při pH 6, následovaný Yesfloc® COEX88 při pH 8
- při nejvyšší účinnosti bylo dosaženo snížení $CHSK_{Cr}$ o 27,6 % pro Yesfloc® COE65 při pH 6, při pH 8 pro Yesfloc® COEX88 o 26,5 %.

4 Diskuse a závěr

Procesy pro čištění původem stejných, ale vlastnostmi odlišných vod z produkce vína, se v různých případech různí. Každá odpadní voda je specifická a nelze předem říci, co přesně bude fungovat. Je vždy nutné uvažovat konkrétní vlastnosti, které odpadní voda má, možnosti, které máme k dispozici a výslednou efektivitu v poměru k nákladům na čištění odpadních vod.

Z fyzikálně-chemických procesů lze za efektivní předčištění považovat koagulaci v kombinaci s flokulací (zejména snížení celkových nerozpuštěných látek, turbidity a velké části $CHSK_{Cr}$). V našich experimentech jsme došli k těmto závěrům:

- pomocí koagulantu Yesfloc® SG a flokulantu Yesfloc® COE65 byla snížena hodnota $CHSK_{Cr}$ o 27,6 % při pH = 6,
- pomocí koagulantu Yesfloc® SG a flokulantu Yesfloc® COEX88 o 26,5 % při pH = 8,
- při nezměněném pH byla nejnižší účinnost sledovaných flokulantů.

Za lepší výsledek z těchto dvou lze považovat první, protože se nemuselo zvyšovat pH o 4 jednotky, ale pouze o 2.

Lepšího výsledku bylo dosaženo samotným biologickým čištěním, protože se jedná o vody velice dobře biologicky čistitelné, ale zbytková hodnota $CHSK_{Cr}$ je stále vysoká, proto se obvykle kombinuje ještě s předčištěním, popř. s dočištěním. V našich experimentech jsme došli k těmto závěrům:

- biologické čištění dekantovaných odpadních vod technologií SBR bylo více než uspokojivé (průměrné snížení $CHSK_{Cr}$ o 77 %),
- v krátkodobém experimentu se neprojevil významný vliv nedostatku nutrientů,
- nárazově se mění složení a průtok OV, což může mít negativní vliv na funkci biologického čištění.

Tabulka 6: Přehled testovaných koagulantů

koagulant	$Al_2(SO_4)_3$	$Fe_2(SO_4)_3$	$AlCl_3$	PAC	PA	$NaAlO_2$	Yesfloc® SG
reakce	NE	NE	NE	NE	NE	NE	ANO

Tabulka 7: Snížení $CHSK_{Cr}$ u použitých flokulantů Yesfloc ®, pH = 7

flokulant	jednotka	COEX88	CWE65	CWE80	CWE823	COE30	COE65
V	Ml	1	–	–	4	2	1,5
$CHSK_{Cr}$	%	23	–	–	14	20	22

Při průměrném 77% snížení hodnoty $CHSK_{Cr}$ u dekantované odpadní vody v biologické části byla překonána hranice daná kanalizačním řádem (800 mg/l), ale až v posledních etapách experimentu. Během série testů došlo k rozvoji biomasy kalu a její adaptaci na substrát. Protože koagulace s flokulací odstraňuje převážně nerozpuštěné znečištění, a protože se $CHSK_{Cr}$ z větší části vyskytuje jako rozpuštěná, lze předpokládat, že kombinací obou procesů by bylo dosaženo srovnatelných výsledků i v provozním měřítku.

Finančně nejnáročnější v reálném systému budou náklady na koagulanty a flokulanty a provzdušňování aktivačního systému, případně řešení vlivu vinanů na aerační elementy, nadměrné pěnění či zápach.

5 Literatura

Andreottola, G.; Cadonna, M.; Foladori, P.; Gatti, G.; Lorenzi, F.; Nardelli, P., 2007. *Heavy metal removal from winery wastewater in the case of restrictive discharge regulation.* Water Sci Technol 56(2), 111–120. https://doi.org/10.2166/wst.2007.479

Andreottola, G.; Foladori, P.; Ziglio, G., 2009. *Biological treatment of winery wastewater: an overview.* Water Sci Technol 60(5), 1117–1125. https://doi.org/10.2166/wst.2009.551

Bindzar, J.; Janda, V.; Jeníček, P.; Růžičková, I.; Strnadová, N., 2009. *Základy úpravy a čištění vod.* Vydavatelství VŠCHT, Praha.

Braz, R.; Pirra, A.; Lucas, M. S.; Peres, J. A., 2010. *Combination of long term aerated storage and chemical coagulation/flocculation to winery wastewater treatment.* Desalination 263(1), 226–232. https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.063

ČNI, 2008. ČSN ISO 15705 (757521) *Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku ($CHSK_{Cr}$) – Metoda ve zkumavkách* (No. ČSN ISO 15705). Český normalizační institut, Praha.

ČNI, 2005a. ČSN EN ISO 6878 *Jakost vod – Stanovení fosforu – Spektrofotometrická metoda s molybdenanem amonným* (No. ČSN EN ISO 6878). Český normalizační institiut, Praha.

ČNI, 2005b. ČSN EN 872 (757349) *A Jakost vod – Stanovení nerozpuštěných látek – Metoda filtrace filtrem ze skleněných vláken* (No. ČSN EN ISO 872). Český normalizační institiut, Praha.

ČNI, 1999. ČSN EN 1899-1 (757517) *Jakost vod – Stanovení biochemické spotřeby kyslíku po n dnech (BSKn) – Část 1: Zřeďovací a očkovací metoda s přídavkem allylthiomočoviny* (No. ČSN EN 1899-1). Český normalizační institut, Praha.

EPA, 2017. *EPA guidelines for wineries and distilleries.* Environment Protection Authority, Adelaide, South Australia.

Fumi, M. D.; Parodi, G.; Parodi, E.; Silva, A.; Marchetti, R., 1995. *Optimisation of longterm activatedsludge treatment of winery wastewater.* Bioresource Technology 52(1), 45–51. https://doi.org/10.1016/0960-8524(94)00001-H

Giner Santonja, G.; Karlis, P.; Raunkjær Stubdrup, K.; Roudier, S., 2019. *Best Available Techniques (BAT) reference document for the food, drink and milk industries: Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control).* Publications Office of the European Union. https://doi.org/10.2760/243911

Haynes, E.; Stevens, G.; Russell, P., 1972. *Winery wastewater treatment,* In: Proceedings Third National Symposium on Food Processing Wastes. U.S. Environmental protection agency, Corvallis, Oregon, 311–322.

Horáková, M., 2007. *Analytika vody,* dotisk 2. vydání. ed. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha.

Ioannou, L. A.; Puma, G. L.; Fatta-Kassinos, D., 2015. T*reatment of winery wastewater by physicochemical, biological and advanced processes: A review.* Journal of Hazardous Materials 286, 343–368. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.043

Kara, S.; Gürbulak, E.; Eyvaz, M.; Yüksel, E., 2013. *Treatment of winery wastewater by electrocoagulation process.* Desalination and Water Treatment 51(28–30), 5421–5429. https://doi.org/10.1080/19443994.2013.770223

Kirzhner, F.; Zimmels, Y.; Shraiber, Y., 2008. *Combined treatment of highly contaminated winery wastewater.* Separation and Purification Technology 63(1), 38–44. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.03.034

Kostihová, L., 2017. *Možnosti technologických postupů při výrobě vína a jejich optimalizace* (Bakalářská práce). Mendelova univerzita v Brně Agronomická fakulta Ústav technologie potravin, Brno.

Moletta, R., 2005. *Winery and distillery wastewater treatment by anaerobic digestion.* Water Sci Technol 51(1), 137–144. https://doi.org/10.2166/wst.2005.0017

Pitter, P., 2009. *Hydrochemie,* 4. ed. Vysoká škola chemicko-technologická, Praha.

Rizzo, L.; Lofrano, G.; Belgiorno, V., 2010. *Olive Mill and Winery Wastewaters Pre-Treatment by Coagulation with Chitosan.* Separation Science and Technology 45(16), 2447–2452. https://doi.org/10.1080/01496395.2010.487845

Rytwo, G.; Rettig, A.; Gonen, Y., 2011. *Organosepiolite particles for efficient pretreatment of organic wastewater: Application to winery effluents.* Applied Clay Science 51(3), 390–394. https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.12.029

Strong, P. J.; Burgess, J. E., 2008. *Treatment Methods for Wine-Related and Distillery Wastewaters: A Review.* Bioremedia-tion Journal 12(2), 70–87. https://doi.org/10.1080/10889860802060063

Šaldová, L., 2014. *Provozování čistíren odpadních vod během podzimní vinařské kampaně* (Diplomová práce). Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební, Brno.

ÚNMZ, 2009. ČSN 75 7455 *Jakost vod – Stanovení dusičnanů – Fotometrická metoda s 2,6-dimethylfenolem – Metoda ve zkumavkách* (No. ČSN 75 7455). Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, Praha.