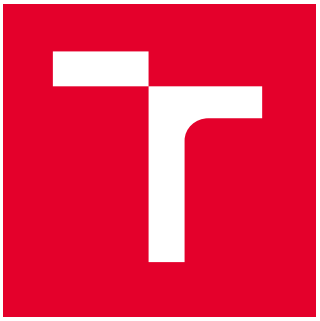


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV PROCESNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING

VLIV PŘEDÚPRAVY ODPADNÍ VODY NA EFEKTIVITU MEMBRÁNOVÝCH PROCESŮ

EFFECT OF WASTEWATER PRETREATMENT ON THE EFFICIENCY OF MEMBRANE PROCESSES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE — **Bc. Vojtěch Procházka**

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — **Mgr. Ing. Marek Vondra, Ph.D.**

SUPERVISOR

BRNO 2025

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav procesního inženýrství
Student:	**Bc. Vojtěch Procházka**
Studijní program:	Procesní inženýrství
Studijní obor:	bez specializace
Vedoucí práce:	**Mgr. Ing. Marek Vondra, Ph.D.**
Akademický rok:	2024/25

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:

Vliv předúpravy odpadní vody na efektivitu membránových procesů

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Membránové technologie jsou v poslední době trendem v oblasti separace látek. Jejich využití je velmi široké, avšak ne pro každou aplikaci jsou membránové technologie vhodné, zejména v oblasti zpracování odpadních vod. Jednou z největších výzev u zpracování odpadních vod je zanášení membrán. To lze minimalizovat mnoha způsoby, např. předúpravou vody (koagulace, sedimentace atd.), změnou provozních podmínek, úpravou konstrukce nebo materiálu membrány apod. Tato práce by se měla zaměřit na předúpravu vody a její vliv na následný membránový proces. Student na základě rešerše literatury a vlastního experimentálního měření v Laboratoři energeticky náročných procesů zhodnotí vliv jedné vybrané metody předúpravy odpadní vody (koagulace, flokulace, sedimentace atd.) na jeden zvolený membránový proces (mikrofiltrace, ultrafiltrace, reverzní osmóza).

Cíle diplomové práce:

1. Rešerše metod předúpravy odpadních vod a membránových technologií
2. Výběr vhodné metody předúpravy odpadní vody
3. Návrh, provedení a zhodnocení experimentu pro danou odpadní vodu

Seznam doporučené literatury:

HUANG, Haiou, Kellogg SCHWAB a Joseph G. JACANGELO, 2009. Pretreatment for Low Pressure Membranes in Water Treatment: A Review. Environmental Science & Technology [online]. 43(9), 3011–3019. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es802473r

LADOUCEUR, Joseph D., Roberto M. NARBAITZ a Christopher Q. LAN, 2024. Phased-inline coagulation for low-pressure membranes in water and wastewater treatment: a review of fouling mitigation, process control, and water quality. Environmental Technology Reviews [online]. 13(1), 305–324. ISSN 2162-2515. Dostupné z: doi:10.1080/21622515.2024.2343128

SINGH, Rajindar, 2014. Membrane Technology and Engineering for Water Purification: Application, Systems Design and Operation [online]. 2. vyd. B.m.: Butterworth-Heinemann [vid. 2024-09-17]. ISBN 978-0-444-63409-2. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/book/9780444633620/membrane-technology-and-engineering-for-water-purification

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2024/25

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Petr Stehlík, CSc., dr. h. c. ředitel ústavu	doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D. děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá hodnocením vlivu předúpravy mlékárenské odpadní vody na efektivitu membránových separačních procesů. V teoretické části jsou popsány charakteristiky těchto vod a dostupné metody jejich úpravy, se zaměřením na fyzikálně-chemické procesy a membránové technologie. Experimentální část zahrnuje laboratorní koagulační testy se síranem hlinitým a chloridem železitým na syntetické mlékárenské odpadní vodě. V rámci práce proběhla série sklenicových testů, které identifikovali vhodné provozní parametry (pH, dávkování koagulantu). Následovaly experimenty na poloprovozní mikrofiltrační jednotce. Výsledky ukazují, že koagulace výrazně snižuje zákal a zlepšuje průchodnost membrán. Při použití chloridu železitého došlo k redukci zákalu o 90 % a aplikací síranu hlinitého se intenzita toku permeátu zvýšila o více než 100 % oproti neupravené vodě. Práce přináší doporučení pro optimalizaci předúpravy a poukazuje na potenciál dalšího výzkumu zaměřeného na komplexní hodnocení kvality vody a praktické využití v mlékárenském průmyslu.

Klíčová slova

Koagulace, pH, turbidita, mlékárenská odpadní voda, membránové procesy, předúprava, znečištění vody, chlorid železitý, síran hlinitý

ABSTRACT

This diploma thesis focuses on evaluating the impact of pretreatment of dairy wastewater on the efficiency of membrane separation processes. The theoretical part describes the characteristics of these wastewaters and available treatment methods, with emphasis on physico-chemical processes and membrane technologies. The experimental part includes laboratory coagulation tests using aluminum sulfate and ferric chloride on synthetic dairy wastewater. A series of jar tests was conducted to determine suitable operational parameters (pH, coagulant dosage), followed by experiments on a pilot-scale microfiltration unit. The results show that coagulation significantly reduces turbidity and improves membrane permeability. Using ferric chloride achieved a 90 % reduction in turbidity, while the application of aluminum sulfate led to an increase in permeate flux by more than 100 % compared to untreated water. The thesis offers recommendations for pretreatment optimization and highlights the potential for further research focused on comprehensive water quality assessment and practical application in the dairy industry.

Key words

Coagulation, pH, turbidity, dairy wastewater, membrane processes, pretreatment, water pollution, ferric chloride, aluminum sulfate

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

PROCHÁZKA, Vojtěch. *Vliv předúpravy odpadní vody na efektivitu membránových procesů*. Diplomová práce. Marek VONDRA (vedoucí práce). Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2025.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem *diplomovou* práci na téma Vliv předúpravy odpadní vody na efektivitu membránových procesů vypracoval samostatně pod vedením vedoucího a s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce. Při jejím zpracování byly použity automatizované nástroje (např. ChatGPT) pouze k jazykovým úpravám a zlepšení čitelnosti textu, nikoliv ke generování odborného obsahu.

V Brně dne .....

.....

Bc. Vojtěch Procházka

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto mému vedoucímu panu Mgr. Ing. Marku Vondrovi, Ph.D. za neuvěřitelné množství trpělivosti, pozitivní a sympatický přístup, a hlavně za ochotu i v posledních chvílích dotáhnout tuto práci do konce.
Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Davidu Horňákovi za jeho čas věnovaný této práci, za vstřícnou domluvu a povzbudivá slova a inženýrce Michaele Procházkové za věcné připomínky, odborný pohled na věc a značnou pomoc s praktickou částí práce.
V neposlední řadě děkuji své rodině, přátelům a kolegům, kteří mě po celou dobu studia na VUT podporovali, stáli při mně a dodávali mi slova povzbuzení i naděje. Právě díky nim bylo mé studium na vysoké škole nezapomenutelnou zkušeností.

OBSAH

Úvod ... 11
1 Znečišťující látky a vlastnosti vody ... 12
1.1 Mlékárenská odpadní voda ... 12
1.2 Složení mlékárenské odpadní vody ... 13
1.3 Emisní limity ... 14
1.4 Ukazatelé znečištění ... 15
1.4.1 pH (reakce vody) ... 15
1.4.2 Biochemická spotřeba kyslíku (BSK) ... 16
1.4.3 CHSK – chemická spotřeba kyslíku ... 17
1.4.4 Tuky, oleje, maziva ... 17
1.4.5 Celková sušina ... 17
1.4.6 Celkové nerozpuštěné látky (TSS) ... 18
1.4.7 Celkový dusík ... 18
1.4.8 Celkový fosfor ... 18
1.4.9 Turbidita (zákal) ... 18
1.4.10 Konduktivita (vodivost) ... 19
1.5 Výsledný přehled ... 19
2 Metody zpracování odpadních vod ... 20
2.1 Fyzikální procesy ... 21
2.1.1 Mechanické předčištění ... 21
2.1.2 Filtrace ... 21
2.1.3 Sedimentace ... 22
2.1.4 Flotace ... 22
2.2 Biologické procesy ... 24
2.3 Chemické procesy ... 24
2.3.1 Neutralizace ... 24
2.3.2 Dezinfekce ... 24
2.3.3 Koagulace ... 24
2.3.4 Flokulace ... 25
2.4 Membránové procesy ... 25
2.4.1 Mikrofiltrace – MF ... 26
2.4.2 Ultrafiltrace – UF ... 26
2.4.3 Nanofiltrace – NF ... 27
2.4.4 Reverzní osmóza – RO ... 27
2.4.5 Typy membránových modulů ... 27

2.5 Výsledný přehled ... 29
3 Koagulace ... 30
3.1 Typy koagulace ... 31
3.2 Koagulační činidla ... 32
3.2.1 Anorganická činidla ... 32
3.2.2 Organická činidla ... 33
3.3 Postup konvenční koagulace ... 34
3.4 Sklenicový test ... 35
4 Experiment ... 37
4.1 Metodologie sklenicových testů ... 37
4.1.1 Výroba syntetické mlékárenské odpadní vody ... 37
4.1.2 Popis zařízení ... 39
4.1.3 Použité chemikálie ... 42
4.1.4 Postup ... 44
4.1.5 Způsob zpracování a vyhodnocení výsledků ... 47
4.2 Výsledky ... 48
4.2.1 Chlorid železitý ... 48
4.2.2 Síran hlinitý ... 53
4.2.3 Porovnání výsledků sklenicových testů ... 57
4.2.4 Doporučení pro in-line test ... 59
4.3 Experiment na MF jednotce ... 59
4.3.1 Postup a použité zařízení ... 59
4.3.2 Výsledky ... 61
Závěr ... 63
Seznam použitých zdrojů ... 64
Seznam obrázků ... 69
Seznam tabulek ... 71
Seznam použitých zkratek a symbolů ... 72

Úvod

Voda je esenciální látkou pro život na Zemi. Nejenže tvoří životní prostředí pro mnohé organismy, ale je zároveň nezbytná i pro ty, které ve vodním prostředí nežijí – včetně člověka. Lidské tělo je tvořeno přibližně ze 60 % vody [1], a proto je snadné pochopit, že dostupnost kvalitní vody je klíčová nejen pro jednotlivce, ale i pro fungování celé společnosti.

Přestože povrch Země pokrývá z většiny voda, pouze asi 0,12 % z jejího celkového objemu je přímo využitelných pro lidskou spotřebu, průmysl nebo zemědělství [2]. Tato omezená dostupnost zdrojů vytváří tlak na hledání nových způsobů, jak vodu znovu využít – například pomocí recyklace a čištění odpadních vod.

Odpadní vody vznikají jako vedlejší produkt mnoha výrobních procesů. Jejich složení a stupeň znečištění se liší v závislosti na charakteru daného provozu. Zatímco některé typy odpadních vod nevyžadují náročnou úpravu, jiné, například odpadní vody z potravinářského průmyslu, je nezbytné důkladně čistit – a to často ve více stupních.

Typickým příkladem jsou mlékárenské odpadní vody, které obsahují vysoký podíl organických látek (bílkoviny, tuky, laktózu), což tvoří výraznou environmentální zátěž [3]. Jejich vypouštění bez předchozího ošetření je z hlediska legislativy i ochrany životního prostředí nepřípustné. Mlékárenské závody v zemích EU-27 vyprodukují ročně 192,5 milionu m³ odpadních vod [4].

Jedním z moderních přístupů k jejich úpravě je kombinace chemické předúpravy (například koagulace) a membránových procesů. Koagulace umožňuje odstranění nerozpuštěných a koloidních částic a snižuje tak zatížení membrán v následném stupni čištění. Díky tomu se zvyšuje účinnost separace a prodlužuje životnost membrán.

Tato diplomová práce je zpracována jako experimentální studie zaměřená na vliv chemické předúpravy, konkrétně koagulace, na efektivitu membránových procesů při čištění mlékárenské odpadní vody. Cílem práce je prověřit, zda aplikace koagulace před membránovou separací vede ke zlepšení kvality permeátu, snížení znečištění membrán a tím i ke zvýšení provozní stability a životnosti systému. Práce je členěna do několika částí: v úvodní části je představena problematika čištění mlékárenských odpadních vod a přehled používaných technologií. Následuje popis experimentálního uspořádání a metodiky, dále jsou prezentovány a analyzovány získané výsledky a v závěru jsou shrnuty poznatky a doporučení pro praxi. Jednotlivé části na sebe logicky navazují s cílem poskytnout komplexnější přehled o zkoumané problematice.

1 Znečišťující látky a vlastnosti vody

Tato kapitola se zaměřuje na charakterizaci znečištění zkoumané mlékárenské odpadní vody prostřednictvím měřitelných fyzikálně-chemických ukazatelů. Cílem je poskytnout přehled o složení odpadní vody před jejím čištěním a identifikovat hlavní parametry, které ovlivňují účinnost membránových procesů. Vybrané ukazatele, jako jsou chemická spotřeba kyslíku (CHSK), koncentrace nerozpuštěných látek, pH, vodivost či zákal, byly zvoleny na základě jejich relevance pro hodnocení znečištění a sledování efektivity předúpravy i následné separace. Porozumění výchozím vlastnostem vody je klíčové pro správné nastavení technologických procesů a objektivní vyhodnocení výsledků experimentů.

1.1 Mlékárenská odpadní voda

Při výrobě mléka vzniká značné množství odpadních vod. Je odhadováno, že co se do objemu týče, odpadních vod vzniká přibližně 2,5x více než vyrobeného mléka. Množství a přesné složení záleží vždy na konkrétním mléčném výrobku, použité technologii a dalších faktorech. V důsledku toho dochází k výrazné variabilitě jak v množství, tak ve složení odpadní vody, protože každý mléčný výrobek je vyráběn na samostatné technologické lince. Nejedná se však pouze o vodu vzniklou při procesu výroby, je nutné uvažovat také vodu potřebnou pro čištění linek, pro chlazení a vytápění. Odpadní voda představuje 70 % množství přivedené čerstvé vody použité v závodě. Největší znečištění vod má na svědomí syrovátka, a to z důvodu vysokého organického zatížení. Tvoří něco mezi 85–95 % objemu mléka a vzniká při výrobě sýra. Je však možné její část dále zpracovat nebo znovu využít. [5]

Obr. 1 Mlékárenská odpadní voda [6]

Mlékárenské odpadní vody mají zpravidla bílou barvu, což je dáno přítomností zbytků mléčných složek. Syrovátka se odlišuje svou typickou nažloutle zelenou barvou. Tyto odpadní vody se vyznačují zakaleným vzhledem a často i nepříjemným zápachem, což souvisí s jejich organickým zatížením. [5]

Dle použití vody během procesu, dělíme odpadní vody z mlékárenského průmyslu na 4 kategorie:

- **Procesní voda**

Procesní voda je při produkci mléčných výrobků jednou z nejčistších odpadní voda, neobsahuje významné znečišťující látky a s minimálním předčištěním je možné ji vypustit ven z fabriky. Vzniká při chlazení nebo odpařování mléka. Chlazení je potřeba u procesu pasterizace, naopak teplo je využito během sušení. Může obsahovat těkavé látky a stopy mléka nebo syrovátky. [5]

- **Čistící odpadní voda**

Čisticí voda, jak již název napovídá, slouží k údržbě zařízení, která se dostanou do kontaktu s mlékem nebo mléčnými výrobky. Spadají pod ni také nežádoucí úniky mléka nebo zbytky výrobků a její množství je současně se znečištěním markantní (viz rozdíl mezi emisními limity a charakteristikami odpadních vod). Z toho důvodu je úpravě této vody nutné věnovat pozornost. [5]

- **Splašková odpadní voda**

Složením se podobá komunálním odpadním vodám. Její původ je ze sociálních zařízení jako například sprchy a toaleta. Běžným způsobem se odvádí do kanalizační sítě. [5]

- **Vedlejší produkty**

Vedlejší produkty, jako např. mléko, permeáty ze syrovátky, nebo syrovátka jako taková, lze považovat za samostatnou skupinu, pokud dochází k jejich shromažďování samostatně od ostatních odpadních proudů. [5]

1.2 Složení mlékárenské odpadní vody

Jelikož složení odpadních vod je velmi variabilní, jsou zde uvedeny složení proudů z více zdrojů.

Následující 3 tabulky udávají různá složení pro konkrétní typy odpadních vod.

Tab. 1 Charakteristika surové mlékárenské odpadní vody [7]

Typ odpadní vody	pH	Zákal	Celková sušina	Celkové nerozpuštěné látky	Sírany	Chloridy	BSK
	-	NTU	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Mlékárenský kal	6,5	648	17,5	5950	1680	417	1540

V Tab. 2 je složení vybraných odpadních vod v závislosti na jejich původu. Je zajímavé si povšimnout velmi širokého rozmezí hodnot, kterých nabývá pH u jednoho konkrétního typu odpadní vody. Je proto složité vytvořit obecné vstupní podmínky pro úpravu, které by se chovaly pokaždé stejně, nebo alespoň obdobně.

Tab. 2 Charakteristika mlékárenské kalu [5]

Typ odpadní vody	pH	BSK_5	CHSK	Tuky, oleje, maziva	Celková sušina	Celkové nerozpuštěné látky	Celkový dusík	Celkový fosfor	Alkalita jako CaCO3
	-	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Smíšená odpadní voda	4–11	240–5900	500–10400	20–1920	710–7000	60–5800	10–660	0–600	320–1200
Mlékárenská/komunální 7:3	9,1±6,7	1080–2810	2040–4730	240–290	–	530–1130	–	20–30	–
Z konzumního mléka	5–9,5	500–1300	950–2400	–	–	90–0450	–	–	–
Z výroby syrovátky	5–9	590–1210	1070–2180	–	–	80–440	–	–	–
Čistící odpadní voda	10,37	3470	14640	3110	–	3820	–	–	–

V tabulce níže jsou uvedeny hodnoty znečištění pro 8 vzorků pocházejících z pěti různých závodů z oplachových vod, které vznikají při čištění technologického zařízení. I zde lze pozorovat značnou variabilitu, kupříkladu obsah sušiny se pro naměřené vzorky pohybuje v rozmezí mezi 0,4 až 54,3 g/l. Zde je to způsobeno dobou, kdy byl vzorek odebrán (na začátku/na konci oplachu). [8]

Tab. 3 Charakteristika mlékárenských odpadní vod [8]

Typ odpadní vody	Vzorek	pH	Sušina	Vodivost	Nerozpuštěné látky	TKN	NO_3^-	HPO_4^{2-}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	K^+	Cl^-	CHSK	DOC	TOC
	Veličina	-	(g/l)	(µS/cm)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg O_2/l)	(mg/l)	(mg/l)
Odstředěné mléko	A	7,1	2,3	350	590	95,6	<2	44	5,2	42,6	14,4	20,7	34	3470		
	B	7,1	0,4	1550	31	25	14	4	0,7	7,6	28,3	9,2	45	3800	24,3	96
	C	6,6	54,3	4640	796	1360	<2	440	61,3	238	387	1420	680	59100	22600	
	2	7,2	3,5	680	71	126	<2	25	7,1	43	23,2	16,4	39	3800	490	945
	3	7,1	8,6	1400	140	770	32	152	22	139	107	36	211	9500	2860	2460
Syrovátka	1	5,8	9,8	2110	490	116	30	172	54,8	278	181	340	241	8200	5100	3120
	D	6,7	4,6	860	80	94	<2	137	19,5	124	68	120	80	4410	596	1310
	E	7	3,1	2190	10	1890	<2	209	34,2	383	147	638	560	38500	9000	13200
Původní kapaliny	Odstředěné méko	6,9	90	4770	4190	5090	-	954	108	1170	477	1431	963	109000	-	-
	Syrovátka	6,5	65	5980	299	6570	-	1000	71	500	527	1450	1210	65000	-	-

1.3 Emisní limity

Co se týče legislativy, v České republice jsou pro vypouštění průmyslových odpadních vod zákonem stanoveny emisní standardy. Přípustné hodnoty znečištění pro výrobu mléčných produktů jsou uvedeny v následující tabulce.

Tab. 4 Přípustné hodnoty znečištění pro výrobu mléčných produktů [9]

pH	-	6-8,5
$CHSK_{Cr}$	mg/l	120
BSK_5	mg/l	30
NL	mg/l	50
$N\text{-}NH_4^+$	mg/l	10
$N\text{-}NH_4^+(Z)$	mg/l	18
$N_{celk.}$	mg/l	30
$N_{celk.}$ (Z)	mg/l	50
$P_{celk.}$	mg/l	5
EL	mg/l	10
AOX	mg/l	0,5

Z výše uvedených dat vyplývá, že bez vhodné úpravy by vypouštění těchto odpadních vod překračovalo povolené limity, což zdůrazňuje nutnost účinné předúpravy.

1.4 Ukazatelé znečištění

Pro hodnocení kvality mlékárenské odpadní vody a efektivity jejích úprav je nezbytné sledovat vybrané fyzikálně-chemické ukazatele. Tyto parametry poskytují informace o míře znečištění, složení vody a jejím potenciálním dopadu na technologické procesy. V rámci této práce jsou sledovány zejména ukazatele, které mají zásadní vliv na účinnost koagulace a následné membránové separace – například chemická spotřeba kyslíku (CHSK), zákal, koncentrace nerozpuštěných látek, pH a vodivost. Znalost těchto hodnot je klíčová pro správné posouzení účinnosti jednotlivých kroků čištění a optimalizaci provozních podmínek.

1.4.1 pH (reakce vody)

Hodnota pH slouží jako ukazatel kyselosti, respektive zásaditosti vody. Jedná o koncentraci vodíkových (H+) a hydroxidových (OH-) iontů v roztoku. [10]

Hodnotu pH lze vyjádřit jako záporný dekadický logaritmus koncentrace vodíkových iontů (H^+) [11]:

$$pH = -\log [H^+] \tag{1}$$

Pokud je známá koncentrace OH^- iontů, lze spočítat hodnotu pOH [11]:

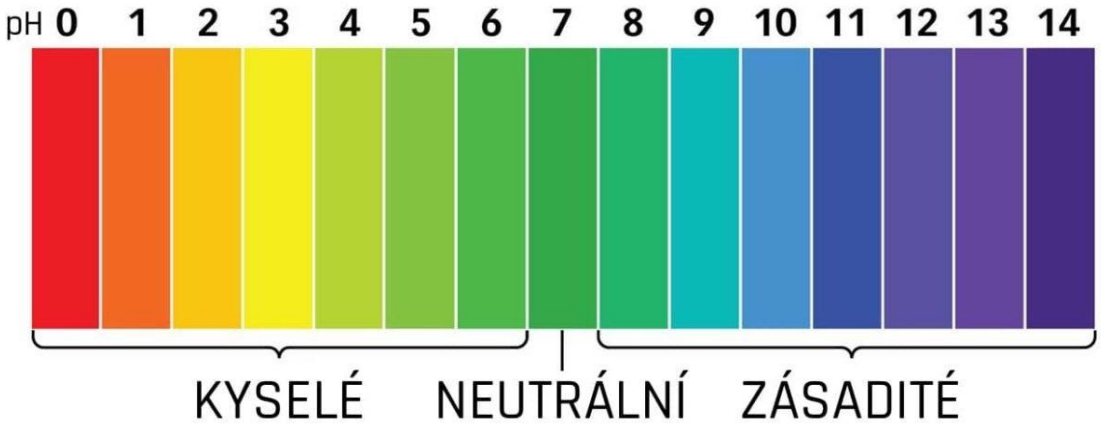
$$pOH = -\log [OH^-] \tag{2}$$

Vztah mezi těmito hodnotami následně udává rovnice [11]:

$$pH + pOH = 14 \tag{3}$$

Rozsah hodnot, kterých nabývá je mezi 0 a 14, přičemž

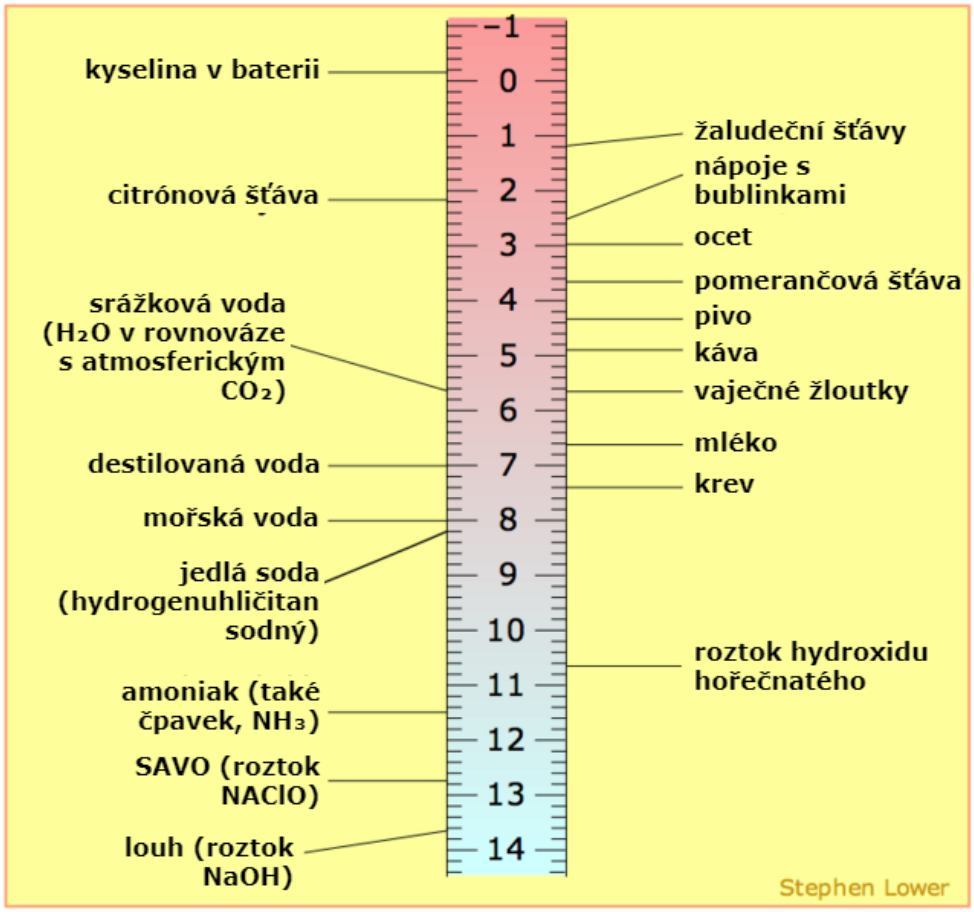
- 0-6 … kyselé prostředí
- 7 … neutrální prostředí
- 8-14 … zásadité prostředí [12]



Obr. 2 Škála hodnot pH [12]

pH hraje důležitou roli při koagulaci, proto je nezbytným faktorem definujícím odpadní vodu. Hodnotu pH lze zvýšit přidáním zásady (hydroxid sodný nebo vápenné mléko) nebo naopak snížit přidáním kyseliny (kyselina sírová) [13].

Pro zajímavost jsou na následujícím obrázku konkrétním pH hodnotám přiřazeny příklady.



Obr. 3 Příklady běžných látek s odpovídající pH hodnotou [11]

1.4.2 Biochemická spotřeba kyslíku (BSK)

Biochemical Oxygen Demand (BOD)

Zjednodušeně řečeno se jedná o množství biologicky rozložitelných látek ve vodě. Jinými slovy hmotnostní koncentrace kyslíku rozpuštěného v 1 l vody při teplotě 20 °C za aerobních podmínek, který mikroorganismy spotřebují biologickou oxidací organických látek [65]. Standardně se zjišťuje hodnota BSK_5, neboli množství spotřebovaného kyslíku za pět dnů.

Pro redukci hodnoty BSK je vhodné biologické anaerobní čištění [5].

Pokud bychom dali BSK_5 do poměru s CHSK (chemickou spotřebou kyslíku), získáme orientační rozložitelnost látek.

BSK_5:CHSK>0,5 dobře rozložitelné organické látky

BSK_5:CHSK>0,3 zvýšené množství obtížně rozložitelných látek

Tento ukazatel slouží nejen k určení míry znečištění, využití najde také například při stanovení kapacity čističek odpadních vod. [14]

1.4.3 CHSK – chemická spotřeba kyslíku

Chemical Oxygen Demand (COD)

Chemickou spotřebou rozumíme množství kyslíku, které při úplné oxidaci obsažených organických látek odpovídá spotřebě oxidačního činidla k tomu potřebnému [8]. Běžně používanými oxidačními činidly jsou manganistan draselný ($KMnO_4$) použitý v okyseleném prostředí nebo dichroman draselný ($K_2Cr_2O_7$). Manganometrické stanovení se používá pro méně znečištěné vzorky, jako je například pitná a podzemní voda. Metoda založená na použití dichromanu draselného je naopak používána pro vzorky s vyšší koncentrací organických látek, proto při rozboru odpadních vod je vhodnější použití oxidačního činidla na bázi dichromanu. [15]

Pro redukci hodnoty CHSK je vhodné biologické anaerobní čištění [5].

1.4.4 Tuky, oleje, maziva

Fats, Oils and Grease (FOG)

Nežádoucím účinkem těchto mastných látek je zanášení potrubních systémů, kterými jsou dopravovány. Tyto látky jsou ve vodě nerozpustné a v alkalickém prostředí se mění na mýdlo. Při výrobě mléčných produktů vzniká nezanedbatelné množství tohoto typu znečištění, a proto je nutné, aby byly odstraněny. Nerozpustné částice je možné odstranit gravitační separací, zatímco pro odstranění rozpustných je běžně používána kombinace koagulace s flokulací a následnou flotací rozpuštěným vzduchem. [16]

Z pohledu naší legislativy je toto znečištění sledované skrze ukazatel EL – extrahovatelné látky [9]

Obr. 4 Zanesené potrubí následkem znečištění FOG [17]

1.4.5 Celková sušina

Total solids (TS)

Součet rozpuštěných, suspendovaných a usaditelných látek ve vodě se nazývá celková sušina. Suspendované látky jsou pevné částice, které se ve vodě nerozpustí, ale jsou v ní obsaženy. Vysoký obsah celkových sušin zhoršuje chuť vody a může mít negativní dopad na lidské zdraví. Můžou to být látky anorganické (písek, jíl) i organické (řasy, mikroorganismy). Je možné je odstranit odfiltrováním, flotací, nebo sedimentací. Snižují průhlednost vody a zhoršují účinnost membránových procesů zanášením. [18]

1.4.6 Celkové nerozpuštěné látky (TSS)

Total Suspended Solids (TSS)

Jedná se o částice rozměrově větší než 2 mikrony, které nejsou ve vodě rozpustné. Naopak částice nepřesahující tuto hranici nazýváme celkové rozpuštěné látky (TDS). Typicky mezi nerozpustné částice spadají anorganické materiály, kupříkladu písek, štěrk, plankton. Nerozpuštěné látky souvisí se zákalem, avšak zatímco TSS udává množství částic ve vodě, zákal souvisí s prostupností světla. [19]

1.4.7 Celkový dusík

Total nitrogen (TN)

Hodnota TN je ukazatel zahrnující všechny organické a anorganické formy dusíku obsažené ve vodě [66]. Je to tedy součet dusičnanového dusíku, dusitanového dusíku, amoniakálního a organicky vázaných forem. Pokud je obsah dusíku zvýšený, dochází k eutrofizaci jezer a dalších vod, což vede k přemnožení řas. [20]

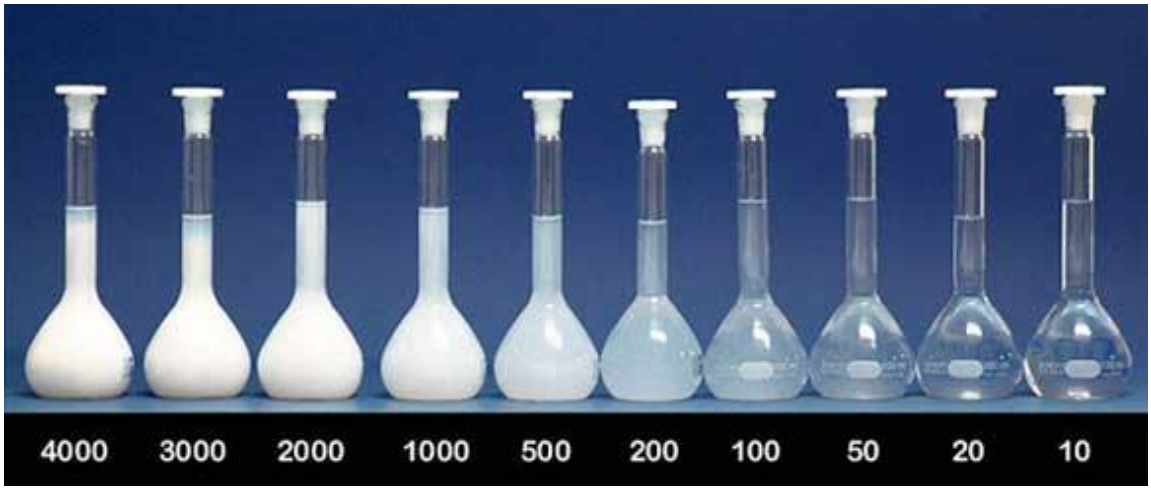
1.4.8 Celkový fosfor

Total phosphorus (TP)

Podobně jako u dusíku se jedná o součet všech forem fosforu ve vodě obsažených – rozpuštěného i částicového, organického i anorganického. Zvýšený obsah může být následkem užívání hnojiv nebo typicky z odpadních vod. Přispívá růstu nežádoucích vodních rostlin a také k eutrofizaci vodního prostředí. [21]

1.4.9 Turbidita (zákal)

Nerozpuštěné a koloidně rozpuštěné organické i anorganické látky ve vodě snižují průhlednost vody, čemuž se rozumí tzv. zákal. Koloidy jsou částice menší než 10^{-5} mm, mezi které patří např. minerální látky, viry, bakterie [22]. Míra zákalu je NTU (Nephelometric Turbidity Units) [23]. K redukci zákalu se využívá koagulace [7]. Toto znečištění může být tvořen částicemi písku, jílu, oxidů manganu, železa, aj. [24]



Obr. 5 Ilustrace zákalu pro konkrétní hodnoty NTU [23]

1.4.10 Konduktivita (vodivost)

Vodivost, jakožto chemický ukazatel jakosti vody, udává koncentraci elektrolytů (všech rozpuštěných látek mimo plyny). V praxi udává schopnost vody vést elektrický proud a nepřímo z ní lze stanovit obsah minerálních látek. Pitná voda má dle zákona limitní hodnotu 125 mS/m. Voda s vyšší vodivostí je minerální voda („minerálka“), s nižším obsahem jde např. o vodu dešťovou nebo demineralizovanou [24]. Snížit mineralizaci vody lze reverzní osmózou. [25]

1.5 Výsledný přehled

Pro hodnocení kvality mlékárenské odpadní vody se sledují klíčové fyzikálně-chemické ukazatele, které je potřeba před vypuštěním vody upravit, aby splňovaly zákonem dané emisní limity. Mezi nejdůležitější patří pH, CHSK, BSK, nerozpuštěné látky, celkový dusík, celkový fosfor a extrahovatelné látky (tuky a oleje). Dalšími neméně důležitými ukazateli mohou být zákal nebo vodivost.

Porovnáním emisních limitů v Tab. 4 a charakteristik jednotlivých odpadních vod lze vidět, že např. nejnižší hodnota CHSK nabývá 500 mg/l, avšak povolených je pouze 120 mg/l. Nerozpuštěných látek je povoleno 50 mg/l. Složení odpadních vod dle naměřených hodnot dosahuje až 5950 mg/l nerozpuštěných látek. Z tohoto důvodu je efektivní redukce těchto parametrů nezbytná a je potřeba najít co nejefektivnější způsob, čemuž je věnována následující kapitola.

2 Metody zpracování odpadních vod

Po úvodním seznámení s charakteristikou a parametry mlékárenské odpadní vody se tato kapitola zaměřuje na možnosti jejího zpracování, zejména na technologie sloužící k redukci nežádoucích znečišťujících látek. Jsou zde popsány metody, které se uplatňují při čištění průmyslových odpadních vod, s důrazem na jejich princip, účinnost a vhodnost pro aplikaci v mlékárenském průmyslu. Pozornost je věnována zejména fyzikálně-chemickým a membránovým procesům, které představují perspektivní řešení pro dosažení vysoké kvality vyčištěné vody a stabilního provozu. Cílem kapitoly je poskytnout přehled relevantních metod, které slouží jako teoretický základ pro volbu vhodné metody a následný návrh a vyhodnocení experimentální části této práce.

Čištění vody se provádí mnoha procesy v závislosti na druhu znečištění, kterého je cílem se zbavit. Princip a postup úpravy ať už pitné, či užitkové vody, závisí na výsledné požadované kvalitě. Základní typy čištění lze rozdělit na fyzikální, biologické a chemické. Samostatnou skupinu poté tvoří membránové procesy. [26]

Co se týče mlékárenské odpadní vody, je běžná kombinace mechanických, mechanicko-chemických, biologických a chemických procesů. [5]

Mechanická úprava odstraňuje nerozpustné látky, avšak kvůli jejich nízkému obsahu nelze dostatečně redukovat zatížení organické. [5]

K odstranění mléčného tuku a koloidních bílkovin je účinné fyzikálně-chemické čištění. Tyto tuky mají při pokojové teplotě pevné skupenství, a tak je jejich odstranění z povrchu odpadní vody jednoduché. Vyšší teplota má pro separaci tuků negativní vliv z důvodu jejich rozpuštění. Je možné a účinnější využití flotace (konkrétně např. DAF), kde je nutná předúprava koagulací, což je kvůli použití chemikálií nákladnější a vzniká tím tak další enviromentální zátěž. [5]

Chemické čištění dokáže účinně odstranit koloidní a rozpustné znečištění. Spadá sem úprava pH, které kvůli velké diverzitě zvyšuje korozivitu v potrubí a neupravená voda může negativně ovlivnit mikrobiální společenstva v biologických procesech. Pokud pH snížíme a vytvoříme tak kyselé prostředí vhodné pro koagulaci, lze látky, jak je zmíněno výše, separovat flotačním zařízením. Před biologickým čištěním je nutné hodnotu pH znovu upravit na neutrální. [5]

Biologickým čištěním je možné rozložit a vstřebat všechny složky mlékárenských odpadních vod, nejčastěji se však zaměřuje na rozpustné látky a menší koloidy. Biologické čištění je spojeno se značným zápachem. Rozlišujeme aerobní a anaerobní procesy. Momentálně je při čištění mlékárenských vod využíván spíše aerobní způsob neboli aktivační kal. Je vhodné snížit zatížení vstupující vody co nejvíce alternativními metodami, jelikož se jedná o energeticky náročnou záležitost. Anaerobní čištění je pro silně znečištěné mlékárenské vody nákladově i co se zápachu týče vhodnější. Je zde však přítomných mnoho problémů od dlouhé doby náběhu, rychlého poklesu pH až po neschopnost odbourat amoniak a fosfor. [5]

2.1 Fyzikální procesy

Fyzikální (mechanické) procesy jsou obvykle první fází čištění odpadní vody, při kterém dochází k separaci nerozpuštěných látek. Nemění se chemické složení vody, podstata je založena na fyzikálních vlastnostech částic – velikosti, hustotě, a dalších. [26]

2.1.1 Mechanické předčištění

Pokud budeme uvažovat obecně úpravu vody, dle velikosti znečišťujících látek může tuto funkci zastávat např. sítový buben, nebo třeba česle (mříže s různou šířkou průlin). Zde dochází k oddělení největších částic – papír, textil, listí, větve. [26]

Obr. 6 Česle [27]

2.1.2 Filtrace

Pro separaci menších pevných látek je možné použití filtrační přepážku. Dochází k zachycení pevných částic, které začnou tvořit filtrační koláč, zatímco filtrát ochuzený o pevnou složku přes filtr proteče. Velikostí pórů v přepážce je možné ovlivnit, které částice filtr zachytí a které nikoliv. Velmi dobře známým příkladem je filtrační papír. Rychlost filtrace lze regulovat velikostí pórů, změnou plochy filtru, či změnou tlaku na kapalinu. [28]

Obr. 7 Filtrační papír [29]

2.1.3 Sedimentace

Jedním z nejjednodušších mechanických procesů separace pevných látek od kapaliny je sedimentace. Jedná o jeden z prvních kroků při úpravě vody a většinou pro finální čištění nestačí a je zapotřebí dalších čistících metod. V zásadě jde o usazování suspendovaných látek (písek, kameny) na dno kapaliny v důsledku působení gravitačních sil. Tato usazenina se odborně nazývá kal. Také lze sedimentaci využít pro částice vytvořené chemickou úpravou, např. koagulací. [30, 31]

Účinnost je spojena s velikostí usazovaných částic a částečně s teplotou vody. Čím jsou suspendované látky hrubší, tím snadněji se na rozdíl od částic jemnějších odstraňují. Důležitá je také rozdílnost hustot separované látky a vody – čím větší hustota částice, tím rychleji sedimentuje. Vliv teploty vody se projevuje tak, že při nižších teplotách roste její hustota, čímž je pokles částic ke dnu méně intenzivnější. Pokud před sedimentací není voda chemicky ošetřena, rozpuštěné a koloidní látky nejsou odstraňovány. Míra jejich redukce je závislá na schopnosti navázat se do vloček. Typické sedimentační nádrže jsou buď obdélníkové (nejjednodušší možnost), kruhové, patrové či lamelové. [30, 31]

Obr. 8 Sedimentace

2.1.4 Flotace

Separační proces oddělující od kapaliny pevné částice.

Flotaci lze na základě způsobu tvorby bublinek rozdělit na 3 typy:

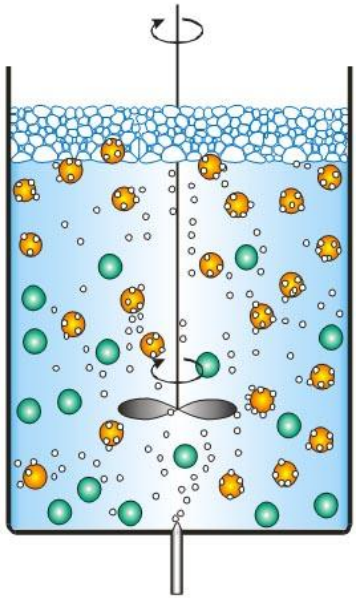
- Tlakovou flotaci rozpuštěným vzduchem
- Flotaci s mechanickou dispergací vzduchu
- Elektrolytickou flotaci

Tlaková flotace rozpuštěným vzduchem

Dissolved air flotation (DAF)

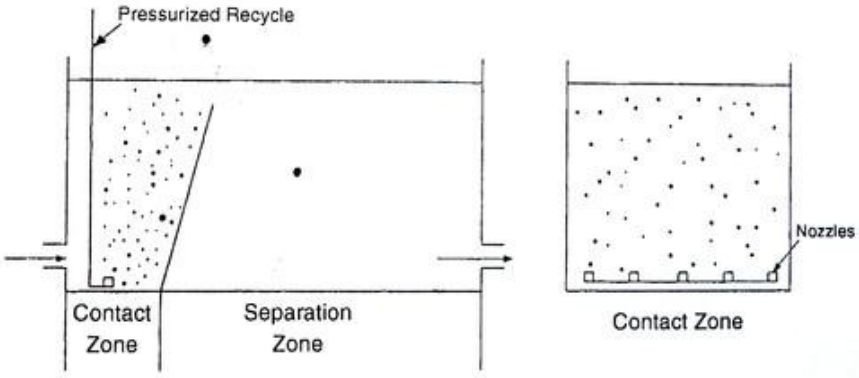
V praxi nejběžněji využívanou metodou je tlaková flotace, při které se pomocí kompresoru a speciálních trysek v upravované vody vytvoří mikrobublinky vzduchu, které vynesou na hladinu vysrážené flokule, odkud je vzniklá vrstva hydraulicky nebo mechanicky následně odebrána např. stíráním. Takto upravená voda je většinou poté odváděna potrubím nacházejícím se u dna flotační nádrže. Rozměrově mají mikrobublinky průměr mezi

30 až 100 μm. Účinnost flotace je ovlivněna primárně rozdílem hustot. Čím větší je rozdíl mezi specifickou hmotností vloček nadnášených bublinkami a vody, tím je vznos separovaných vloček intenzivnější. Výhodou je vysoká účinnost procesu, rychlý náběh po odstávce, ekonomicky výhodný provoz a vyšší čistota vody pro další zpracování. Proces je vhodný pro odstranění nerozpuštěných a extrahovatelných látek, např. tuků, a k poklesu dojde také u hodnot BSK5 a CHSK. [31, 32]



Obr. 9 Princip flotace [33]

Celý tento děj se odehrává ve flotační nádrži. Zde rozlišujeme dvě zóny na základě jejich funkce. Odpadní voda vtéká nejdříve do kontaktní zóny, kde se bublinky spojují s nečistotami a začínají vznikat agregáty. Ty pokračují do zóny separační, zde stoupají k hladině a začíná se vytvářet vrstva kalu již připravená na odstranění. Výhoda flotace oproti sedimentaci je 5–10krát menší potřebná plocha. [34]



Obr. 10 Schéma flotační nádrže [34]

Tab. 5 Účinnost flotace při redukci znečištění [32]

Ukazatel	Bez koagulantu	S koagulantem
Extrahované látky	60 - 75%	80 - 90 %
Nerozpuštěné látky	60 - 75 %	80 - 90 %
BSK5	25 - 40 %	55 - 65 %
CHSK	25 - 40 %	55 - 65 %

Tab. 5 zobrazuje účinnost separačního procesu flotace s předúpravou za pomoci koagulace.

2.2 Biologické procesy

Po mechanickém předčištění následuje biologické čištění. Slouží k odbourávání organických znečišťujících látek (BSK, CHSK). Dělí se na aerobní (s přítomností kyslíku) a anaerobní (bez přístupu kyslíku). Typická je aerobní metoda aktivovaného kalu. V cirkulačních provzdušňovacích nádržích se do vody vrtulí vhání kyslík, čímž je umožněno množení bakterií a mikroorganismů, které přeměňují organické látky na anorganické. Vytvoří se tak vločky aktivovaného kalu a ty se přesouvají do sekundární usazovací nádrže. Zde dochází k jejich usazení a část tohoto kalu pokračuje do vyhnívací nádrže, zatímco zbytek je navrácen do provzdušňovací nádrže, aby podpořil tvorbu mikroorganismů. [26]

2.3 Chemické procesy

Chemické čištění je založeno na přidání určité chemické látky, která s upravovanou vodou reaguje a mění tak její vlastnosti a složení. Mezi chemické procesy patří např. neutralizace, dezinfekce, srážení fosforu, odstranění manganu, dusíku a další. [26]

2.3.1 Neutralizace

Neutralizací se rozumí úprava pH vody na požadovanou hodnotu. Typicky toho lze docílit přidáním kyseliny pro snížení pH, nebo naopak zásady pro změnu pH blíže k hodnotě 14. Neutralizace je důležitým předstupněm koagulace. [26]

2.3.2 Dezinfekce

Přidáním chlóru nebo použitím UV záření dojde ke zničení patogenních organismů, čemuž se říká dezinfekce. [26]

2.3.3 Koagulace

Koagulace neboli číření slouží ke vzniku mikrovloček. Využívá k odstranění suspendovaných částic, zákalu, barvy, bakterií a látek způsobujících zápach přidáním chemikálií, tzv. koagulantů [7]. Princip koagulace je založený na vyrovnání náboje koloidů ve vodě obsažených přidáním koloidů s nábojem opačným. Tomuto se také říká destabilizace koloidů. Následkem toho dochází k shlukování neboli agregaci záporně nabitých částic a vytvoří se dostatečně velké shluky částic, které se nazývají flokule neboli vločky. Ty je možné dalšími separačními procesy (sedimentací, filtrací nebo flotací) odstranit. [13]

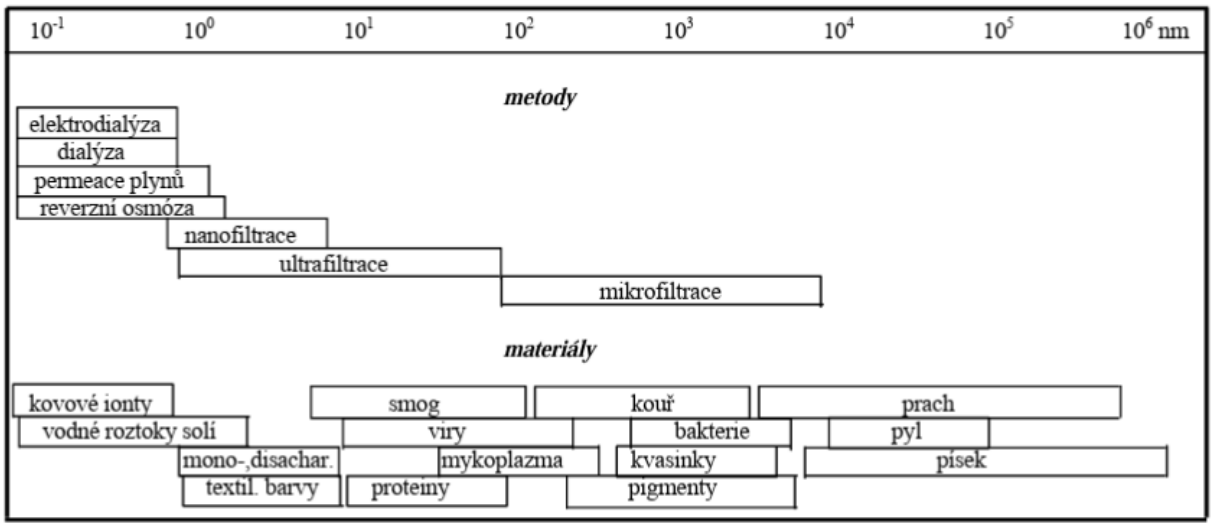
2.3.4 Flokulace

Zatímco byla ve většině případů úpravy vody řeč o separaci nechtěných látek z upravované vody, účelem flokulace je usnadnění shlukování menších částic do větších agregátů neboli vloček. Toho dosáhneme použitím tzv. flokulantů – chemikálií podporujících přichycení jednotlivých částic při jejich srážce. Flokulace je tedy následným krokem po koagulaci, s cílem vytvářet mohutnější a rozměrově větší flokule, což ve výsledku umožňuje použití hrubších filtrů. Aby vzniklé vločky zůstaly spojené a nerozdělily se, je nutné šetrné promíchávání suspenze. [35]

Průmyslové využití nalézá krom úpravy odpadních a jiných vod například při výrobě papíru při odvodňování, kdy podporuje správnou kombinaci vláken celulózy, plniva a dalších příměsí. Při těžbě drahých kovů urychluje oddělení čistého produktu od zbylé kapaliny. [35]

2.4 Membránové procesy

K odstranění těch nejmenších znečišťujících částic jsou vhodné membránové procesy. Ty, co se principu týče, se řadí někam mezi difuzní procesy a filtraci z důvodu separace řádově menších částic, než by samotná filtrace byla schopná zachytit. Jedná se o energeticky účinné separační metody, které fungují na bázi rozdílných molekulárních vlastností oddělovaných látek. Materiály pro výrobu membrán jsou naprosto různorodé, používají se přírodní polymery (acetát, nitrát celulózy, aj.), syntetické polymery (polyamidy, polypropylen, …), a jiné (skleněné, kovové, keramické). Výstupem tohoto separačního procesu je filtrát, kterému se říká permeát – látka, která prošla skrz a retentát či koncentrát – látka zadržená polopropustnou membránou. Dle konkrétní aplikace mohou být žádaným produktem obě tyto složky. [26, 36]



Obr. 11 Částice a vhodný membránový proces pro jejich separaci dle velikosti [37]

Membrány lze dělit dle požadavků, které jsou uživatelem kladeny a sice:

- Selektivita – má vliv na účinnost rozdělení částic, regeneraci, čistotu produktu a dle tohoto parametru se určuje potřebná plocha, či více stupňů separace.
- Propustnost (permeabilita) – množství převedené látky má vliv na rychlost procesu a opět slouží k určení potřebné plochy, kde při nízké propustnosti je třeba plochu zvětšit
- Životnost – jinými slovy se jedná o odolnost membrány (proti mechanickým, tepelným, nebo chemickým vlivům [37]

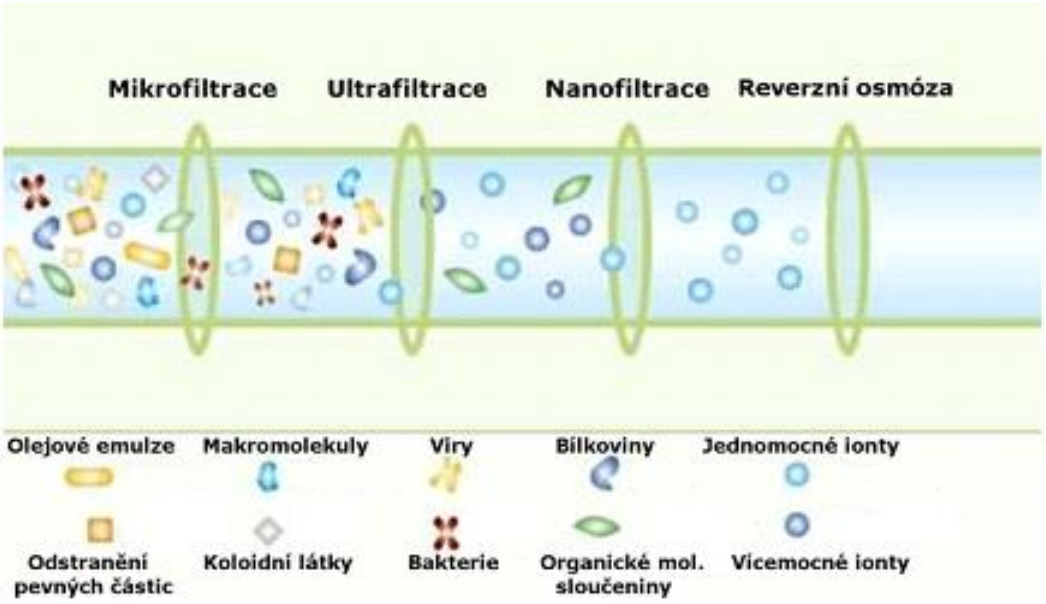
Rozlišujeme 2 metody dle směru toku tekutiny skrz filtr:

- **DEF (dead-end filtration)**

Jde principiálně o stejný princip jako u klasická filtrace – proud směřuje kolmo k ploše membrány. Na membráně se postupně vytváří filtrační koláč ze zachycených částic a permeát prostupuje skrze membránu. Tato metoda je vhodná spíše pro menší množství částic, jelikož je potřeba vrstvu vzniklou na membráně odstranit, aby byla zachována účinnost filtrace. Toho se docílí zpětným proplachem demineralizovanou vodou. [37]

- **CFF (cross-flow filtration)**

Proud je rovnoběžný s povrchem membrány. Tato metoda je vhodná naopak pro větší koncentraci částic, jelikož na filtru nedochází k jejich záchytu, nýbrž pokračují podél membrány a permeát protéká k povrchu kolmo. [37]



Obr. 12 Membránové procesy a jejich separační schopnosti [38]

2.4.1 Mikrofiltrace – MF

Oddělení částic řádově 10 až 0,1 μm. Typické použití pro odstranění nerozpuštěných látek a bakterií. Potřebný rozdíl tlaků pro správné fungování dosahuje až 0,5 MPa. Nejběžnější materiály používané pro mikrofiltrační membránu jsou polymery, dále je využité derivátů celulózy a v neposlední řadě anorganické materiály, jako např. sklo, směs uhlíku a oxidu zirkoničitého nebo ocel. Využití krom úpravy vody nachází ke stabilizaci nápojů, úpravě syrovátky, zpracování koloidních roztoků kovů a další. [37, 39, 40]

2.4.2 Ultrafiltrace – UF

Pro záchyt částic o průměru mezi 0,1 až 0,01 μm se využije ultrafiltrace. Provozní rozdíl tlaků je do 1 MPa. Materiálem membránového modulu jsou polymery (acetát celulózy, polyamidy) a opět sklo, směs oxidu zirkoničitého s uhlíkem, či alumina. Uplatňuje se při separaci virů, koloidů, bílkovin. Dále pak při koncentraci proteinů v syrovátce, zpracování olejových emulzí, stabilizaci a čištění ovocných džusů, čištění řezných emulzí. Výhodou je, že cenné minerály jsou skrz filtr propuštěny. Ultrafiltrace bývá předsazena mechanickým filtrem o porozitě 1 μm, aby se zabránilo zanesení mechanickými částicemi. [37, 39, 41,42]

2.4.3 Nanofiltrace – NF

Rozměrově se jedná o separaci částic o velikosti 0,01 až 0,001 μm. Kvůli osmotickému tlaku je zapotřebí tlak v desítkách barů. Typické využití při změkčování vody, pro záchyt malých organických molekul a vícemocných iontů, odstraňování pesticidů. Co se materiálu týče, využívá se asymetrických nebo kompozitních polymerů (polypropylen, polysulfon, polyamid, acetát celululózy). [37, 39, 43]

Obr. 13 Nanofiltrační jednotka [44]

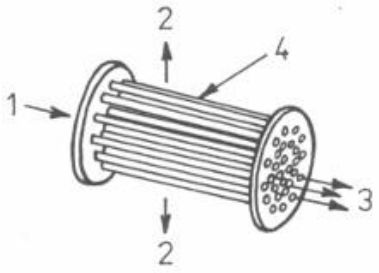
2.4.4 Reverzní osmóza – RO

Reverzní osmóza nachází využití při požadavku oddělení částic 0,001 – 0,0001 μm. Rozdíl tlaků je poněkud vyšší, a sice až 10 MPa. Důležitou hnací silou u reverzní osmózy je především rozdíl koncentrací. Osmóza je založena na difuzi rozpouštědla do koncentrovanějšího roztoku skrz membránu, která je pro rozpuštěnou látku téměř nepropustná. S osmózou se v přírodě běžně lze setkat v živočišných a rostlinných buňkách. Pokud dojde ke zvýšení tlaku nad roztokem s větší koncentrací, tok membránou se zpomaluje až do úplného zastavení. Při dalším zvednutí tlaku difunduje rozpouštědlo na opačnou stranu, čemuž se říká reverzní osmóza. Využití nacházíme při výrobě demineralizované vody, přípravě čisté vody ze zředěných vodných roztoků, např. odsolování mořské vody. Samotná (přirozená) osmóza nemá z technického hlediska praktické využití, neboť její rychlost je velmi nízká. Na rozdíl od membránových procesů, kde je hnací silou rozdíl tlaků, je u osmózy určujícím faktorem rozdíl koncentrací rozpuštěných látek na obou stranách membrány. [37, 39]

2.4.5 Typy membránových modulů

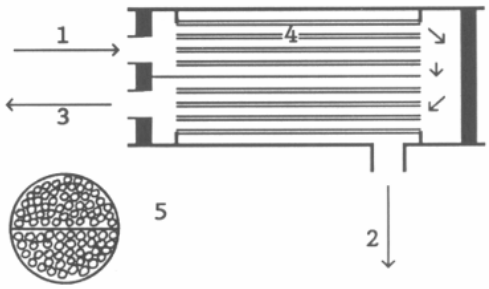
Membránové procesy probíhají v tzv. membránových modulech. Ty jsou tvořeny různými materiály specifickými pro konkrétní proces. Dle uspořádáni membrán, které se pro jednotlivé procesy standartně využívají, rozlišujeme:

- Trubkový modul
- Kapilární modul
- Modul s dutými vlákny
- Deskový modul
- Vinutý modul



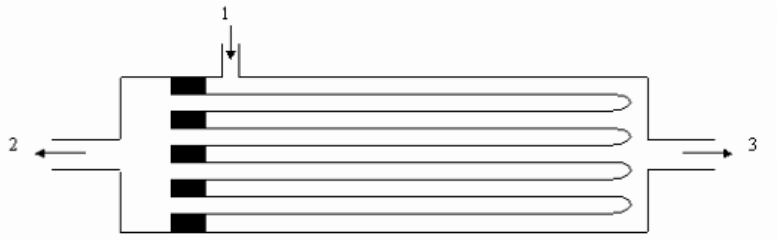
1-surovina; 2-permeát; 3-retentát;
4-tenkostěnné plastové trubky

Obr. 14 Trubkový modul [37]



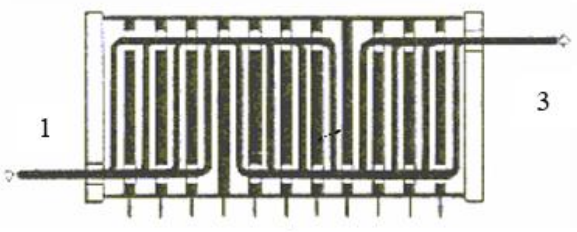
1-surovina; 2-permeát; 3-retentát; 4-kapilární trubky;
5-průřez modulem

Obr. 15 Kapilární modul [37]



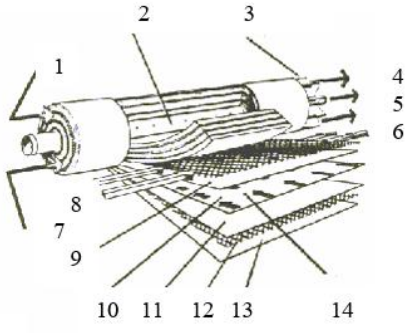
1-surovina; 2-permeát; 3-retentát

Obr. 16 Modul s dutými vlákny [37]



1-surovina; 2-permeát; 3-retentát

Obr. 17 Deskový modul [37]



1,7-surovina; 2-otvory pro sběr permeátu; 3-přepážka bránící axiálnímu posuvu; 4,6-retentát; 5-permeát; 8-směr proudění suroviny; 9,11-membrána; 10-sběr permeátu; 12-distanční vložka pro surovinu; 13-kryt; 14-směr proudění permeátu (po průchodu membránou)

Obr. 18 Vinutý modul [37]

Vhodnost typu modulu pro konkrétní proces je znázorněn v Tab. 6.

Tab. 6 Volba typu modelu [37]
(++ doporučuje se, + lze použít, 0 nejsou informace, - nelze použít)

membránový proces	***typ modulu***				
	trubkový	*kapilární*	*s dutými vlákny*	*deskový*	*vinutý*
reverzní osmóza	+	-	++	+	++
ultrafiltrace	++	+	-	++	+
mikrofiltrace	++	+	-	-	-
nanofiltrace	+	0	+	+	++
pervaporace	0	0	++	++	++
permeace plynů	-	0	++	-	++
elektrodialýza	-	-	-	++	-

2.5 Výsledný přehled

Pro efektivní čištění mlékárenské odpadní vody je nezbytné využít více druhů úpravy vzhledem k přítomnosti širokého spektra znečišťujících látek. S ohledem na potřebu snížení zákalu byla zvolena kombinace chemické předúpravy a následné membránové separace. Membránové procesy nacházejí v mlékárenství široké uplatnění, například při zahušťování produktů, a rovněž se jeví jako vhodné pro separaci kalu. Tato kombinace vykazuje značný potenciál pro odstranění suspendovaných a koloidních částic, a proto byla zvolena pro experimentální ověření účinnosti. Z rešeršních prací vyplývá, že oblast kombinace chemické koagulace a membránových procesů při úpravě mlékárenské odpadní vody dosud není dostatečně prozkoumána a je zapotřebí provést další experimentální měření.

3 Koagulace

Koagulace své uplatnění nachází nejen v běžném životě, kdy tento proces, aniž bychom si to uvědomovali nastává ať už při zpevnění bílkovin při vaření vajec, nebo jen při přímém kontaktu krve se vzduchem. [13]

Koagulace spadá pod fyzikálně chemické procesy a vždy je následována mechanickým procesem separujícím vzniklé částice. [45]

Vliv na účinnost koagulace má především zvolené množství koagulačního činidla a vhodná hodnota pH upravované vody. která je rozdílná pro různá činidla. Tyto parametry nejsou nijak závislé na následné separační metodě (filtrace, sedimentace). K určení těchto parametrů se využívá tzv. sklenicový test. Vychází se z charakteristik upravované odpadní vody a cílem je tedy pouze vytvořit co největšího množství flokulí o co největších rozměrech [31]. Přidáním tzv. flokulantů lze tento proces intenzifikovat. Úprava pH je možná přidáním hydroxidu sodného nebo vápenného mléka pro zvýšení, pro okyselení se používá kyselina sírová [13].

Cílem koagulace je destabilizovat koloidy neutralizací sil, které je udržují v disperzním stavu. Kationtové koagulanty s kladným nábojem poskytují kladné elektrické náboje, které snižují záporný povrchový náboj (zeta potenciál) koloidních částic, čímž dochází k jejich agregaci a tvorbě větších částic. [46]

Proces koagulace z molekulárního pohledu funguje následovně [47]:

- Malé biologické a chemické molekuly často nesou záporné povrchové náboje, které brání agregaci a usazování.

Obr. 19 Molekuly se záporným nábojem[47]

Koagulační chemikálie se mohou adsorbovat na částice a neutralizovat záporné náboje, což umožňuje částicím se spojit. To vede k tvorbě stabilních a dobře suspendovaných submikronových koagulačních částic známých jako mikrovločky

Obr. 20 Tvorba mikrovloček [47]

Pro správné rozptýlení koagulačních chemikálií je nutné rychlé promíchání, aby se podpořily srážky částic a tvorba shluků.

Obr. 21 Tvorba shluků [47]

3.1 Typy koagulace

Koagulace lze dle způsobu dávkování činidla provádět konvenčně (vsádkově) nebo kontinuálně (in-line). [45]

- **Konvenční koagulace**

Konvenční koagulace zahrnuje celý postup koagulace, jak je sepsaný níže.

- **In-line koagulace**

In-line koagulace spočívá v dávkování činidla přímo do proudu vody bez potřeby samostatné reaktorové nádrže. Činidlo se tedy s upravovaným roztokem smísí přímo před membránou bez nutnosti separace vzniklých koagulovaných částic sedimentací. Zařazení koagulace před membránový proces významně zvyšuje kvalitu permeátu, přičemž odstranění rozpuštěných organických látek je do značné míry řízeno právě koagulací. [48]

Další způsob dělení koagulace je na základě způsobu přidání destabilizačních iontů.

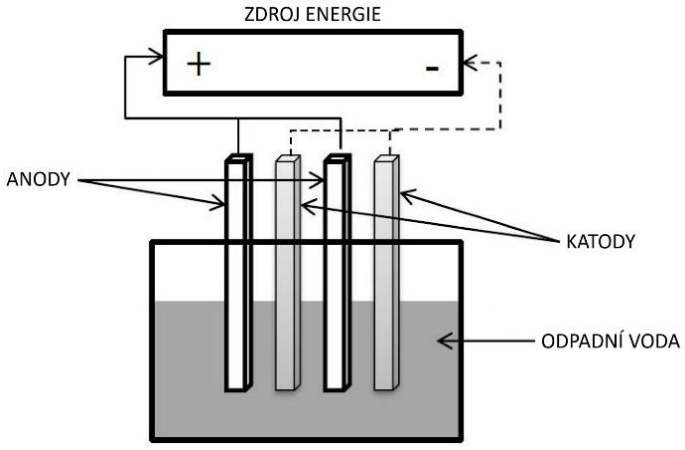
- **Koagulace chemická**

Jedná se o konvenční koagulaci – ionty se do upravované vody dostanou přidáním chemikálií nesoucí potřebné náboje. Typicky se jedná o soli Al a Fe, je možné také použití polymerů. [13]

Podle prostředí, ve kterém koagulace probíhá, dělíme tento proces na kyselé čiření, neutrální a alkalické. V alkalickém prostředí se dávkuje alkalizační prostředek a zároveň dochází k dekarbonizaci. [45]

- **Elektrokoagulace**

Elektrokoagulace je pokročilá alternativní metoda vhodná pro čištění mlékárenských odpadních vod, která využívá elektrický proud k destabilizaci znečišťujících látek rozpuštěných ve vodě. Pomocí kovových elektrod ponořených do vody dochází k uvolnění iontů, jež narušují elektrické náboje na povrchu organických i anorganických částic, těžkých kovů a koloidů. Tyto látky pak koagulují do větších částic, které lze snadno odstranit. Metoda má nízkou produkci kalu a výsledná voda je po úpravě čirá, bezbarvá a bez zápachu. Nevýhodou je však je vyšší spotřeba elektrické energie. [49]



Obr. 22 Schéma elektrokoagulace [49]

3.2 Koagulační činidla

Nejběžnější anorganické koagulační činidla jsou soli na bázi železa nebo hliníku. Moderním trendem v oblasti koagulace je užití organických koagulantů na bázi polymerů, které jsou však hůře dostupné, drahé, ale velmi efektivní i při nižším dávkování. Jejich značná výhoda je, že není potřeba úprava pH a nedochází ke zvýšení parametru RAS (rozpuštěných anorganických solí) ve vodě. [45]

3.2.1 Anorganická činidla

Anorganické koagulanty jsou často považovány za nákladově efektivnější zejména kvůli nižší ceně na jednotku v porovnání s organickými koagulanty a mohou být využity v široké škále aplikací při úpravě vody, včetně potravinářského a nápojového průmyslu či při čištění ropných produktů. [50]

Mezi nejčastěji používané anorganické koagulanty patří:

- **Chlorid železitý bezvodý $FeCl_3$**

Obr. 23 Chlorid železitý

Jedná se o tmavě hnědý prášek. Typické je jeho využití při leptání plošných spojů, pro úpravu vody, pitné, průmyslové, či odpadní jako koagulant, pro stanovení obsahu železa ve sloučeninách a také jako barvivo. Látka je korozivní pro kovy, toxická a dráždí kůži. [51, 52]

- **Síran hlinitý $Al2(SO4)3 \cdot nH2O$**

Obr. 24 Síran hlinitý

Látka bílé barvy vyskytující se pouze v pevném skupenství. Nejedná se o toxickou látku jako v případě chloridu a své využití nalezne krom koagulačního a flokulačního činidla také k odstranění zápachu z odpadních potrubí, jako doplněk při výrobě mycích a dezinfekčních prostředků nebo papírových výrobků. [53]

- **Síran železnatý heptahydrát**

Obr. 25 Zelená skalice [54]

Heptahydrát síranu železnatého, nebo také zelená skalice je namodralá krystalická látka, která se primárně využívá jako hnojivo. Snižuje pH a chrání rostliny před nemocemi jako např. strupovitost a kadeřavost ovocných stromů. Své uplatnění nachází také jako koagulant při čištění odpadních vod. [54]

3.2.2 Organická činidla

Organické koagulanty jsou také ekonomicky výhodné, jelikož k dosažení požadovaného účinku postačuje nižší dávkování než anorganických, a to napříč širokým spektrem aplikací. [50]

Na rozdíl od koagulantů anorganických, organické formy nespotřebovávají alkalitu roztoku, do kterého jsou přidávány, čímž se minimalizují změny pH a vodivosti. Díky svému chemickému složení rovněž nezvyšují obsah solí ve vodě, což významně snižuje riziko sekundárního znečištění. [50]

Mezi nejvýznamnější organické koagulanty patří:

- **Polyaminy a polyDADMAC**

Nejčastěji používanými organickými koagulanty jsou polyaminy a polyDAMAC. Jejich kationtová povaha umožňuje účinné působení prostřednictvím neutralizace náboje. Kationtové koagulanty neutralizují záporný náboj koloidních částic a vytvářejí mikrofloky. [50]

- **Melamin formaldehyd**

Rovněž používaný k odstranění koloidního materiálu z vody je melamin formaldehyd. Tento typ koagulantu je zvláště vhodný pro úpravu nebezpečných kalů, protože účinně adsorbuje organické látky, jako jsou oleje a tuky. [50]

- **Moringa olejodárná**

Přírodním organickým činidlem je Moringa olifera, nebo též „strom bubnových lusků“ je rostlina pěstovaná např. v Indii, Pákistánu, aj. Vhodnost použití rozemletých semen pro koagulaci zajišťuje přítomnost ve vodě rozpustného kationtového bílkovinného koagulantu, který má schopnost snižovat zákal vody. Koagulační účinek Moringy oleifery je známý zejména ve venkovských oblastech. [7]

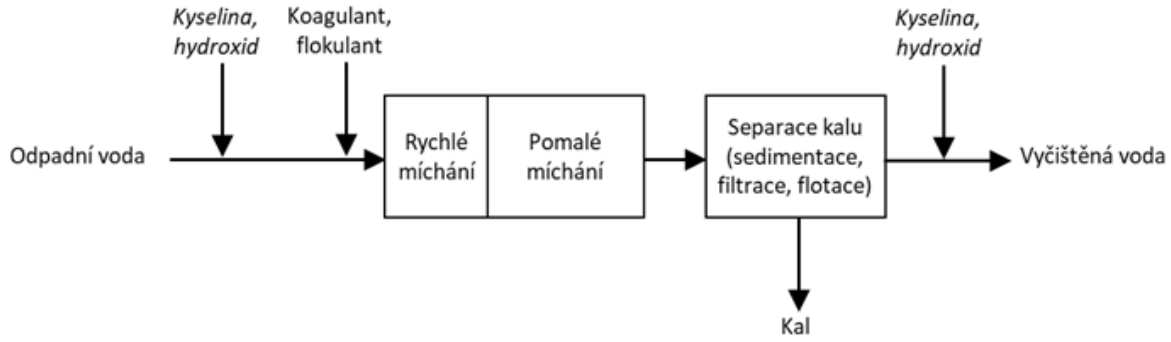
Obr. 26 Rozemletá semena Moringy olejodárné [7]

3.3 Postup konvenční koagulace

Běžný proces koagulace sestává z následujících kroků [45]:

1. Dávkování chemikálií
2. Rychlé míchání (za účelem vmíchání koagulantu a zahájení koagulace)
3. Pomalé míchání (aby se vytvořily dostatečně velké vločky)
4. Separace vloček

Tento postup je dále vysvětlen pod následujícím schématem.



Obr. 27 Typické schéma koagulačního procesu [45]

Na schématu je zobrazen celý proces koagulace. Na začátku je nutné přidat chemikálie – změna pH a nadávkování koagulačního činidla. Dále probíhá míchání za účelem tvorby vloček, které se následně vybraným separačním procesem z odpadní vody odstraní. Finální částí procesu může znovu být úprava pH. Je to z důvodu, že po chemické úpravě přichází na řadu čištění biologické, pro které je vhodné neutrální pH. [5]

Neexistuje způsob, jak provozní podmínky nastavit teoreticky pro konkrétní aplikaci. Je tedy nutné jít experimentální cestou. K tomu se využívá experiment zvaný „sklenicový test“.

3.4 Sklenicový test

Univerzální podmínky pro úpravu jakýchkoliv nečistot ve vodě prostě neexistují. Každá odpadní voda se vyznačuje rozdílnými vlastnostmi a specifickým složením. Je tedy logické, že pro jednotlivé druhy znečištění budou méně či více účinné různé podmínky a metody. Není tedy nijak překvapivé, že i při úpravě toho stejného parametru bude pro rozdílné vzorky vhodné jiné množství chemikálií, doba zádrže při jednotlivých krocích, či dokonce úplně rozdílný mechanismus úpravy.

Pokud jde o provozní podmínky pro koagulaci, pro nalezení co nejmenšího účinného množství vhodného koagulantu potřebného k získání požadované čistoty upravované vody, se využívají tzv. sklenicové testy. Jejich výsledkem by měla být volba určitého koagulačního činidla, vhodné dávkování a optimální podmínky pro co největší účinnost čištění, tedy především vhodné pH. Tyto podmínky je třeba experimentálně zjistit pro konkrétní situaci, aby v ostrém provozu mohlo čištění proběhnout s nejvyšší možnou efektivitou.

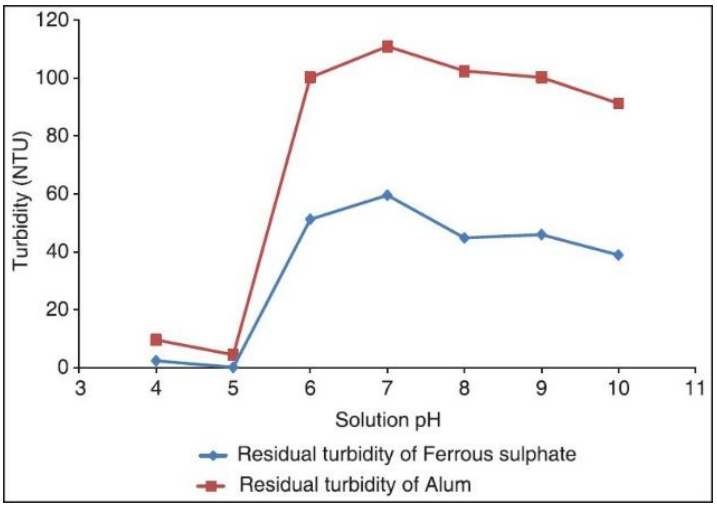
Při sklenicových testech se postupuje obdobně jako u procesu samotné koagulace vsádkovým způsobem. Běžné podmínky pro tento pokus jsou [55]:

- 1 000 ml sklenice
- 600 ml odpadní vody + koagulant
- Turbulentní míchání – 120 rpm, 120 s
- Pomalé míchání – 30 rpm, 25 min
- Výsledek odečten 5 min po usazení

Následně výsledek koagulace může být zkoumán mnoha kritérii vyhodnocení [55]:

- Velikost vloček
- Doba od přidání chemikálií po tvorbu prvních vloček
- Zbytkový zákal po určité době usazování
- Elektrokinetický potenciál suspendovaných částic
- Filtrovatelnost

Následující obrázek zobrazuje dle předchozí studie vliv pH a použití železných a hlinitých koagulantů na redukci turbidity, což je hlavní parametr, který je v experimentální části zkoumán.



Graf 1 Vliv různých hodnot pH roztoku na účinnosti redukce zákalu [3]

V poslední době bylo čištění odpadních vod z mlékárenského průmyslu zkoumáno pomocí aktivního uhlí, elektrokoagulace s použitím železných a hliníkových elektrod. Mezi fyzikálně-chemickými metodami úpravy jsou v tomto odvětví často využívány procesy koagulace a flokulace. [3]

Z podrobného studia koagulace byly identifikován postup a typy koagulantů, které by mohly být vhodné pro spojení s membránovými procesy. Z důvodu dostupnosti a ceny byly zvoleny anorganická koagulační činidla, u kterých z předchozích experimentů v nalezených studiích byla ověřena jejich účinnost, avšak není známo ideální pH, dávkování, efektivita na tento specifický typ odpadní vody a spojení s membránovými procesy, proto byl navržen následující experiment.

4 Experiment

Tato kapitola se věnuje praktické části diplomové práce, která je rozdělena do dvou na sebe navazujících experimentálních celků. Prvním cílem bylo stanovit optimální podmínky pro účinnou aplikaci koagulačních činidel vhodných pro specifický typ odpadní vody. K tomuto účelu byly provedeny sklenicové testy se synteticky připravenou směsí simulující klíčové charakteristiky mlékárenské odpadní vody.

Na tento úvodní experiment navazovala druhá část, která se zaměřila na aplikaci vybraných koagulantů za optimálních podmínek ve větším měřítku. Testování probíhalo na experimentální sestavě vybavené membránovou jednotkou s mikrofiltračním modulem, kde byla hodnocena účinnost předúpravy z hlediska jejího vlivu na následnou separaci.

Sklenicové testy byly provedeny pro dvě různá koagulační činidla – jedno na bázi hliníku a druhé na bázi železa. Následně byl porovnán jejich vliv na kvalitu předupravené vody a efektivitu mikrofiltrace. Pro porovnání byla měřena také filtrace neupravené vody, čímž byla posouzena účinnost samotné předúpravy.

Zajímavou součástí experimentu bylo také využití dvou rozdílných způsobů dávkování koagulantu. První přístup odpovídal klasickému laboratornímu postupu, kdy byla koagulace provedena odděleně před vlastní filtrací – tedy za podmínek simulovaných sklenicovými testy. Druhá metoda představovala tzv. in-line koagulaci, při níž se koagulant dávkuje přímo do proudu vody bez předchozího míchání, přičemž jeho disperze probíhá až vlivem turbulence při průchodu čerpadlem těsně před membránovou jednotkou.

Veškerá měření byla realizována v NETME Centre, konkrétně v Laboratoři energeticky náročných procesů (LENP).

4.1 Metodologie sklenicových testů

Koagulace byla provedena pomocí sklenicových testů, tedy laboratorní simulace míchacího procesu ve vodárenské úpravě. Tento postup slouží ke stanovení optimální dávky koagulantu a pH pro odstranění nerozpuštěných a koloidních látek z odpadní vody.

4.1.1 Výroba syntetické mlékárenské odpadní vody

Pro účely experimentů byla použita syntetická mlékárenská odpadní voda, která byla připravena laboratorně, aby byla zajištěna opakovatelnost a kontrola vstupních parametrů. Tento přístup umožnil vyloučit vliv proměnlivého složení reálných odpadních vod z mlékáren a zaměřit se na samotný vliv předúpravy.

Syntetická odpadní voda byla připravena rozpuštěním plnotučného sušeného mléka ve vodě. Použitá koncentrace byla 4 g sušeného mléka na 1 litr vody, což je v souladu s jinými experimentálními studiemi, např. [56, 57].

Obr. 28 Sušené mléko [58]

Směs byla připravena čerstvá ve větším množství na každý den experimentování, aby bylo dosaženo konstantních vstupních podmínek. Sušené mléko bylo nejprve naváženo na analytických vahách a poté přidáno do vody za intenzivního míchání vrtačkou s vrtulovým nástavcem. Míchání probíhalo po dobu minimálně 10 minut, aby došlo k úplnému rozpuštění sušiny a vytvoření homogenní směsi.

Obr. 29 Syntetická odpadní voda

Takto připravený vzorek simuloval mlékárenskou odpadní vodu s nízkou až střední organickou zátěží. Po přípravě byly u vzorku stanoveny následující parametry:

pH: přibližně 7,3

Zákal: 688–694 NTU

Vodivost: 670 µS/cm

4.1.2 Popis zařízení

V rámci praktické části diplomové práce byla použita řada laboratorních zařízení, které sloužily k přípravě vzorků, měření fyzikálně-chemických parametrů a realizaci mikrofiltračního procesu. Následující výčet představuje jednotlivé přístroje a jejich parametry.

- **IKA RW 20 digital**

Obr. 30 Míchací zařízení [59]

Sklenicové testy byly provedeny na míchacím zařízení značky IKA, model RW 20 digital, které umožňuje nastavit konstantní otáčky 20 do 500 rpm. Do míchadla byl vsazen vrtulový nástavec pro precizní promíchání směsi.

Obr. 31 Vrtulový nástavec

- **WTW pH/Cond 3320**

Obr. 32 Multimetr pro měření pH a vodivosti [60]

Pro určení pH a vodivosti jednotlivých vzorků byl využit multimetr se dvěma separátními vstupy (senzory), který umožňuje kontinuální měření těchto parametrů. Jednalo se o měřící zařízení výrobce WTW, konkrétně pH/Cond 3320.

pH

Rozsah měření: -2,0 až 19,9

Rozlišení (nastavitelné): 0,001/0,01/0,1

Přesnost: ±0,005/0,01/0,1

Vodivost

Rozsah měření: 0,0 až 1000 mS/cm

Rozlišení: 0,001 µS/cm až 1 mS/cm

Přesnost: ±0,5 % rozsahu [60]

- **Zákaloměr (nefelometr) Vernier TRB-BTA**

Obr. 33 Zákaloměr [61]

Zařízení pro měření turbidity vyrobila společnost Vernier. Konkrétní použitý přístroj má objednávkový kód TRB-BTA. Nefelometr se skládal ze samotného měřícího přístroje a odběrné nádobky na zkoumaný vzorek. Zákaloměr byl připojen do počítače, kde byly za využití softwaru Logger Lite odečteny výsledné hodnoty. Princip měření je založený na optické metodě prosvícení vzorku infračerveným paprskem, následném rozptýlení světla na obsažených částicích a dopadu paprsku na fotodiodu detekující intenzitu rozptýleného záření [23].

Rozsah měření: 0 až 200 NTU

Citlivost: 0,25 NTU

Přesnost: ± 2 NTU (pod 25 NTU)

± 5 % z naměřené hodnoty NTU (nad 25 NTU) [61]

- **Váha Denver SI-603**

Obr. 34 Digitální váha

Pro navážení chemikálií byla použita digitální váha Denver SI-603, kvůli její vysoké přesnosti, respektive čitelnosti.

Čitelnost 1 mg

4.1.3 Použité chemikálie

Za účelem koagulace byly zvoleny 2 činidla anorganických koagulatnů, u jednoho bylo využito iontů na bázi železa, u druhého jsou to ionty hliníku. Před každým experimentem bylo naváženo přesné množství koagulantu pomocí digitální váhy.

- **Bezvodý chlorid železitý ($FeCl_3$)**

Koagulační činidlo na bázi Fe^+ iontů. Jeho vzhled a navážená dávka viz Obr. 23.

- **Síran hlinitý ($Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$)**

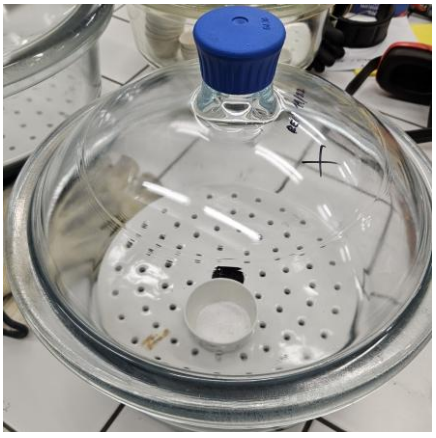
Koagulační činidlo na bázi Al^+ iontů. Jeho vzhled a navážená dávka viz Obr. 24.

V případě síranu hlinitého byla příprava poněkud složitější, jelikož v něm byla obsažena vlhkost. Z toho důvodu bylo potřeba nejprve provést proces sušení, aby následně navážené množství navázanou vodu neobsahovalo a bylo možné dopočítat dodané množství hlinitých iontů.

K tomu bylo využito sušárny Venticell, ve které při 105 °C byla odpařena všechna navázaná voda.

Obr. 35 Sušárna

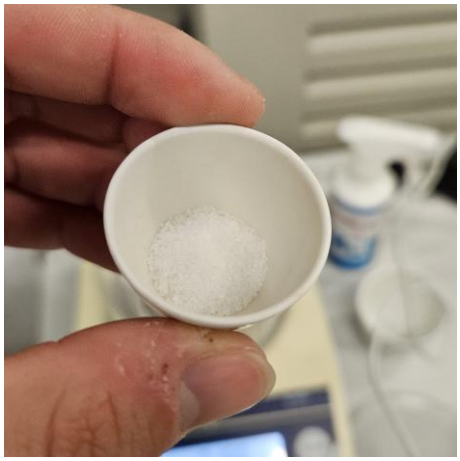
Následně byl koagulant umístěn do exsikátoru, ve kterém se síran hlinitý nechal zchladnout za přítomnosti kuliček ze silikagelu, aby na sebe během expozici okolního vzduchu nenavázal nechtěnou vlhkost.



Obr. 36 Exsikátor

Exsikátor, též desikátor, je nádoba vhodná pro uchování hygroskopických látek, nebo pro sušení. Hygroskopické látky jsou náchylné na pohlcování vzdušné vlhkosti, což může být nechtěná vlastnost, a proto je využito sušidla, tzv. desikantu (v tomto případě kuliček ze silikagelu), jež také vykazuje hygroskopické vlastnosti a vlhkost ze sušené látky absorbuje. [62]

- **Kyselina citronová bezvodá ($C_6H_8O_7$)**



Obr. 37 Kyselina citronová

Pro regulaci pH bylo využito roztoku kyseliny z důvodu potřeby okyselení mléčné odpadní vody. Ten byl namíchán v poměru 1 g $C_6H_8O_7$ ku 50 ml změkčené vody. Vzhledem k požadavku na jemnou korekci pH a malé objemy upravovaného roztoku byla zvolená slabá kyselina v takto zředěné formě optimálním prostředkem.

- **Kyselina sírová H_2SO_4**

Obr. 38 Kyselina sírová [63]

Kyselina sírová je čirá až mírně zakalená viskózní kapalina bez zápachu [64]. Jedná se o velmi silnou kyselinu s neomezenou rozpustností ve vodě. Krom úpravy pH se využívá se pro výrobu hnojiv, chemikálií, nebo k analytické titraci. Pro úpravu pH při experimentu na MF jednotce byla použita z důvodu menší spotřeby než kyseliny citronové. [63]

4.1.4 Postup

Prvním krokem bylo vytvoření odpadní vody. Pro vhodnou demonstraci mlékárenského kalu byla smíchána voda se sušeným mlékem v poměru 4 g sušiny na 1 l vody [56]. Směs byla zhomogenizována mícháním a vykazovala hodnoty 7,26 pH, vodivost 670 µS/cm a turbiditu mezi 688 až 694 NTU. Tyto hodnoty jsou tedy počátečními hodnotami jakýchkoliv následných úprav. Dále bylo nutné v průběhu experimentu měnit pH. Pro úpravu hodnot pH byl vytvořen roztok 1 g krystalků kyseliny citrónové ku 50 ml změkčené vody. Z rešerše bylo zjištěno, že optimální prostředí pro použití činidel na bázi hliníku a železa je kyselé [3] Stačilo tedy pH měnit pouze směrem dolů z původního pH 7,26.

Nejprve bylo nutné vyzkoumat pro vyrobenou syntetickou vodu optimální hodnoty pH, při kterých je proces koagulace efektivní. Bylo tedy zvoleno rozmezí pH od 3 do 6, kterého bylo nutné před každým experimentem přidáváním roztoku pro úpravu pH docílit.

Do litrové kádinky bylo nalito 0,5 litru mléčné vody a postupným přidáváním roztoku pro změnu pH a kontinuálním měřením za pomoci pH metru bylo dosaženo požadované změny pH. Jelikož dávka koagulantu je udávána v mg/l, bylo počáteční množství odpadní vody zvoleno na 0,5 l pro snazší přepočet.

Kádinka byla upevněna do stojanu pod míchadlo. Poté byl odvážen koagulant a vsypán do mléčné směsi. Otáčky míchadla byly nastaveny na 150 RPM a po dobu 2 minut byl obsah kádinky promíchán. Jelikož sklenicové testy předcházely in-line koagulaci, kde pomalé míchání k podpoře tvorby vloček není možné uskutečnit, bylo provedeno pouze rychlé míchání. Při vhodně vytvořených podmínkách se začaly obsažené nečistoty srážet a kupit do menších shluků, flokulí. Kádinka byla na 15 minut odstavena, aby mohlo dojít k sedimentaci a odpadní látky díky větší hustotě klesly ke dnu.

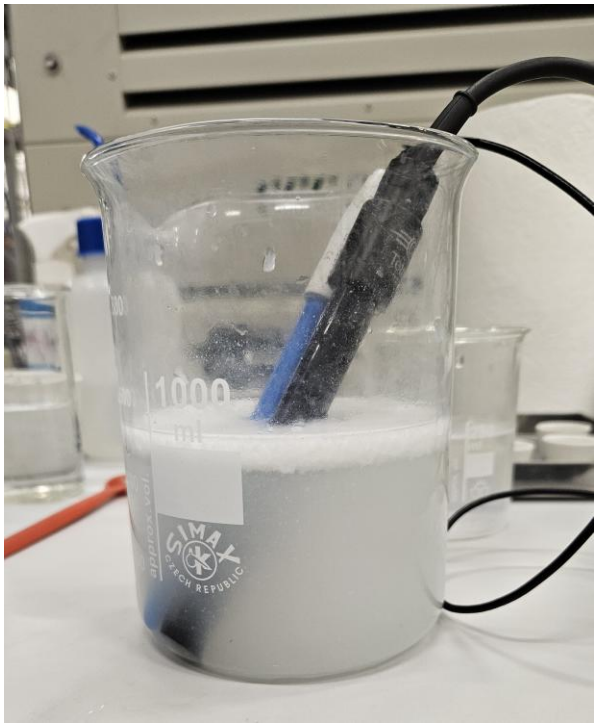
Nakonec byla směs postupně nalita na filtrační papír upevněný na filtrační aparatuře a podrobena měření.

Stručný postup sklenicového testu zahrnoval následující kroky:

1. Vytvoření syntetické odpadní vody v poměru 4 g sušeného mléka na 1 l vody
2. Příprava roztoku 1 g krystalků kyseliny citrónové ku 50 ml změkčené vody pro regulaci pH
3. Odměření 0,5 l vody do 1litrového válce
4. Změna pH v rozmezí od 3 do 6 po kroku 0,5 přidáním roztoku kyseliny citronové
5. Přidání určitého množství koagulantu
6. Intenzivní míchání po dobu 2 minut při 150 rpm
7. Sedimentace po dobu 15 minut bez míchání

Po ukončení sedimentace byly odebrány vzorky z nadložní vody pro analýzu zbytkového zákalu, výsledného pH a vodivosti. Výsledky byly porovnány mezi jednotlivými variantami a dále korelovány s účinností následné filtrační separace.

Obr. 39 zobrazuje výsledek úspěšné změny pH před následnou koagulací. V tomto případě se jedná o pH 4 a lze si povšimnout sražených částic na hladině.



Obr. 39 Měření pH a vodivosti po změně pH

Pokud proces koagulace proběhl úspěšně, výsledný roztok před sedimentací vypadal jako na Obr. 40.

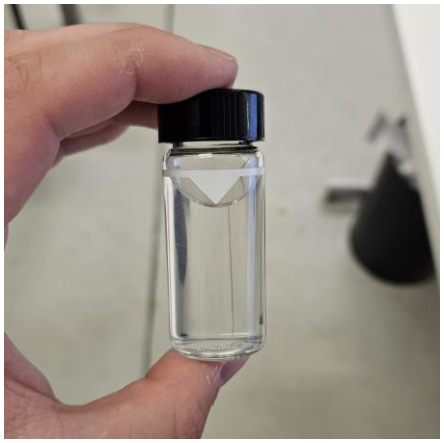
Obr. 40 Syntetická voda po úspěšné koagulaci

Po sedimentaci a následné filtraci byl filtrát čirý a sklenicový test úspěšně hotový, viz. Obr. 41.

Obr. 41 Výsledný vzorek po dokončeném sklenicovém testu

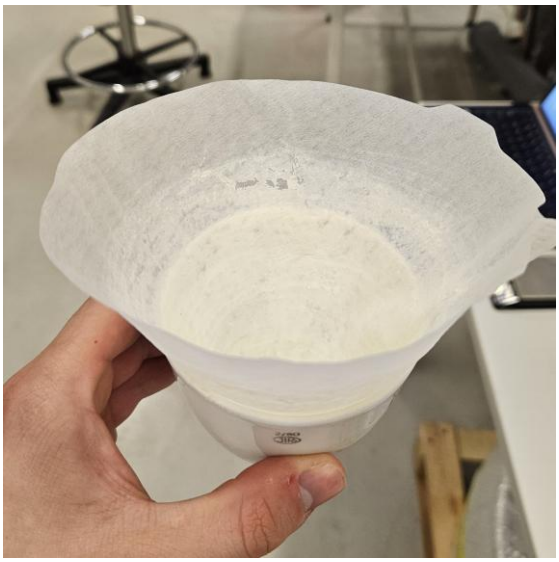
Na obrázku níže je vzorek připravený pro testování na nefelometru. Tento vzorek je odebrán u vody bez jakékoliv úpravy a takovýto vzorek vykazuje hodnoty zákalu okolo 690 NTU.

Obr. 42 Odebraný vzorek pro měření zákalu před koagulací



Obr. 43 Odebraný vzorek pro měření zákalu po úspěšné koagulaci

Pokud byl proces koagulace úspěšný, vysrážené vločky zůstaly zachyceny na filtračním papíře (viz Obr. 44).



Obr. 44 Filtrační papír se záchytem vloček po koagulaci

4.1.5 Způsob zpracování a vyhodnocení výsledků

Účinnost odstranění znečištění byla hodnocena jako procentuální snížení sledovaných ukazatelů oproti původnímu vzorku. Zároveň byla identifikována optimální dávka koagulantu, která vedla k maximální účinnosti při minimálním chemickém zatížení a nejvhodnější hodnoty pH.

Hlavním zkoumaným parametrem, na základě kterého byla vyhodnocena účinnost experimentu, byla turbidita, jelikož koagulací a také změnou pH s ní spojenou dochází k redukci koloidních a nerozpuštěných látek.

$$snížení\ turbidity\ [\%] = \left(\frac{původní\ hodnota - výsledná\ hodnota}{původní\ hodnota}\right) \cdot 100 \qquad (4)$$

Zlepšení v podobě snížení turbidity je počítáno dle rovnice (1).

Před samostatným měřením turbidity bylo nutné udělat prvotní měření, a sice se jednalo o hodnotu turbidity kohoutkové vody, která byla určena na 32,2 NTU. Tato hodnota byla následně používána pro kalibraci zákaloměru, aby jednotlivá měření byla srovnatelná.

4.2 Výsledky

Výsledky experimentální části práce jsou rozděleny do podkapitol dle použitého koagulačního činidla, poté jsou jednotlivá činidla porovnána vůči sobě, a nakonec je samostatně vyhodnocený experiment na membráně. Cílem bylo vyhodnotit vliv dávky koagulantu a hodnoty pH na odstranění zákalu a dalších sledovaných parametrů, a následně ověřit vliv předúpravy na efektivitu mikrofiltrační jednotky.

Výsledky jsou prezentovány ve formě tabulek, grafů a komentovaných výstupů, které umožňují přehledné porovnání účinků jednotlivých experimentálních podmínek. Dále jsou zde vyzdviženy klíčové poznatky s důrazem na hledání optimálních podmínek pro aplikaci koagulace.

4.2.1 Chlorid železitý

Výchozím parametrem pro vyhodnocení účinnosti separace je turbidita nijak neupravené odpadní vody. Maximální zákal, který byl naměřen, vycházel 694 NTU.

Následující tabulky uvádějí výsledky sklenicových testů provedených se syntetickou vodou upravovanou chloridem železitým při třech dávkách (30, 60 a 120 mg/l) a v širokém rozmezí pH (3,0–6,0). Hodnocena byla účinnost snížení turbidity a změny elektrické vodivosti před a po úpravě.

Tab. 7 Naměřené hodnoty pro 30 mg/l chloridu železitého

před úpravou		po úpravě		
ph	vodivost	ph	vodivost	turbidita
-	µS/cm	-	µS/cm	NTU
3	1108	3	1157	694
3,5	779	3,7	846	41
4	720	4	768	35
4,5	645	4,5	697	32
5	600	4,8	658	33
5,5	568	5,6	618	694
6	594	6,2	649	694

Tab. 8 Naměřené hodnoty pro 60 mg/l chloridu železitého

před úpravou		po úpravě		
ph	vodivost	ph	vodivost	turbidita
-	µS/cm	-	µS/cm	NTU
3	1113	3	1222	694
3,5	837	3,4	961	44
4	714	3,9	819	40
4,5	655	4,3	749	35
5	587	4,8	696	37
5,5	571	5,3	673	64
6	587	6,3	683	694

Tab. 9 Naměřené hodnoty pro 120 mg/l chloridu železitého

před úpravou		po úpravě		
ph	vodivost	ph	vodivost	turbidita
-	µS/cm	-	µS/cm	NTU
3	1119	3	1337	694
3,5	800	3,3	1047	55
4	714	3,7	922	38
4,5	655	4,1	868	37
5	590	4,6	807	34
5,5	559	5,3	806	92
6	582	6,3	803	694

Při použití chloridu železitého se účinná oblast koagulace pohybuje v rozmezí pH 3,5–5,5. V tomto intervalu došlo k výraznému snížení zákalu vody, přičemž nejlepších hodnot bylo dosaženo při následujících kombinacích dávky a pH:

- 30 mg/l, pH 4,5 32 NTU
- 60 mg/l, pH 4,5 35 NTU
- 120 mg/l, pH 5,0 34 NTU

Mimo tento rozsah se koagulační proces prakticky neuplatnil – turbidita zůstávala na výchozí úrovni 694,2 NTU.

Z naměřených údajů vyplývá několik klíčových poznatků:

- Optimální účinnost koagulace nastává při pH 3,5 až 5,5.
- Navýšení dávky nad 15 mg/l nepřináší žádné zlepšení účinnosti.
- Ve všech případech došlo po aplikaci koagulantu k mírnému nárůstu vodivosti, což souvisí s vyšší koncentrací iontů z rozpuštěného chloridu železitého.

Z hlediska efektivity i ekonomiky vychází jako optimální dávka 30 mg/l při pH 4,5. Při tomto nastavení došlo ke snížení turbidity ze vstupních 694 NTU na 32 NTU, což představuje redukci o 95,4 %. Ve srovnání s původní hodnotou turbidity čisté vody (32,2 NTU) lze usuzovat, že

došlo i k odstranění dalších příměsí běžně přítomných ve vodě bez přídavku znečišťujících složek.

Heat mapa v následujícím grafu ilustruje závislost turbidity na pH a dávce koagulantu. Je patrné, že účinné působení probíhá pouze v úzkém rozmezí pH. Ve srovnání se solemi na bázi železa je oblast efektivního pH pro síran hlinitý užší. I při nejnižší efektivní účinnosti (v tzv. zelené oblasti) došlo ke snížení zákalu o 91,9 %, což potvrzuje vysoký potenciál této látky pro předúpravu vody.

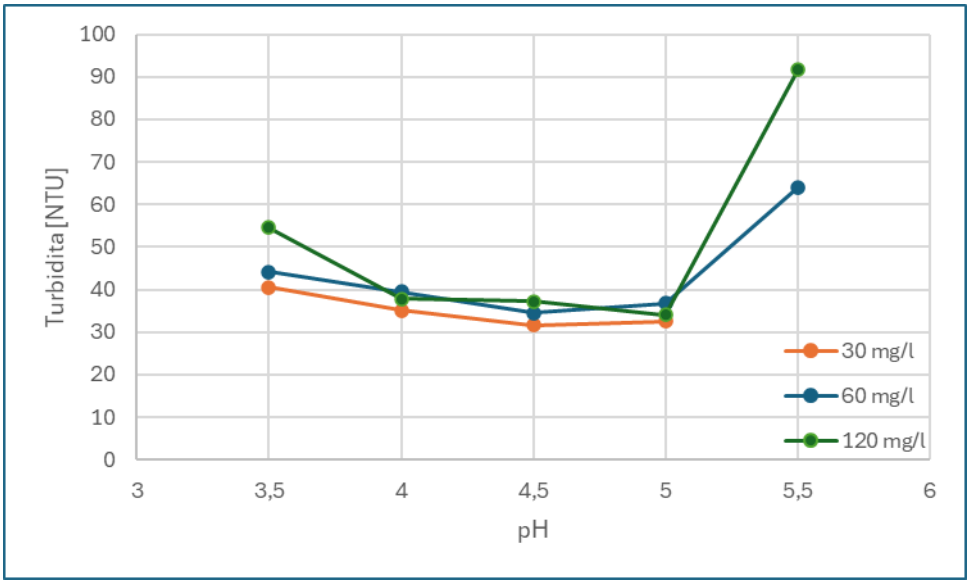
Heat mapa na následujícím obrázku ilustruje závislost turbidity na pH a dávce koagulantu. Pohybujeme-li se v zelené oblasti, mělo by dojít k efektivní aplikaci koagulace. Nejlepších účinností dosahuje koagulace v rozmezí pH mezi hodnotami 4 až 5. Při pH 3 a 6 již nedošlo ke zlepšení vůči původnímu znečištění.

pH	30 mg/l	60 mg/l	120 mg/l
3	694	694	694
3,5	41	44	55
4	35	40	38
4,5	32	35	37
5	33	37	34
5,5	694	64	92
6	694	694	694

Obr. 45 Heat mapa závislosti turbidity na pH a množství chloridu železitého

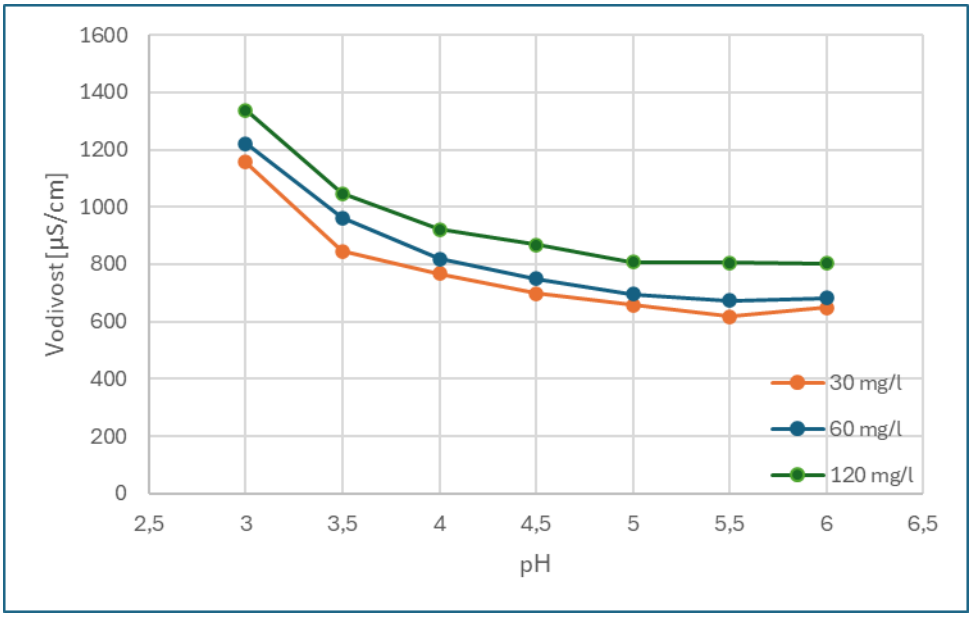
Efektivní hodnoty byly pro lepší přehlednost vyneseny také do grafu, abychom lépe viděli výslednou turbiditu zkoumaných vzorků.

V Graf 2 je vynesena grafická závislost turbidity na pH pro účinnou oblast určenou heat mapou.



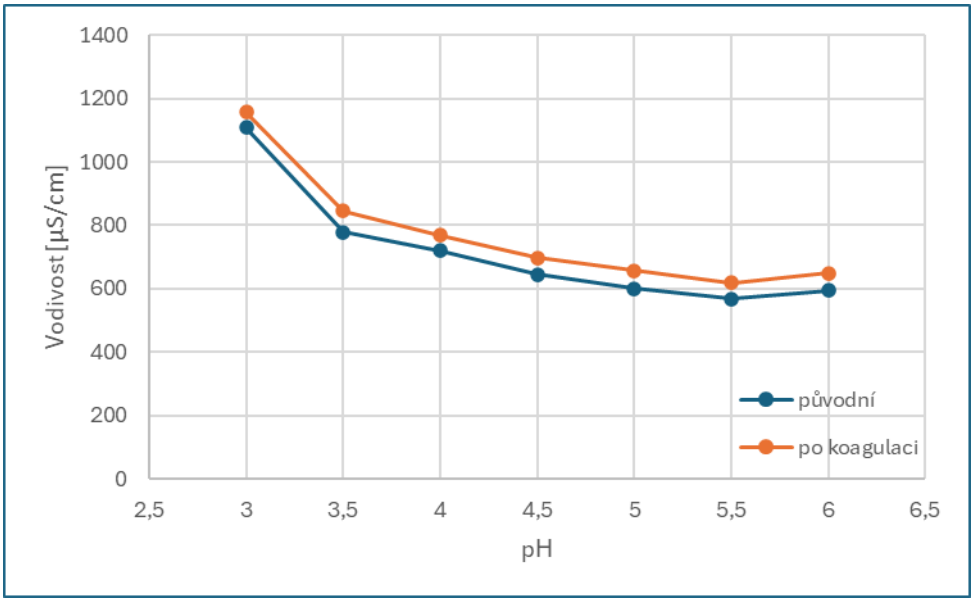
Graf 2 Závislost turbidity na pH pro různá množství chloridu železitého

V následujícím grafu jsou znázorněny křivky závislosti vodivosti na pH. Je zde dobře viditelné, že při nízkém pH je vodivost značně vyšší, než při vyšším pH a také, že čím větší množství koagulantu je přidáno, tím vyšší je hodnota vodivosti.

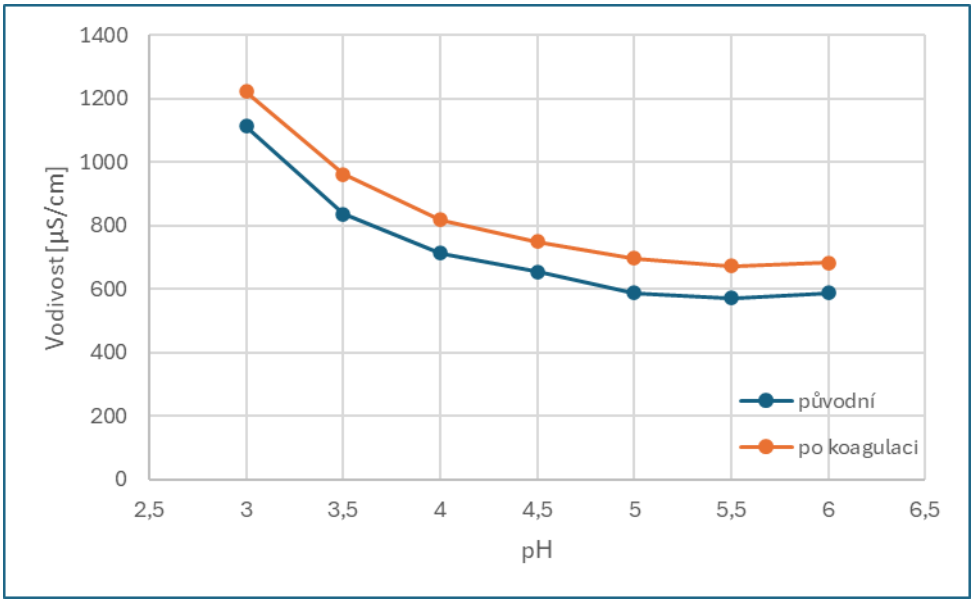


Graf 3 Závislost vodivosti na pH pro různá množství chloridu železitého

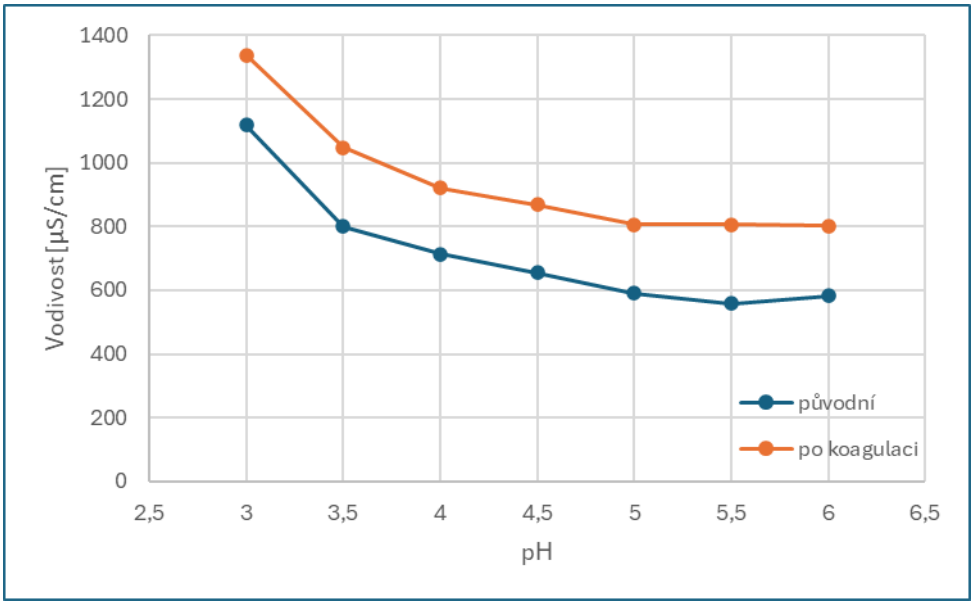
Vodivost byla měřena před i po koagulaci. Zde jsou grafy vyobrazující rozdíl mezi původní vodivostí a vodivostí po koagulaci. Diference mezi vodivostí pro stejnou hodnotu pH je tím větší, čím větší je množství koagulantu.



Graf 4 Porovnání vodivosti před a po koagulaci pro 30 mg chloridu železitého



Graf 5 Porovnání vodivosti před a po koagulaci pro 60 mg chloridu železitého



Graf 6 Porovnání vodivosti před a po koagulaci pro 120 mg chloridu železitého

Chlorid železitý je vhodný pro redukci turbidity syntetické mlékárenské odpadní vody. Podařilo se docílit zlepšení o 95 % z počátečních 694 NTU na 32 NTU.

4.2.2 Síran hlinitý

Turbidita neupravené odpadní vody při experimentech se síranem hlinitý byla 688 NTU.

Následující tabulky uvádějí obdobné závislosti jako v případě chloridu železitého.

Tab. 10 Naměřené hodnoty pro 30 mg/l síranu hlinitého

před úpravou		po úpravě		
pH	vodivost	pH	vodivost	turbidita
-	µS/cm	-	µS/cm	NTU
3,0	1077	3,0	1111	688
3,5	803	3,4	839	688
4,0	662	4,0	692	39
4,5	589	4,5	620	29
5,0	537	4,9	563	34
5,5	521	5,6	549	688
6,0	560	6,1	588	688

Tab. 11 Naměřené hodnoty pro 60 mg/l síranu hlinitého

před úpravou		po úpravě		
pH	vodivost	pH	vodivost	turbidita
-	µS/cm	-	µS/cm	NTU
3,0	1084	3,0	1147	688
3,5	808	3,4	860	688
4,0	671	3,9	725	56
4,5	583	4,4	632	31
5,0	540	4,8	600	26
5,5	519	5,5	559	688
6,0	563	6,2	598	688

Tab. 12 Naměřené hodnoty pro 120 mg/l síranu hlinitého

před úpravou		po úpravě		
pH	vodivost	pH	vodivost	turbidita
-	µS/cm	-	µS/cm	NTU
3	1073	3,0	1161	688
3,5	806	3,4	917	688
4	656	3,9	744	43
4,5	590	4,3	693	33
5	534	4,8	642	27
5,5	515	5,5	620	688
6	557	6,1	651	688

Pro síran hlinitý dochází k nejvyšší účinnosti koagulace v omezenějším rozmezí pH, a to mezi 4,0–5,0. V tomto intervalu došlo k výraznému snížení zákalu vody, přičemž nejlepších hodnot bylo dosaženo při následujících kombinacích dávky a pH:

- 30 mg/l, pH 4,5 29,1 NTU
- 60 mg/l, pH 5,0 25,5 NTU
- 120 mg/l, pH 5,0 26,8 NTU

Mimo tento rozsah, zejména při hodnotách pH ≤ 3,5 a ≥ 5,5, se koagulační proces prakticky neuplatnil – turbidita zůstávala na výchozí úrovni 687,5 NTU.

Optimální účinnost koagulace nastává při pH 4,0 až 5,0.

Navýšení dávky nad 60 mg/l již nepřináší výrazné zlepšení účinnosti – rozdíl mezi 60 a 120 mg/l byl pouze 1,3 NTU.

Ve všech případech došlo po aplikaci koagulantu k mírnému nárůstu vodivosti, což souvisí s vyšší koncentrací iontů z rozpuštěného síranu hlinitého.

Z hlediska efektivity se jako nejvýhodnější jeví varianta s 60 mg/l při pH 5,0. Při tomto nastavení došlo ke snížení turbidity ze vstupních 687,5 NTU na 25,5 NTU, což představuje redukci o 96,3 %. Ve srovnání s původní hodnotou turbidity čisté vody (32,2 NTU) lze usuzovat, že došlo i k odstranění dalších příměsí běžně přítomných ve vodě bez přídavku znečišťujících složek.

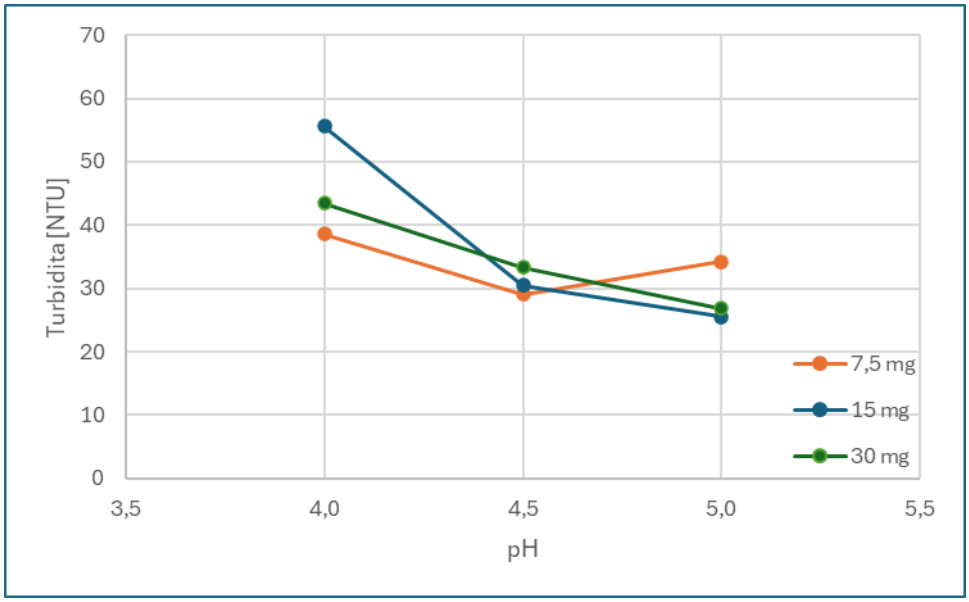
Zajímavým zjištěním je, že při vhodném pH účinnost koagulace vždy překročila 90 %, zatímco mimo optimální oblast byl účinek nulový. Z toho vyplývá, že zásadním faktorem pro efektivní koagulaci není samotné množství koagulantu, ale správně nastavené pH.

Heat mapa na následujícím obrázku ilustruje závislost turbidity na pH a dávce koagulantu. Je patrné, že účinné působení probíhá pouze v úzkém rozmezí pH. Ve srovnání se solemi na bázi železa je oblast efektivního pH pro síran hlinitý užší. I při nejnižší efektivní účinnosti (v tzv. zelené oblasti) došlo ke snížení zákalu o 91,9 %, což potvrzuje vysoký potenciál této látky pro předúpravu vody.

pH	30 mg/l	60 mg/l	120 mg/l
3	688	688	688
3,5	688	688	688
4	39	56	43
4,5	29	31	33
5	34	26	27
5,5	688	688	688
6	688	688	688

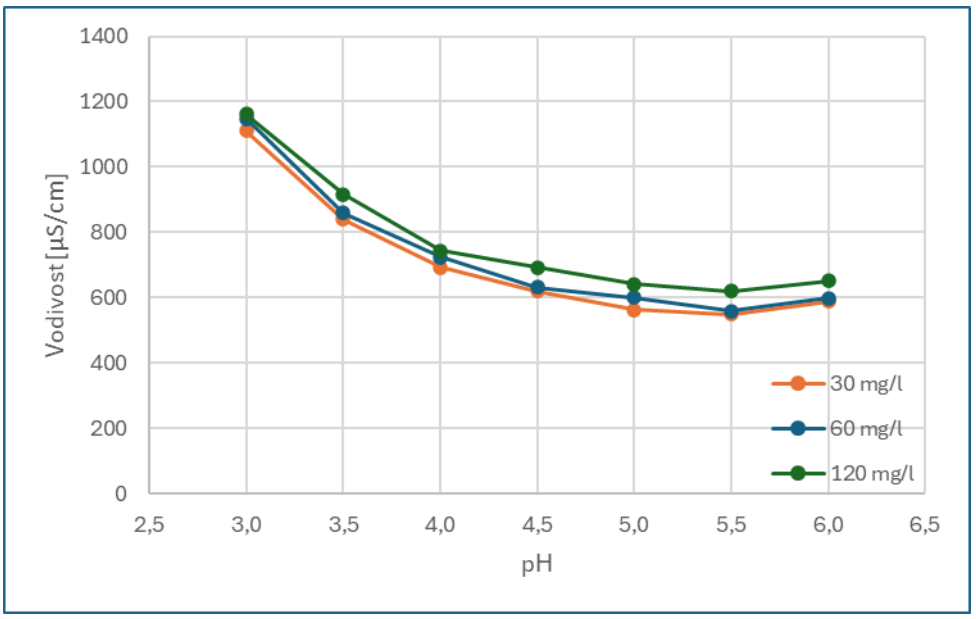
Obr. 46 Heat mapa závislosti turbidity na pH a množství síranu hlinitého

Efektivní hodnoty byly pro lepší přehlednost vyneseny také do grafu, abychom lépe viděli výslednou turbiditu zkoumaných vzorků.



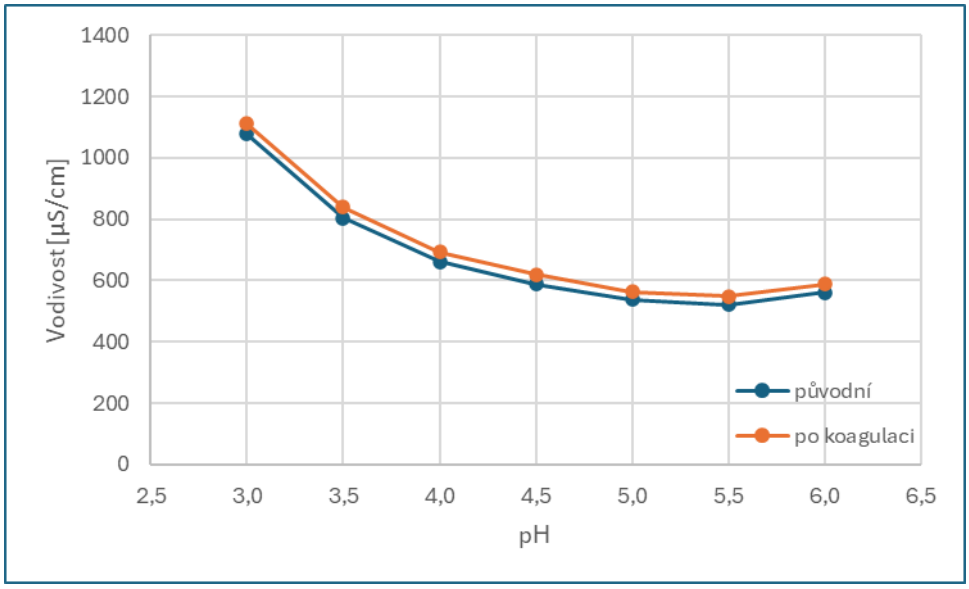
Graf 7 Závislost turbidity na pH pro různá množství síranu hlinitého

V následujícím grafu jsou znázorněny křivky závislosti vodivosti na pH. Je zde dobře viditelné, že při nízkém pH je vodivost značně vyšší, než při vyšším pH a také, že čím větší množství koagulantu je přidáno, tím vyšší je hodnota vodivosti.

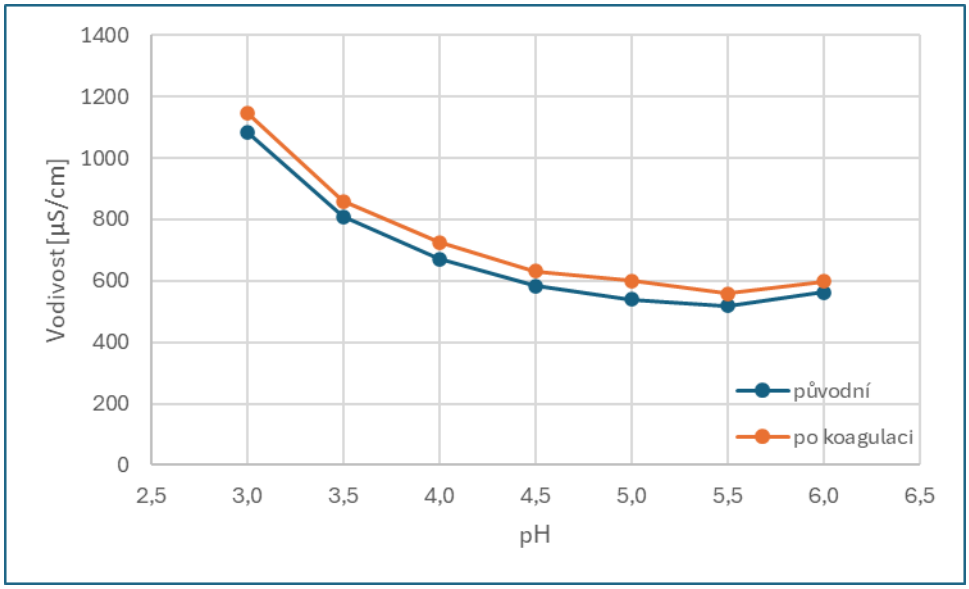


Graf 8 Závislost vodivosti na pH pro různá množství síranu hlinitého

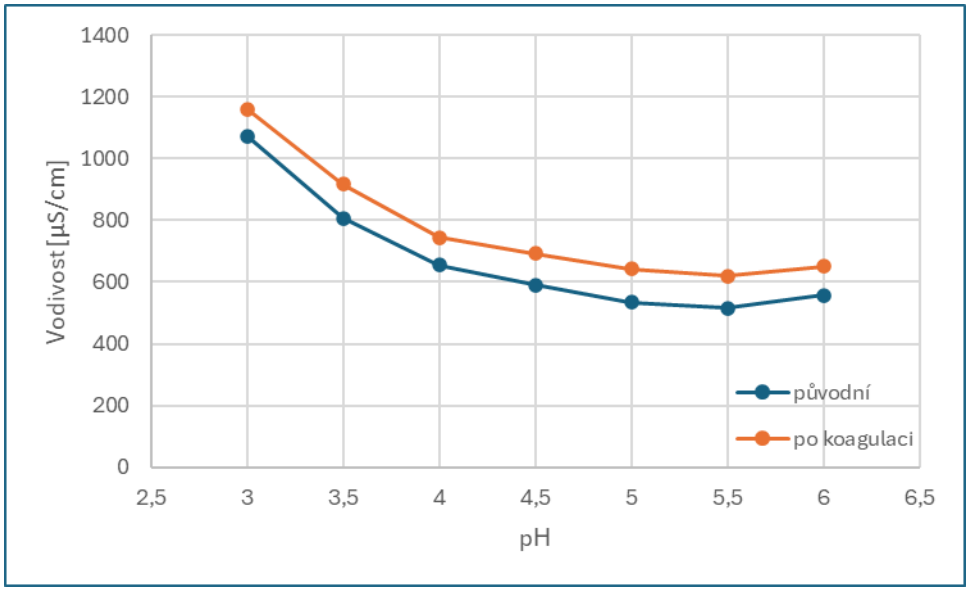
Vodivost byla měřena před i po koagulaci. Zde jsou grafy vyobrazující rozdíl mezi původní vodivostí a vodivostí po koagulaci. Diference mezi vodivostí pro stejnou hodnotu pH je tím větší, čím větší je množství koagulantu.



Graf 9 Porovnání vodivosti před a po koagulaci pro 30 mg síranu hlinitého



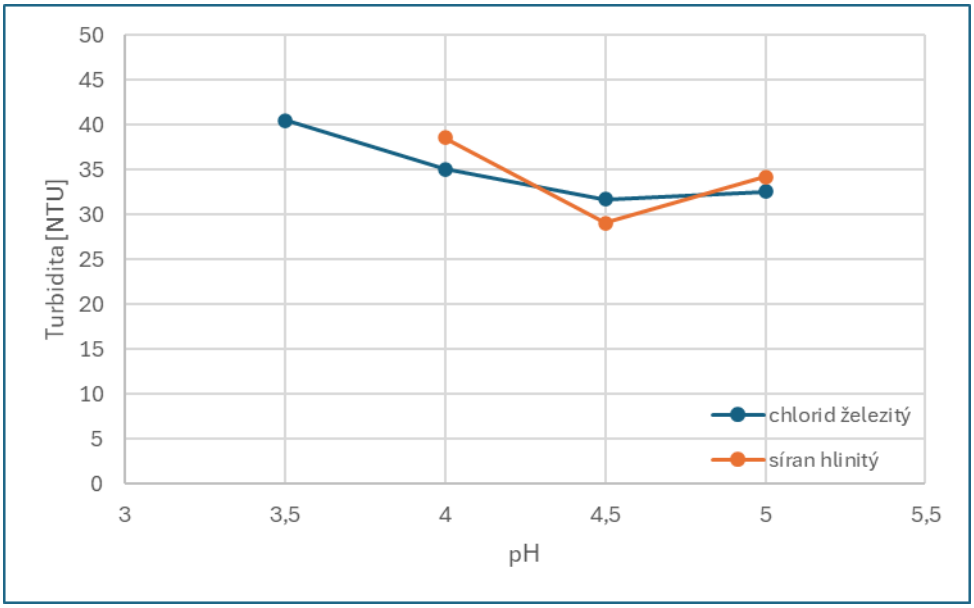
Graf 10 Porovnání vodivosti před a po koagulaci pro 60 mg síranu hlinitého



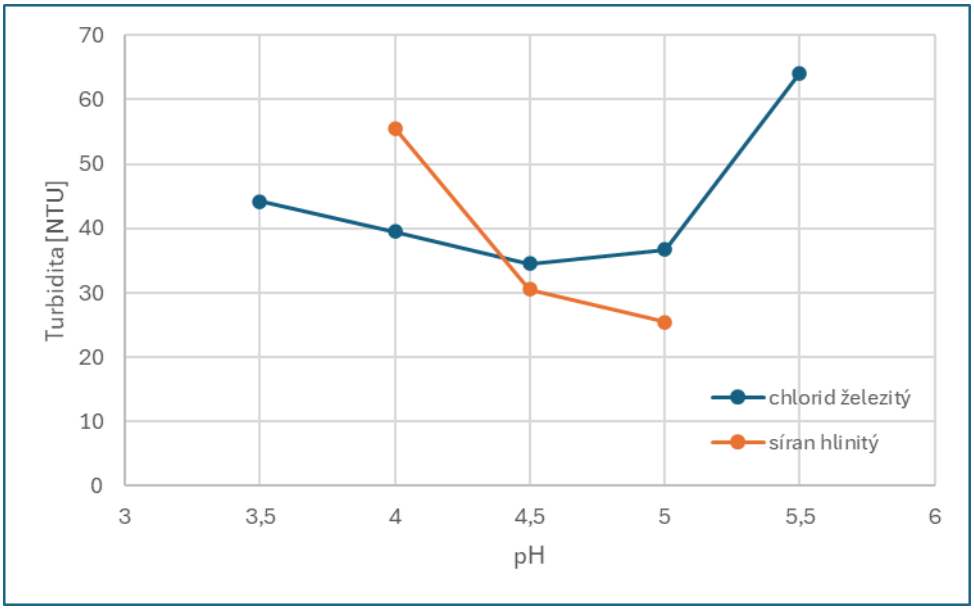
Graf 11 Porovnání vodivosti před a po koagulaci pro 120 mg síranu hlinitého

Síran hlinitý se jeví také jako vhodný prostředek pro úpravu zákalu pro tuto konkrétní odpadní vodu. Bylo docíleno zlepšení o 96 %, což je navzdory užšímu rozmezí aplikovatelnosti o malý kousek lepší výsledek než u předchozího činidla.

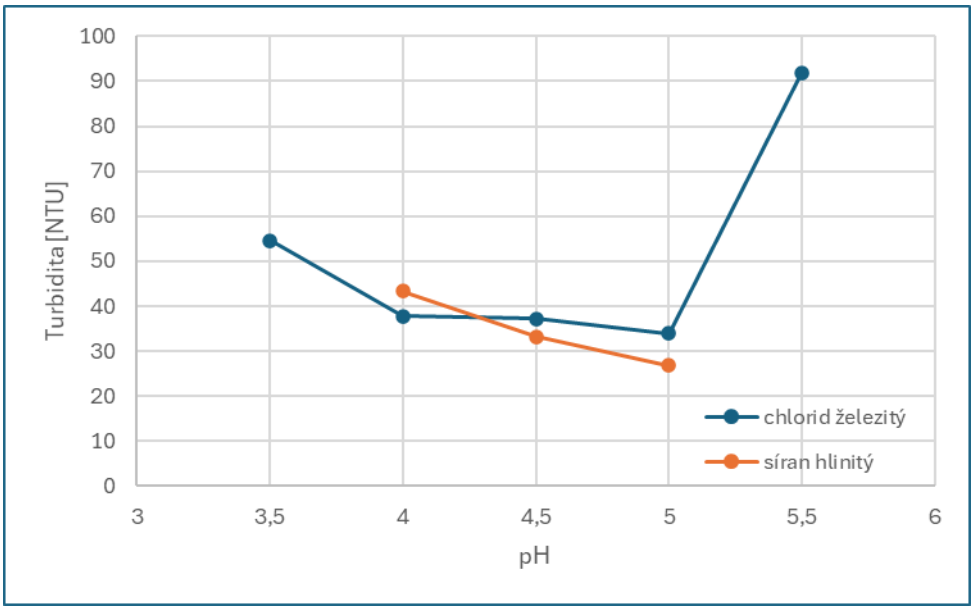
4.2.3 Porovnání výsledků sklenicových testů



Graf 12 Výsledná turbidita pro 30 mg/l koagulantu



Graf 13 Výsledná turbidita pro 60 mg/l koagulantu



Graf 14 Výsledná turbidita pro 120 mg/l koagulantu

Při sklenicových testech bylo zjištěno, že použitím chloridu železitého jsou vznikající vločky výrazně větší, než tomu bylo při aplikaci síranu hlinitého.

Dalším zajímavým poznatkem je skoro se neměnící vodivost po koagulaci. Namátkově byla změřena vodivost bezprostředně po přidání koagulantu, kdy dle nadávkovaného množství vzrostla, a porovnána s vodivostí po míchání, sedimentaci a filtraci. Tyto 2 hodnoty byly skoro totožné, ať už se výsledná turbidita zlepšila, či nikoliv. Přidané ionty tedy nebyly na koloidní látky navázány a odseparovány s retenátem, nýbrž zůstaly součástí filtrátu.

4.2.4 Doporučení pro in-line test

Z výsledků vyplývá, že přestože je chlorid železitý použitelný v širším rozmezí hodnot pH, lepších výsledků z hlediska snížení zákalu bylo dosaženo při použití síranu hlinitého. Rozdíl v účinnosti mezi oběma koagulanty je však minimální, a proto lze doporučit použití kteréhokoli z nich. Pro zajištění plynulého průběhu experimentu se jako optimální jeví hodnota pH 4,5. Přestože při této hodnotě nebyla dosažena nejnižší hodnota zákalu, z hlediska praktického provedení úpravy pH umožňuje udržet proces v doporučeném provozním rozmezí. Vzhledem k tomu, že nebyla prokázána jednoznačná závislost mezi dávkou koagulantu a účinností odstranění zákalu, je s ohledem na ekonomické aspekty a minimalizaci přídavku iontů vhodné použít nejnižší efektivní dávku – 30 mg/l.

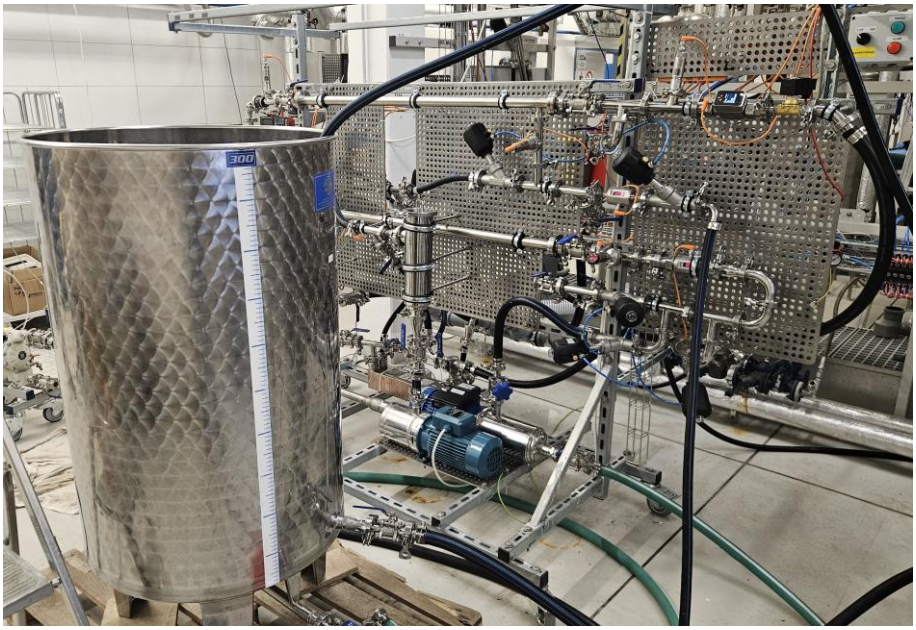
4.3 Experiment na MF jednotce

Na mikrofiltrační jednotce byla provedena série tři měření. První z nich proběhlo bez přídavku koagulačních činidel s cílem získat výchozí hodnoty pro následné porovnání účinku chemické předúpravy. Další 2 měření proběhly s použitím výše doporučených koagulačních činidel.

4.3.1 Postup a použité zařízení

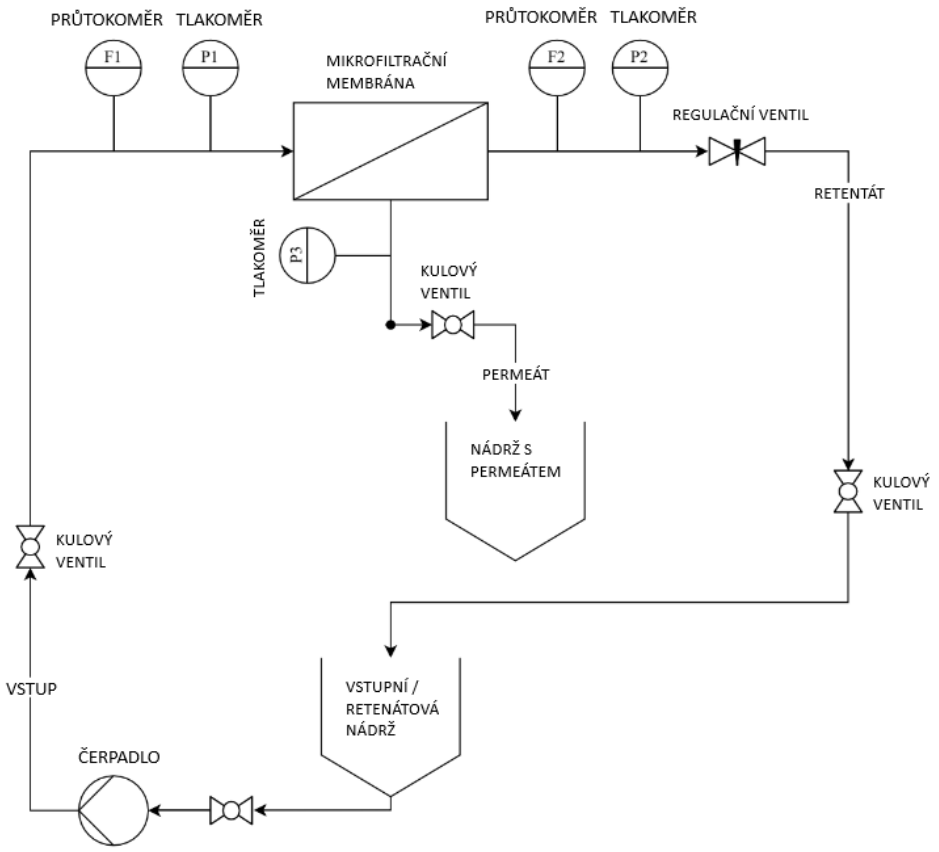
Pro každé měření bylo připraveno 40 litrů syntetické odpadní vody stejným postupem jako pro sklenicové tesy, u které bylo pH pomocí kyseliny sírové upraveno na hodnotu 4,5. Následně bylo naváženo 1,2 g koagulantu, který byl těsně před vstupem do čerpadla přidán přímo do mléčné směsi. Podmínky měření byly nastaveny tak, aby byly rovnocenné pro oba testované koagulanty. Výsledky byly vyhodnoceny při výtěžku vody 50 %.

- **Mikrofiltrační jednotka Tami industries**



Obr. 47 Aparatura s MF jednotkou

Pro druhou fázi experimentální části práce byla využita aparatura sestavená dle Obr. 47. Srdcem celé aparatury je mikrofiltrační jednotka od dodavatele Tami industries s trubkovou keramickou membránou z materiálu TiO_2 s aktivní plochou 0,2 m^2. Její dělící schopnost neboli velikost pórů je 1,4 μm.



Obr. 48 Schéma obvodu s mikrofiltrační membránou [4]

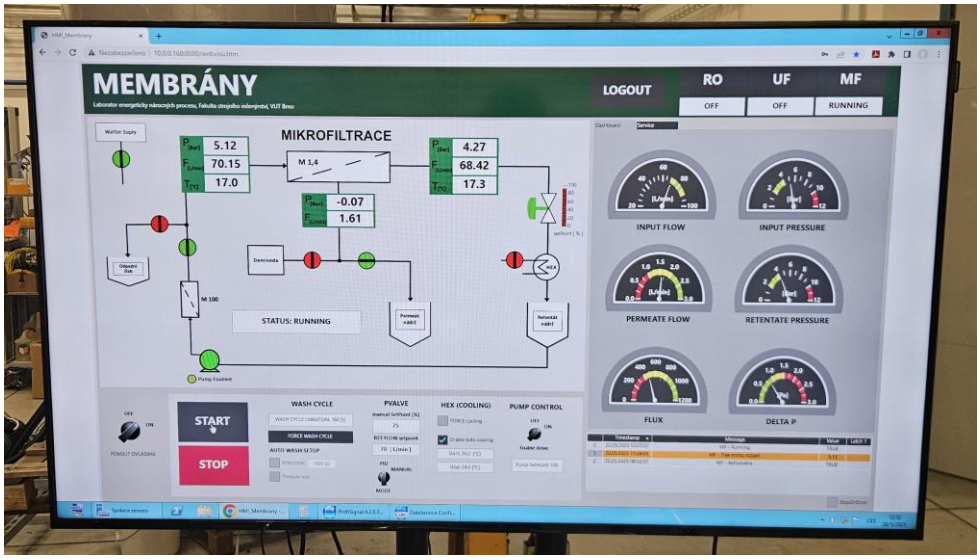
Obvod s mikrofiltrační jednotkou byl zapojen dle schématu uvedeného na Obr. 48.

Schéma bylo převzato a upraveno z [4].

V Tab. 13 jsou uvedeny provozní podmínky experimentu, které byly během jednotlivých pokusů měřeny a sloužily jako podklad pro výpočet intenzity toku permeátu.

Tab. 13 Provozní podmínky experimentu (průměrné hodnoty)

	F permeát	teplota	tlaková ztráta	vstupní tlak	vstupní průtok
	l/min	°C	bar	bar	l/min
bez koagulantu	0,91	24,7	0,81	5,14	69,12
chlorid železitý	1,14	24,4	0,78	5,02	69,25
síran hlinitý	1,58	18,8	0,82	5,09	70,05



Obr. 49 Vizualizace provozních parametrů během experimentů na mikrofiltrační jednotce

Na výše uvedeném schématu je software, kterým se ovládají jednotlivé komponenty v zapojené sestavě (čerpadlo, ventily). Systém monitoruje průtok, tlakovou ztrátu a další důležité parametry.

4.3.2 Výsledky

Výsledky experimentu s využitím mikrofiltrační membrány jsou uvedeny v Tab. 14 a Tab. 15.

Tab. 14 Naměřené hodnoty pro MF jednotku

	před úpravou		po úpravě		
	pH	vodivost	pH	vodivost	turbidita
	-	µS/cm	-	µS/cm	NTU
bez koagulantu	7,3	667	7,9	622	691
síran hlinitý	4,7	560	6,2	1215	254
chlorid železitý	4,6	976	6	858	67

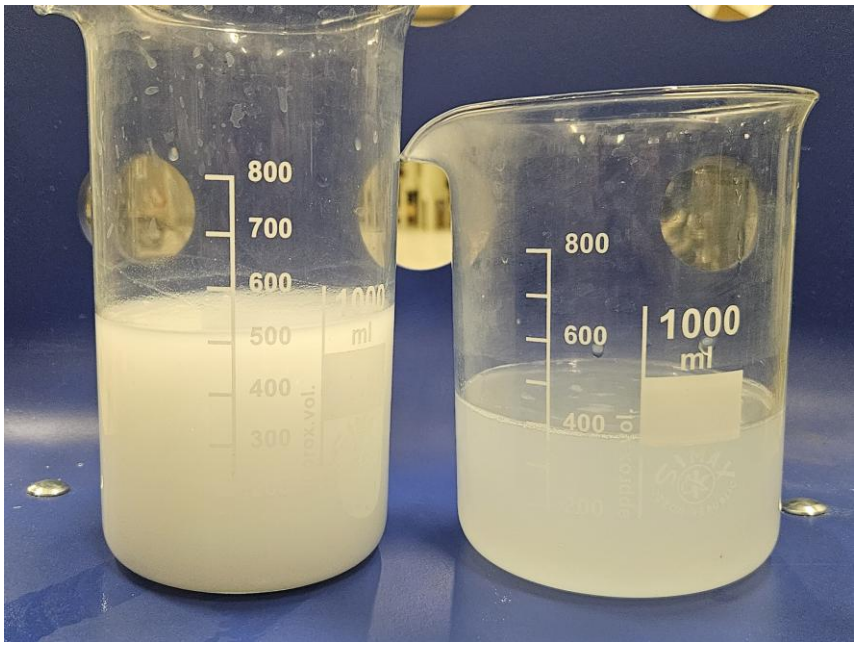
Co se turbidity týče, nejlepšího výsledku bylo dosaženo použitím chloridu železitého. Z původních 691 NTU se podařilo odstranit výslednou hodnotu zákalu na 66,7 NTU. Docílilo se tedy zlepšení o 90 %. Naopak bez použití koagulačního činidla se zákal nezměnil vůbec. V případě síranu hlinitého došlo ke zlepšení o 63 % oproti původní míře zákalu.

Tab. 15 Intenzita toku permeátu

	intenzita toku permeátu
	l/m^2h
bez koagulantu	275,4
chlorid železitý	348,1
síran hlinitý	569,3

Zajímavý je také výsledek z pohledu intenzity toku permeátu. Tab. 15 uvádí jednotlivé intenzity toku skrz filtrační membránu, kde nejlepší hodnoty bylo dosaženo použitím síranu hlinitého. Konkrétně se intenzita toku navýšila 2,1krát, tzn. o více než 100 %, zatímco při úpravě chloridem železitým došlo ke zlepšení pouze o 26 % oproti intenzitě toku bez předúpravy.

Jelikož u síranu vznikaly menší vločky, došlo ke vzniku menšího filtračního koláče. Odpor byl tedy nižší a docházelo k méně účinnému záchytu a lepšímu průtoku skrz membránu, zatímco u chloridu se vytvořily větší vločky a ty bránily průchodu látek do permeátu. Filtrační koláč tvořil větší odpor a intenzita toku permeátu byla nižší.



Obr. 50 Vzorek před a po koagulaci

Na Obr. 50 jsou 2 vzorky syntetické vody. Vlevo je vzorek před jakoukoliv úpravou se zákalem 691 NTU, vpravo po koagulaci za použití síranu hlinitého a následné separaci přes mikrofiltrační membránu. Takto upravený vzorek vykazuje turbiditu 254 NTU.

Při vyhodnocení separace pomocí mikrofiltrační jednotky se neukázalo ani jedno z použitých koagulačních činidel jako jednoznačně lepší. Chlorid železitý vykazuje redukci zákalu o více než 90 % oproti původní hodnotě. Síran hlinitý snížil zákal pouze o 63 %, avšak intenzita toku byla oproti chloridu železitému o 211,2 l/m^2h lepší. Při volbě koagulačního činidla tedy záleží, zda je potřeba docílit co největší čistoty permeátu, nebo co možná nejrychlejšího průtoku skrz membránu.

Při použití chloridu železitého vychází cena koagulantu 29,5 $Kč/m^3$, pro síran hlinitý tato ekonomická rozvaha spočítat nelze, jelikož se jednalo o n-hydrát, tudíž neznám cenu za jednotku v bezvodém stavu. Cena je však počítána za předpokladu nákupu 1 kg balení, tudíž pro velkoodběr by byla menší.

Závěr

Cílem této diplomové práce bylo posoudit vliv předúpravy mlékárenské odpadní vody na efektivitu membránových procesů, a to zejména s ohledem na odstranění zákalu a snížení znečištění, které negativně ovlivňuje provozní stabilitu membránových technologií.

V teoretické části byly shrnuty vlastnosti a specifika mlékárenské odpadní vody, přičemž bylo zdůrazněno její vysoké organické zatížení, obsah suspendovaných látek a proměnlivost složení. Dostupné konvenční metody nabízí širokou škálu možností úpravy odpadních vod, přičemž jako vhodný nástrojem k odstranění zákalu byla vybrána koagulace k předúpravě před nasazením membránových procesů.

V experimentální části byl proveden laboratorní test koagulace syntetické mlékárenské odpadní vody pomocí síranu hlinitého a chloridu železitého. Bylo sledováno dávkování, účinnost odstranění zákalu, srovnání běžné a in-line koagulace, a vyhodnocena vhodnost těchto metod jako předúpravy pro membránovou filtraci.

Ze sklenicových testů vyplývá, že optimální pH pro odstranění zbytkového kalu při úpravě mlékárenské odpadní vody se nachází v rozmezí mezi 4 až 5. Pro odstranění tohoto typu znečištění se využití kombinace koagulace s membránovými separačními procesy zdá být vhodným řešením.

Výsledky ukázaly, že oba testované koagulanty dokázaly významně snížit zákal vody, přičemž nejlepší dávky činily 60 mg/l pro síran hlinitý a 30 mg/l pro chlorid železitý. In-line koagulace vykazovala srovnatelnou účinnost s klasickou koagulací, a to i při nižších dávkách koagulantu, což potvrzuje její potenciál pro průmyslové využití. Následná aplikace mikrofiltrační membrány prokázala vyšší efektivitu filtrace právě po předchozí koagulaci, a to jak z hlediska odstranění zákalu, tak i z hlediska provozních parametrů (intenzita toku permeátu).

Na základě výsledků lze konstatovat, že koagulace představuje efektivní metodu předúpravy mlékárenské odpadní vody, která významně zvyšuje účinnost membránových procesů. Chlorid železitý se ukázal jako vhodnější koagulant z hlediska účinnosti i optimalizace dávkování. In-line koagulace pak nabízí slibnou alternativu klasickému přístupu díky úspoře prostoru a provozní jednoduchosti.

Do budoucna by bylo vhodné vyzkoušet pouze vliv změny pH, jelikož už tato úprava vykazovala začátek tvorby vloček. Také by mohlo být zajímavé rozšířit experiment o zkoumání vlivu koagulace na další parametry (např. BSK, CHSK, obsah fosforu) a ověřit získané poznatky i na reálných vzorcích mlékárenských odpadních vod. Zároveň by bylo přínosné testovat i další kombinace koagulantů a případně integrovat procesy do reálné linky úpravy vody pro ověření technicko-ekonomické efektivity celého řešení.

Seznam použitých zdrojů

[1] Složení lidského těla. DIAstyl.cz [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.diastyl.cz/slozeni-lidskeho-tela/

[2] Voda na Zemi: Kolik jí máme na naší planetě a kolik z toho je pitná voda? Hydrotech-group.com [online]. 2018-07-20 [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.hydrotech-group.com/cz/blog/voda-na-zemi-kolko-jej-na-planete-mame-a-ake-mnozstvo-z-toho-tvori-pitna-voda

[3] LOLOEI, Mahshid, ALIDADI, Hosein, NEKONAM, Gholamabbas a KOR, Yousef. Study of the coagulation process in wastewater treatment of dairy industries. *International Journal of Environmental Health Engineering* [online]. 2014, roč. 3, č. 1, s. 12. [cit. 2025-05-23]. Dostupné z: https://journals.lww.com/ijeh/fulltext/2014/03000/study_of_the_coagulation_process_in_wastewater.11.aspx

[4] HORŇÁK, David et al. *Minimal Liquid Discharge system for sustainable dairy wastewater management*. Separation and Purification Technology [online]. 2025, 373, 133556 [cit. 2025-05-20]. ISSN 1383-5866. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.133556

[5] SLAVOV, Aleksandar Kolev. General Characteristics and Treatment Possibilities of Dairy Wastewater – A Review. *Food Technology and Biotechnology* [online]. 2017, 55(1), 14–28 [cit. 2025-05-19]. ISSN 1330-9862. Dostupné z: https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC5434364/

[6] Netsol Water Solutions. Dairy Industry Wastewater Review. *Netsol Water* [online]. [cit. 2025-05-23]. Dostupné z: https://www.netsolwater.com/dairy-industry-wastewater-review.php?blog=312

[7] WANG, Y., LI, X., ZHANG, H., LIU, Y., & ZHANG, Y. *Advanced treatment of dairy wastewater using a novel hybrid membrane bioreactor system*. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2022, 10(5), 107003 [cit. 2025-05-22]. ISSN 2214-7853. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785322007003

[8] Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. *Desalination* [online]. 2008, 222(1–3), 121–129 [cit. 2025-05-19]. ISSN 0011-9164. DOI: 10.1016/j.desal.2007.03.043. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916407005747

[9] Česká republika. Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. *Sbírka zákonů České republiky* [online]. 2015 [cit. 2025-05-23]. Dostupné z: https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2015-401

[10] pH, kyseliny a zásady: přehled. Khan Academy [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://cs.khanacademy.org/science/fyzikalni-chemie/xecb1a3ac274b46c2:acids-and-bases/xecb1a3ac274b46c2:acids-bases-and-ph/a/hs-ph-acids-and-bases-review

[11] pH, pOH a stupnice pH. Khan Academy [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://cs.khanacademy.org/science/fyzikalni-chemie/xecb1a3ac274b46c2:acids-and-bases/xecb1a3ac274b46c2:acids-bases-and-ph/a/ph-poh-and-the-ph-scale

[12] NÝVLT, Pavel. Český lékař o ionizované vodě – část 3. *ŽiváVoda.cz* [online]. [cit. 2025-05-22]. Dostupné z: https://www.zivavoda.cz/blog/cesky-lekar-o-ionizovane-vode-cast-3/

[13] PIVOKONSKÝ, Martin. Teorie koagulace a flokulace při úpravě vody. Praha: Ústav hydrodynamiky AV ČR, 2019 [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.ih.cas.cz/wp-content/uploads/2019/12/Teorie-koagulace-a-flokulace-p%C5%99i-%C3%BAprav%C4%9B-vody.pdf

[14] BSK. Enviwiki.cz [online]. 6. 2. 2017 [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.enviwiki.cz/wiki/BSK

[15] Chemická spotřeba kyslíku. Wikipedia: Otevřená encyklopedie [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Chemick%C3%A1_spot%C5%99eba_kysl%C3%ADku

[16] FLUENCE NEWS TEAM. Removal of Fat, Oil, and Grease from Wastewater. Fluence [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.fluencecorp.com/removal-of-fat-oil-and-grease-from-wastewater/

[17] City of Mercer Island. Fats, Oil, & Grease (FOG) [online]. [cit. 2025-05-23]. Dostupné z: https://www.mercerisland.gov/publicworks/page/fats-oil-grease-fog

[18] U.S. Environmental Protection Agency. 5.8 Total Solids. *Monitoring & Assessment* [online]. 2012 [cit. 2025-05-22]. Dostupné z: https://archive.epa.gov/water/archive/web/html/vms58.html

[19] CAMPBELL, Brian. What is Total Suspended Solids (TSS)? Wastewater Digest [online]. 9. 9. 2021 [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.wwdmag.com/utility-management/article/10939708/what-is-total-suspended-solids-tss

[20] Exploring the Differences Between Total Kjeldahl Nitrogen (TKN) and Total Nitrogen (TN). VELP Scientifica [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.velp.com/en-ww/exploring-the-differences-between-total-kjeldahl-nitrogen-tkn-and-total-nitrogen-tn.aspx

[21] Total Phosphorus (TP). Land, Air, Water Aotearoa (LAWA) [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.lawa.org.nz/learn/glossary/t/total-phosphorus-tp/

[22] Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Návody: Koagulace [online]. [cit. 2025-05-22]. Dostupné z: https://uchop.vscht.cz/files/uzel/0011054/Navody_koagulace.pdf

[23] Zákaloměr (nefelometr) Vernier TRB-BTA. Vernier [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.vernier.cz/produkty/podrobne-informace/kod/trb-bta

[24] Fyzikálně chemické ukazatele pitné vody. Labtech s.r.o. [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.labtech.eu/laboratore/fyzikalne-chemicke-ukazatele/

[25] Co je to konduktivita vody a jak ji změřit? Laboratoř Monitoring Praha [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.moni.cz/aktuality/konduktivita-vody

[26] Základní procesy úpravy odpadní vody. Aerzen.com [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www2.aerzen.com/cs-cz/aplikace/uprava-vody-a-cisteni-odpadni-vody/rada-ohledne-cisteni-odpadnich-vod/procesy-upravy-odpadni-vody.html

[27] Česle. BÜSCH Technology GmbH [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.buesch.com/cs/vyrobky/cesle/

[28] Filtrace. Vyšší odborná škola zdravotnická a Střední zdravotnická škola, Hradec Králové [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://lat.zshk.cz/vyuka/filtrace.aspx

[29] Filtrační papír pro kvalitativní analýzu. P-LAB [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.p-lab.cz/papir-filtracni-pro-kvalitativni-analyzu

[30] Úprava vody – sedimentace. Vodovod.info [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://vodovod.info/index.php/extra/tema/219-uprava-vody-sedimentace

[31] DOLEJŠ, Petr. Návrhové parametry a separační účinnost flotace – ověření v provozu první vodárenské flotace v ČR na ÚV Mostiště. Sborník X. mezinárodní konference Voda Zlín 2006. Zlín: Zlínská vodárenská a.s., 2006, s. 131–136. ISBN 80-239-6523-9. Dostupné z: http://www.wet-team.cz/files/publikace/Zlin06_flotace.pdf

[32] ENVI-PUR. Flotace rozpuštěným vzduchem (DAF). ENVI-PUR [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.envi-pur.cz/upravny-pitne-vody-flotace-rozpustenym-vzduchem-daf/#after-hero

[33] Obecné principy flotace. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://old.vscht.cz/uchi/michani/flotace/princip.htm

[34] Vliv provozních parametrů DAF na separační účinnost procesu. TZB-info [online]. 12. 6. 2012 [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://voda.tzb-info.cz/likvidace-odpadnich-vod/9161-vliv-provoznich-parametru-daf-na-separacni-ucinnost-procesu

[35] Flokulace – proces čištění vody. METTLER TOLEDO [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.mt.com/cz/cs/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_ParticleProcessing/flocculation.html#industry-applications

[36] Obecné informace o membránových procesech. Česká membránová platforma [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.czemp.cz/cs/membranove-procesy/obecne-informace-o-membranovych-procesech

[37] 27 Membránové procesy. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://old.vscht.cz/uchi/ped/chi/chi.ii.text.k27.membranove.procesy.pdf

[38] Tlakové membránové procesy. Česká membránová platforma [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.czemp.cz/cs/membranove-procesy/tlakove-membranove-procesy

[39] Membránové procesy. KOVOFINIŠ a.s. [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.kovofinis.cz/membranove-procesy

[40] Mikrofiltrace. MemBrain s.r.o. [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.membrain.cz/mikrofiltrace.html

[41] Ultrafiltrace. MemBrain s.r.o. [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.membrain.cz/ultrafiltrace.html

[42] Mikrofiltrace. Dionela.cz [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.dionela.cz/mikrofiltrace/c-89

[43] Nanofiltrace. Katalog opatření pro úsporu vody v energetice a průmyslu [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2019 [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://recyklace-voda.vscht.cz/technologie/450691ec-9f5d-45fe-9500-aa98e29e093d

[44] Nanofiltrace 85 GPD pětistupňová. Upravvodu.cz [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.upravvodu.cz/nanofiltrace-85-gpd-petistupnova/

[45] Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Koagulace. *Katalog opatření pro úsporu vody v energetice a průmyslu* [online]. [cit. 2025-05-23]. Dostupné z: https://recyklace-voda.vscht.cz/technologie/0d725304-bbb2-4c18-a564-bcfcd3779862

[46] Elsevier. In-line coagulation. *ScienceDirect Topics [online]*. [cit. 2025-05-22]. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/in-line-coagulation

[47] METTLER TOLEDO. *What Is Flocculation?* [online]. [cit. 2025-05-23]. Dostupné z: https://www.mt.com/cz/cs/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_ParticleProcessing/flocculation.html#overviewaf

[48] ScienceDirect. In-line coagulation [online]. [cit. 2025-05-22]. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/in-line-coagulation

[49] SINHA, Surbhi, SRIVASTAVA, Abhinav, MEHROTRA, Tithi a SINGH, Rachana. A Review on the Dairy Industry Waste Water Characteristics, Its Impact on Environment and Treatment Possibilities. In: JINDAL, Tanu, ed. *Emerging Issues in Ecology and Environmental Science: Case Studies from India* [online]. Cham: Springer, 2018, s. 73–84 [cit. 2025-05-22]. ISBN 978-3-319-99398-0. Dostupné z: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-99398-0_6

[50] JONES, Brian. Inorganic and organic coagulants: Making an informed decision. *Veolia Water Technologies UK Blog* [online]. 13. listopadu 2020 [cit. 2025-05-22]. Dostupné z: https://blog.veoliawatertechnologies.co.uk/inorganic-vs-organic

[51] CHLORID ŽELEZITÝ HEXAHYDRÁT P.A. 1000 G. Mach Chemikálie [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.mach-chemikalie.cz/produkt/chlorid-zelezity-hexahydrat-p-a-1000-g/

[52] CHLORID ŽELEZITÝ. Krizport.cz [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.krizport.cz/ohrozeni/nebezpecne-latky-v-jmk/chlorid-zelezity

[53] Distripark síran hlinitý vločkovač 17 % 5 kg. Distripark.cz [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.distripark.cz/x9844/distripark-siran-hlinity-vlockovac-17-5-kg

[54] DISTRIPARK. Síran železnatý heptahydrát antimech – zelená skalice 25 kg [online]. [cit. 2025-05-22]. Dostupné z: https://www.distripark.cz/x10012/siran-zeleznaty-heptahydrat-antimech-zelena-skalice-25-kg

[55] The Importance of Jar Test in Water and Wastewater Analysis. Velp.com [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.velp.com/en-ww/the-importance-of-jar-test-in-water-and-wastewater-analysis.aspx

[56] Treatment of dairy wastewater by commercial activated carbon and bagasse fly ash: Parametric, kinetic and equilibrium modelling, disposal studies. *Bioresource Technology* [online]. 2010, 101(15), 6265–6271 [cit. 2025-05-19]. ISSN 0960-8524. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.01.038. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410000386

[57] TALAFA, Atheer, Muna ABU-DALO, Borhan Aldeen ALBISS a Anas AL-NABULSI. *Design and fabrication of nanocomposite adsorbents for dairy industry wastewater treatment*. Discover Sustainability [online]. 2024, roč. 5, článek č. 530 [cit. 2025-05-21]. ISSN 2662-9984. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/s43621-024-00785-3

[58] Bohemilk Sušené mléko plnotučné 400 g. Tesco [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://nakup.itesco.cz/groceries/cs-CZ/products/2001018339272

[59] IKA RW 20 Digital. IKA [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.ika.com/en/Products-LabEq/Overhead-Stirrers-pg187/RW-20-digital-3593000/

[60] pH/Cond 3320, přístroj v kufříku s příslušenstvím. Thermo Fisher Scientific [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.thermofisher.cz/produkty/ph-cond-3120-pristroj-v-kufriku-s-prisl

[61] Vernier TRB-BTA Turbidity Sensor. School Savers [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.schoolsavers.com/Vernier-TRB-BTA-Turbidity-Sensor-P595C98.aspx

[62] Exsikátor. *Wikipedie: Otevřená encyklopedie* [online]. [cit. 2025-05-21]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Exsik%C3%A1tor

[63] HEXA CHEM s.r.o. Kyselina sírová 96% p.a. – 1000 ml. *HEXA CHEM E-shop* [online]. [cit. 2025-05-23]. Dostupné z: https://eshop.hexachem.cz/kapalne-latky/kyselina-sirova-96--p-a-1000-ml/

[64] Portál krizového řízení HZS Jihomoravského kraje. Kyselina sírová. *Krizport.cz* [online]. [cit. 2025-05-23]. Dostupné z: https://www.krizport.cz/ohrozeni/nebezpecne-latky-v-jmk/kyselina-sirova

[65] ÁROVÁ, Kateřina; HUDCOVÁ, Tereza. SOP 03 Stanovení biochemické spotřeby kyslíku (BSK) ve vodách. Brno: Veterinární a farmaceutická univerzita Brno, 2017 [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.vetuni.cz/files/sop-03_bsk.pdf

[66] Total Nitrogen (TN). Land, Air, Water Aotearoa (LAWA) [online]. [cit. 2025-05-19]. Dostupné z: https://www.lawa.org.nz/learn/glossary/t/total-nitrogen-tn

Seznam obrázků

Obr. 1 Mlékárenská odpadní voda [6] ... 12
Obr. 2 Škála hodnot pH [12] ... 15
Obr. 3 Příklady běžných látek s odpovídající pH hodnotou [11] ... 16
Obr. 4 Zanesené potrubí následkem znečištění FOG [17] ... 17
Obr. 5 Ilustrace zákalu pro konkrétní hodnoty NTU [23] ... 18
Obr. 6 Česle [27] ... 21
Obr. 7 Filtrační papír [29] ... 21
Obr. 8 Sedimentace ... 22
Obr. 9 Princip flotace [33] ... 23
Obr. 10 Schéma flotační nádrže [34] ... 23
Obr. 11 Částice a vhodný membránový proces pro jejich separaci dle velikosti [37] ... 25
Obr. 12 Membránové procesy a jejich separační schopnosti [38] ... 26
Obr. 13 Nanofiltrační jednotka [44] ... 27
Obr. 14 Trubkový modul [37] ... 28
Obr. 15 Kapilární modul [37] ... 28
Obr. 16 Modul s dutými vlákny [37] ... 28
Obr. 17 Deskový modul [37] ... 28
Obr. 18 Vinutý modul [37] ... 29
Obr. 19 Molekuly se záporným nábojem[47] ... 30
Obr. 20 Tvorba mikrovloček [47] ... 30
Obr. 21 Tvorba shluků [47] ... 30
Obr. 22 Schéma elektrokoagulace [49] ... 31
Obr. 23 Chlorid železitý ... 32
Obr. 24 Síran hlinitý ... 32
Obr. 25 Zelená skalice [54] ... 33
Obr. 26 Rozemletá semena Moringy olejodárné [7] ... 34
Obr. 27 Typické schéma koagulačního procesu [45] ... 34
Obr. 28 Sušené mléko [58] ... 38
Obr. 29 Syntetická odpadní voda ... 38
Obr. 30 Míchací zařízení [59] ... 39
Obr. 31 Vrtulový nástavec ... 39
Obr. 32 Multimetr pro měření pH a vodivosti [60] ... 40
Obr. 33 Zákaloměr [61] ... 40
Obr. 34 Digitální váha ... 41
Obr. 35 Sušárna ... 42
Obr. 36 Exsikátor ... 42
Obr. 37 Kyselina citronová ... 43
Obr. 38 Kyselina sírová [63] ... 43
Obr. 39 Měření pH a vodivosti po změně pH ... 45
Obr. 40 Syntetická voda po úspěšné koagulaci ... 45
Obr. 41 Výsledný vzorek po dokončeném sklenicovém testu ... 46
Obr. 42 Odebraný vzorek pro měření zákalu před koagulací ... 46
Obr. 43 Odebraný vzorek pro měření zákalu po úspěšné koagulací ... 47
Obr. 44 Filtrační papír se záchytem vloček po koagulaci ... 47
Obr. 45 Heat mapa závislosti turbidity na pH a množství chloridu železitého ... 50
Obr. 46 Heat mapa závislosti turbidity na pH a množství síranu hlinitého ... 54
Obr. 47 Aparatura s MF jednotkou ... 59
Obr. 48 Schéma obvodu s mikrofiltrační membránou [4] ... 60

Obr. 49 Vizualizace provozních parametrů během experimentů na mikrofiltrační jednotce .. 61
Obr. 50 Vzorek před a po koagulaci 62

Seznam tabulek

Tab. 1 Charakteristika surové mlékárenské odpadní vody [7] 13
Tab. 2 Charakteristika mlékárenské kalu [5] 14
Tab. 3 Charakteristika mlékárenských odpadní vod [8] 14
Tab. 4 Přípustné hodnoty znečištění pro výrobu mléčných produktů [9] 14
Tab. 5 Účinnost flotace při redukci znečištění [32] 24
Tab. 6 Volba typu modelu [37] (++ doporučuje se, + lze použít, 0 nejsou informace, - nelze použít) 29
Tab. 7 Naměřené hodnoty pro 30 mg/l chloridu železitého 48
Tab. 8 Naměřené hodnoty pro 60 mg/l chloridu železitého 49
Tab. 9 Naměřené hodnoty pro 120 mg/l chloridu železitého 49
Tab. 10 Naměřené hodnoty pro 30 mg/l síranu hlinitého 53
Tab. 11 Naměřené hodnoty pro 60 mg/l síranu hlinitého 53
Tab. 12 Naměřené hodnoty pro 120 mg/l síranu hlinitého 53
Tab. 13 Provozní podmínky experimentu (průměrné hodnoty) 60
Tab. 14 Naměřené hodnoty pro MF jednotku 61
Tab. 15 Intenzita toku permeátu 61

Seznam použitých zkratek a symbolů

AOX	adsorbovatelné organicky vázané halogeny	mg/l
BSK_5	biochemická spotřeba kyslíku pětidenní s potlačením nitrifikace	mg/l
$CHSK_{Cr}$	chemická spotřeba kyslíku dichromanovou metodou	mg/l
EL	extrahovatelné látky	mg/l
$N_{celk.}$	celkový dusík	mg/l
NL	nerozpuštěné látky	mg/l
$N\text{-}NH_4^+$	amoniakální dusík	mg/l
$P_{celk.}$	celkový fosfor	mg/l
Z	hodnota platí pro období, ve kterém je teplota odpadní vody na odtoku z biologického stupně nižší než 12 °C; teplota odpadní vody se pro tento účel považuje za nižší než 12 °C, pokud z 5 měření provedených v průběhu dne byly alespoň ve 2 měřeních zjištěny teploty nižší než	