

UNIVERZA V NOVI GORICI
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

Sabina CEPUŠ

**CELOVITO PREPREČEVANJE IN NADZOR
ONESNAŽEVANJA VOD V PIVOVARNI**

DIPLOMSKO DELO

Mentor: Milenko ROŠ

Nova Gorica, 2006

ZAHVALA

Zahvaljujem se vodji proizvodnje piva, vodji investicij in vodji kontrole kakovosti ter drugim zaposlenim v Pivovarni Laško d.d., ki so mi omogočili dostop do potrebnih podatkov in raziskovanje na pivovarniški čistilni napravi.

Posebej se zahvaljujem mentorju prof. dr. Milenku Rošu za svetovanje in usmerjanje ter hitre odgovore, ko sem jih potrebovala.

POVZETEK

Diplomska naloga obravnava problematiko preprečevanja in nadzorovanja onesnaževanja voda v pivovarstvu. Predvsem nas je zanimala usklajenost delovanja Pivovarne Laško d.d. s kriteriji, ki jih za pridobitev okoljevarstvenega dovoljenja predvideva Direktiva Sveta 96/61/ES. V teoretičnem delu naloge smo zato analizirali porabo vode in po drugi strani količine, vire nastanka, kvaliteto in metode zmanjševanja nastajanja odpadnih vod. Eksperimentalni del diplomskega dela je predstavljal spremljanje učinkovitosti pivovarniške anaerobne čistilne naprave, ki je potekalo prve tri mesece v letu 2006. Merili smo onesnaževalne in obratovalne parametre v vzorcih iz štirih merilnih mest, pri laboratorijskih analizah pa smo uporabljali pripomočke in analizne metode, ki temeljijo na kivetnih testih znamke Dr. Lange. Rezultati so pokazali, da je anaerobna čistilna naprava učinkovita, saj je bil povprečni učinek čiščenja KPK 83%, BPK₅ pa 88 %. Pri spremljanju obratovalnih pogojev se je potrdil podatek iz literature, da na delovanje naprave vpliva med drugim obremenjenost odpadne vode, nihanja pH in usedljive snovi v vodi. Z izjemo trenutno nerešenega problema čiščenja fosforjevih spojin, ki jih bodo v prihodnosti odstranjevali s kemijskim čiščenjem, smo ugotovili, da je delovanje Pivovarne Laško d.d. na področju preprečevanja in nadzorovanja onesnaževanja vod usklajeno s kriteriji, za pridobitev okoljevarstvenega dovoljenja.

Ključne besede: Onesnaževanje vod, celovito preprečevanje in nadzorovanje, pivovarstvo, anaerobna čistilna naprava, okoljevarstveno dovoljenje

ABSTRACT

This diploma thesis discusses water pollution prevention and control problems in brewing industries. Especially we were interested in reconciliation of Brewery Laško d.d. operation with criteria, which need to be satisfied for acquisition of environmental permit claimed in Council Directive 96/61/EC. In the theoretical part of thesis we therefore analysed water consumption and on the other hand quantities, origins, quality and reduction methods of waste water formation. The experimental part of thesis was monitoring of anaerobic waste water treatment plant operation in the brewery, which lasted first three months in 2006. Polluting and operational parameters in samples from four measuring places were monitored. In laboratory analyses methods and instruments based on Dr Lange cuvette tests were used. Results have shown good water treatment plant efficiency as average COD and BOD₅ removal efficiency was 83% and 88% respectively. When monitoring operational parameters, data from literature about effect of high loaded waste water, pH oscillations and precipitated matter concentrations on plant efficiency, was confirmed. With the exception of temporarily unsolved problem of phosphorus removal, which will be chemically treated in future, it was stated that Brewery Laško d.d. operation connected with water pollution prevention and control is reconciled with criteria for acquisition of environmental permit.

Essential words: water pollution prevention and control, brewery industries, anaerobic water treatment plant, environmental permit

SEZNAM SIMBOLOV IN OKRAJŠAV

BAT	Najboljše razpoložljive tehnologije
IPPC	Preprečevanje in nadzorovanje industrijskega onesnaževanja
BREF	Referenčni dokument o najboljših razpoložljivih tehnologijah
FDM	Proizvodnja in predelava hrane, pijače in mleka
PVPP	Polivinilpolipirroliden
CIP	Računalniško vodeno in avtomatizirano vodeno čiščenje zaprte proizvodne opreme (Clean In Place)
BPK ₅	Biokemijska potreba po kisiku
KPK	Kemijska potreba po kisiku
UASB	Anaerobni reaktor s plastjo granul
ČN	Čistilna naprava

KAZALO VSEBINE

1 UVOD	1
1.1 PREDSTAVITEV PROBLEMA.....	1
2 TEORETIČNI DEL	3
2.1 ZAKONODAJA	3
2.2. OPIS PIVOVARNE IN STANJA VODA NA LOKACIJI.....	6
2.2.1 Splošno o Pivovarni Laško d.d.....	6
2.2.2 Opis proizvodnega procesa	7
2.2.3 Stanje voda na lokaciji	8
2.3 ANALIZA EMISIJ IN PORABE VODE V PIVOVARNI	9
2.3.1 Poraba vode	9
2.3.2 Odpadna voda.....	11
2.3.2.1 Industrijske in komunalne odpadne vode.....	12
2.3.2.2 Odpadne vode iz kotlovnice.....	16
2.3.2.3 Odpadne vode iz hladilnega sistema.....	17
2.4 STRATEGIJE ZMANJŠEVANJA PORABE VODE IN EMISIJ	18
2.5 INTEGRIRANE METODE ZMANJŠEVANJA PORABE IN ONESNAŽEVANJA VODE V PIVOVARNI.....	21
2.5.1 Recikliranje in ponovna uporaba izpiralne vode pri precejanju drozge.....	21
2.5.2 Uporaba vroče vode od hlajenja pивine	21
2.5.3 Uporaba toplote od kuhanja sladice	22
2.5.4 Rekuperacija kvasa po fermentaciji.....	22
2.5.5 Rekuperacija diatomejske zemlje.....	22
2.5.6 Uporaba drugačne tehnologije filtriranja piva.....	23
2.5.7 Optimizacija čiščenja	23
2.5.8 Preprečevanje nezgodnih izpustov nevarnih snovi v vode.....	26
2.5.9 Drugi postopki in tehnike za zmanjšanje porabe in onesnaževanja vode v pivovarni	27
2.6 OBDELAVA ODPADNE VODE	28
2.6.1. Primarna obdelava	28
2.6.2 Aerobno biološko čiščenje	29
2.6.3 Anaerobno biološko čiščenje	30
2.6.4 Terciarna obdelava.....	33
3 EKSPERIMENTALNI DEL	33
3.1 OPIS PIVOVARNIŠKE ANAEROBNE ČISTILNE NAPRAVE.....	34
3.2 OPIS KOMUNALNE ČISTILNE NAPRAVE LAŠKO.....	36
3.3 MERJENI PARAMETRI IN POGOSTOST MERITEV.....	37
3.4 MATERIALI IN METODE	41
3.4.1 Mesta in način vzorčenja.....	41
3.4.2 Materiali	43
3.4.3 Analizne metode	43
3.4.3.1 Določevanje kemijske potrebe po kisiku	43
3.4.3.2 Določevanje biokemijske potrebe po kisiku	44
3.4.3.3 Meritve koncentracij organskih kislin	47
3.4.3.4 Meritve koncentracij fosfatov	48

3.4.3.5 Meritve koncentracij sulfatov	49
3.4.3.6 Meritve usedljivih snovi	50
3.5 REZULTATI IN RAZPRAVA.....	50
3.5.1 Rezultati meritev kemijske potrebe po kisiku	50
3.5.2 Rezultati meritev biokemijske potrebe po kisiku	53
3.5.3 Rezultati meritev temperature	53
3.5.4 Rezultati meritev pH-ja.....	54
3.5.5 Rezultati meritev fosfatov (PO ₄ -P).....	55
3.5.6 Rezultati meritev sulfatov	57
3.5.7 Rezultati meritev hlapnih organskih kislin	57
3.5.8 Rezultati meritev usedljivih snovi	58
3.5.9 Izračun učinkov čiščenja.....	59
3.5.9.1 Učinek anaerobnega čiščenja na kemijsko potrebo po kisiku	60
3.5.9.2 Učinek anaerobnega čiščenja na biokemijsko potrebo po kisiku	61
3.5.9.3 Učinek čiščenja KČN na kemijsko potrebo po kisiku	62
3.5.9.4 Učinek čiščenja KČN na biokemijsko potrebo po kisiku.....	62
3.5.10 Parametri čiščene odpadne vode na iztoku iz komunalne čistilne naprave	64
4. ZAKLJUČKI.....	65
5 VIRI	67
PRILOGE	

1 UVOD

Voda je vir nastanka in pogoj za preživetje vseh živih bitij, obenem pa je nujno potrebna za razvoj večine gospodarskih dejavnosti, in to v zadostnih količinah ter ustrezne kakovosti. Prav problemi s količino in kakovostjo vod se poglobljajo in na začetku 21. stoletja predstavljajo eno glavnih okoljevarstvenih skrbi.

Industrija je eden večjih porabnikov in onesnaževalcev vode. Tako po poročanju Statističnega urada RS v Sloveniji porabimo 70% pitne vode za hlajenje, 16 % kot pitno vodo in 14% v tehnoloških procesih. Podatki o proizvodnji odpadne vode v Sloveniji¹ za leto 2003 kažejo, da industrija skupaj s kmetijstvom, gozdarstvom in ribištvom proizvede znaten del odpadnih voda, in sicer 20%, medtem ko znaša odpadna voda iz gospodinjstev 62%. Pri tem je potrebno poudariti, da se industrijske odpadne vode razlikujejo od gospodinskih in so večinoma bolj problematične z vidika nevarnih in zdravju ter okolju škodljivih snovi, ki v njej nastopajo.

Pristopi, ki so se v preteklosti uporabljali za reševanje te problematike in so temeljili na delnem in lokalnem obravnavanju posameznih problemov, zaradi premajhne učinkovitosti niso več ustrezni. Najti je potrebno pot, ki je sprejemljiva za razvoj gospodarstva, obenem pa mora omejiti človekov vpliv na okolje v tej meri, da se ne porušijo naravna ravnovesja in da se omogoči obstoj in relativno zdravo življenje za ljudi in druga živa bitja. V ta namen države oblikujejo in sprejemajo strateške politike in zakonodajo, ki se teh problemov lotevajo celostno. Med tovrstna prizadevanja sodi tudi Direktiva Sveta 96/61/ES o celovitem preprečevanju in nadzorovanju industrijskega onesnaževanja (IPPC direktiva – Integrated Pollution Prevention and Control Directive), ki za industrijske obrate uvaja koncept obratovalnih dovoljenj. Za pridobitev dovoljenj morajo zadovoljiti vrsto predpisanih kriterijev, pri čemer morajo slediti priporočilom referenčnih dokumentov o najboljših razpoložljivih tehnologijah iz ustreznih dejavnosti in domačim predpisom.

Celostni pristopi reševanja problemov rabe in onesnaževanja voda v industriji zajemajo tudi plačevanje taks in prispevkov za rabo sveže vode ter odvajanje odpadnih voda in druge zahteve ter spodbude za izboljševanje in izpopolnjevanje delovanja na vseh ravneh. Pri tem se v zadnjem času daje poudarek okolju prijaznemu načrtovanju in vodenju podjetja ter prilagajanju proizvodnega procesa, prav tako pa se ne zanemarija spodbud pri vpeljevanju končnih tehnologij za čiščenje in zmanjševanje emisij. Najbolj značilni konkretni ukrepi, ki se v industriji uporabljajo za zmanjšanje porabe in onesnaževanja vod zajemajo² uvedbo novih tehnologij, zamenjavo vode z drugim medijem, optimizacijo monitoringa in pogojev v proizvodnih procesih, uvedbo zaprtih vodnih ciklov in recikliranje tehnoloških vod.

1.1 Predstavitev problema

Pivovarstvo, ki po IPPC klasifikaciji spada v sektor proizvodnje in predelave hrane, pijače in mleka (FDM sektor – Food, drink and milk industries), je v primerjavi z nekaterimi drugimi industrijskimi panogami, npr. kemično in kovinsko industrijo, manj problematično iz okoljevarstvenega vidika in ponavadi ne uporablja ali izpušča veliko strupenih in nevarnih snovi. Zato sledenje najboljšim operativnim postopkom, ki vključujejo izboljšanje ali spremembo proizvodnih procesov, zmanjševanje izgub produktov, uporabo recikliranja in ponovno uporabo materialov, pri izbiri prioritet za najboljše razpoložljive tehnologije uspešno tekmuje s tehnikami za čiščenje odpadnih

vod. Problemi z odpadnimi vodami so poleg relativno velike porabe vode in energije, tudi najbolj pogosti okoljski problemi v evropskem pivovarstvu. V Sloveniji imamo 9 pivovarn, od katerih dve presegata prag 300 t proizvedenega piva na dan, kar ju uvršča med IPPC zavezanca³. Po direktivi o celovitem preprečevanju in nadzoru industrijskega onesnaževanja so IPPC zavezanci podjetja, ki morajo do 31. oktobra 2007 pridobiti IPPC okoljsko dovoljenje⁴. V tem diplomskem delu bomo poskušali predstaviti celovit način nadzorovanja in preprečevanja porabe in onesnaževanja vode v pivovarnah, pri čemer bomo splošna načela in usmeritve primerjali s konkretnimi primeri ravnanja v Pivovarni Laško d.d..

Cilj dela diplomske naloge je ugotoviti, ali so ravni porab in emisij v vode oziroma uporabljane tehnologije v Pivovarni Laško d.d., ki vplivajo na porabo in onesnaženost vode, primerljive z ravnmi porab in emisij oziroma najboljšimi razpoložljivimi tehnologijami, ki jih zahteva IPPC direktiva⁴. V Pivovarni Laško d.d. so, da bi na področju preprečevanja onesnaževanja vod zadovoljili te kriterije, zgradili anaerobno čistilno napravo za čiščenje pivovarniških odpadnih vod, ki je začela poskusno delovati v letu 2005. Zato je namen dela diplomske naloge narediti analizo, ki bo poleg učinkovitosti čistilne naprave in usklajenosti parametrov odpadne vode na čistilni napravi s predpisanimi vrednostmi iz BREF dokumenta in domače zakonodaje, pokazala tudi kako se spreminja ravnovesje v sistemu, kaj nanj vpliva in kateri parametri kažejo na neravnovesje v sistemu in s tem napovedujejo spremembo učinkovitosti naprave.

Glede na relativno dobro ekonomsko stanje v podjetju in usmeritev v okoljevarstvene investicije pričakujemo, da bodo izsledki našega dela pokazali usklajenost ravni porab in emisij v vodo ter uporabljenih tehnologij v pivovarni s kriteriji za pridobitev IPPC dovoljenja. Glede na pregledano literaturo pričakujemo, da pivovarna najbolj onesnažuje vodo z organskimi snovmi, ki se kažejo v povišanih vrednostih KPK (KPK - kemijska potreba po kisiku) in BPK₅ (BPK₅ - biokemijska potreba po kisiku). Glede na pregledano literaturo pričakujemo tudi, da na ravnovesje v reaktorju čistilne naprave najbolj vplivajo nihanja pH in temperature, obremenjenost odpadne vode z organskimi snovmi in količina usedljivih snovi.

Dela se bomo lotili s pregledom evropske in domače zakonodaje na področju industrijskega onesnaževanja, s poudarkom na onesnaževanju vod v pivovarskem sektorju. V nadaljevanju bomo na kratko predstavili dejavnost pivovarne in stanje voda na lokaciji. Sledil bo kvalitativen in kvantitativen pregled porabe vode in nastajanja odpadne vode ter opis metod zmanjševanja porabe in onesnaževanja vode v pivovarstvu. Teoretični del bomo zaključili z opisom principa in delovanja biološkega čiščenja odpadnih vod s poudarkom na anaerobnem čiščenju.

V eksperimentalnem delu nas bo zanimalo delovanje pivovarniške anaerobne čistilne naprave, kjer bomo predstavili rezultate in ugotovitve trimesečnih laboratorijskih analiz obratovalnih in onesnaževalnih parametrov pivovarniške odpadne vode. S pomočjo teh rezultatov bomo ugotavljali in analizirali učinkovitost naprave in spremembe v ravnovesju sistema. Pomagali si bomo tudi s podatki, pridobljenimi na komunalni čistilni napravi Laško, ki dokončno čisti pivovarniške odpadne vode pred iztokom v vodotok. Na tak način bomo dobili končno sliko o tem v kolikšni meri pivovarna onesnažuje vode in kakšna je učinkovitost njenih ukrepov za zmanjšanje emisij. Eksperimentalni del bo zajemal tudi predstavitev metod dela in uporabljenih materialov.

V zaključku bomo povzeli problematiko onesnaževanja voda v pivovarstvu, ugotovili usklajenost dejanske in predpisane porabe vode, dejanskih in mejnih vrednosti emisij v

vodo ter pomanjkljivosti uporabljane tehnologije v pivovarni v primerjavi z najboljšo razpoložljivo tehnologijo (BAT- Best Available Techniques).

Povzeli bomo glavne značilnosti rezultatov eksperimentalnega dela in ugotovili ali je končno čiščenje pivovarniških vod na čistilni napravi dovolj učinkovito. Na koncu bomo podali še oceno usklajenosti obratovanja pivovarne z zahtevami za pridobitev okoljevarstvenega dovoljenja, ki zadevajo vpliv obratovanja na vode.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Zakonodaja

V tem poglavju je opisana evropska in slovenska zakonodaja, ki ureja področje industrijskega onesnaževanja in izpuščanja industrijskih in komunalnih odpadnih vod s posebnim poudarkom na pivovarniške odpadne vode.

Evropska zakonodaja ureja področje industrijskega onesnaževanja s horizontalnimi in vertikalnimi direktivami.

Horizontalne direktive veljajo za več industrijskih dejavnosti. Ena skupina horizontalnih direktiv ureja vprašanja proizvodnje oziroma emisij iz tehnoloških postopkov. V to skupino spada poleg drugih direktiv tudi Direktiva Sveta 96/61/ES o celovitem preprečevanju in nadzoru industrijskega onesnaževanja (IPPC direktiva). Določila IPPC direktive prenaša v slovensko zakonodajo Uredba o vrsti dejavnosti in naprav, ki lahko povzročajo onesnaževanje okolja večjega obsega (Ur.l. RS, št. 97/2004).

Direktiva Sveta 96/61/ES o celovitem preprečevanju in nadzoru industrijskega onesnaževanja

IPPC direktiva EU (Council Directive 96/61/EC on Integrated Pollution, Prevention and Control)⁴ je osnovna direktiva EU na področju industrijskega onesnaževanja. Za posamezne kategorije industrijskih dejavnosti, ki presegajo določeno proizvodno zmogljivost, uvaja posebno enotno okoljsko dovoljenje, ki ga je možno pridobiti le, če podjetje izpolnjuje določene kriterije. Direktiva določa, da morajo mejne vrednosti emisij, parametri specifičnih emisij na enoto proizvoda ali enakovredni tehnični ukrepi temeljiti na uporabi najboljših razpoložljivih tehnologij v proizvodnji, s čimer se dosežajo čim manjše spremembe okolja, čim manjše tveganje ter poraba prostora, naravnih virov in energije, tudi ob razumno višjih stroških. Da se lahko v celoti doseže standard kakovosti okolja se morajo upoštevati tudi različni vidiki okolja, kot so tehnične značilnosti posameznega obrata, njegova zemljepisna lega, lokalne razmere v okolju in obenem zagotoviti izmenjavo in dostop do informacij ter udeležbo javnosti pri postopku izdaje enotnega okoljskega dovoljenja.

IPPC direktiva velja za dejavnosti in obrate, navedene v Prilogi 1 te direktive. Tam se med drugimi dejavnostmi pod točko 6.4 b) najdejo tudi obrati za obdelavo, predelavo in proizvodnjo živil iz rastlinskih surovin, s proizvodno zmogljivostjo več kot 300 ton gotovih izdelkov na dan (povprečna vrednost na četrletje), kamor se uvršča Pivovarna Laško d.d.. Direktiva od Pivovarne Laško d.d. kot IPPC zavezanca zahteva, da v skladu s pogoji v direktivi uredi vse proizvodne procese za potrebno pridobitev celovitega okoljevarstvenega dovoljenja za opravljanje dejavnosti

Posamezne industrijske dejavnosti urejajo vertikalne direktive. Vertikalna direktiva za področje pivovarstva ne obstaja, kot predpis za to dejavnost lahko obravnavamo Referenčni dokument o najboljših razpoložljivih tehnologijah (BREF – Best Available Techniques Reference Document) za področje proizvodnje in predelave hrane, pijače in mleka, saj ga je potrebno upoštevati pri pridobivanju IPPC dovoljenja.

Referenčni dokument o najboljših razpoložljivih tehnologijah za področje proizvodnje in predelave hrane, pijače in mleka

Referenčni dokument o najboljših razpoložljivih tehnologijah za področje proizvodnje in predelave hrane, pijače in mleka (FDM BREF - Reference document on best available techniques in the food, drink and milk industries)⁵ je pripomoček pri pridobivanju okoljevarstvenega IPPC dovoljenja. Razdeljen je na več poglavij v katerih najdemo seznam dejavnosti, ki jih obravnava, splošne informacije o industrijskem sektorju, uporabljane postopke in tehnologije, trenutne nivoje porabe in emisij, tehnike, ki jih je potrebno upoštevati pri določevanju BAT ter pregled najboljših razpoložljivih tehnologij in tehnologij, ki se šele pojavljajo in razvijajo. Za pridobitev IPPC dovoljenja je potrebno v podjetju zagotoviti uporabo BAT in doseči ravni emisij in porab snovi, ki so opisane v referenčnem dokumentu.

Ob tem referenčnem dokumentu lahko upoštevamo še nekaj drugih »horizontalnih« dokumentov BREF, in sicer:

- BREF za sisteme emisijskega monitoringa
- BREF o najboljših razpoložljivih tehnikah o emisijah pri skladiščenju surovin ali nevarnih snovi
- BREF za ekonomska vprašanja in probleme prenosa onesnaževanja med mediji
- BREF za hladilne sisteme.

Podrobneje industrijske emisije omejujejo predpisi po posameznih sklopih varstva okolja (vode, zrak, odpadki), z vidika te diplomske naloge pa so najpomembnejši:

- Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadnih vod iz objektov in naprav za proizvodnjo piva in slada (Ur. l. RS, št. 10/99)
- Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadnih vod iz naprav za hlajenje ter naprav za proizvodnjo pare in vroče vode (Ur. l. RS, št. 28/2000)
- Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadnih vod iz komunalnih čistilnih naprav (Ur.l. RS, št. 35/96, 90/98, 31/01, 62/01).

Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadnih voda iz objektov in naprav za proizvodnjo piva in slada

Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadnih voda iz objektov in naprav za proizvodnjo piva in slada (Uradni list RS, št. 10/99, 110/01, 41/2004-ZVO)⁶ med drugim določa mejne vrednosti odpadne vode iz objektov in naprav za proizvodnjo piva in slada (Tabela 1).

Tabela 1: *Mejne vrednosti odpadne vode iz objektov in naprav za proizvodnjo piva in slada⁶*

Parametri odpadne vode	Izražen kot	Enota	Mejne vrednosti za iztok v vode	Mejne vrednosti za iztok v kanalizacijo
Temperatura		°C	30	40
pH		pH	6,5-9	6,5-9,5
Neraztop. snovi		mg/l	35	-
Usedljive snovi		mg/l	0,3	20
Baker*	Cu	mg/l	0,5	0,5
Cink*	Zn	mg/l	2	2
Klor – prosti*	Cl ₂	mg/l	0,2	0,5
Celotni klor*	Cl ₂	mg/l	0,5	0,5
Celotni vezani	N ₂	mg/l	10(c.)	-
Amonijev dušik	N	mg/l	10	(b)
Celotni fosfor	P	mg/l	2, (1,(c.))	-
Celotni organski	C	mg/l	30	-
KPK	O ₂	mg/l	120	-
BPK ₅	O ₂	mg/l	20	-
Adsorbiljivi organski halogeni (AOX)*	Cl ₂	mg/l	0,5	0,5

Opomba:

Oznake* pri posameznih parametrih, ki veljajo za nevarne snovi, so povzete iz Uredbe o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih vod v vode in javno kanalizacijo (Ur.l. RS 47/2005).

Oznake v tabeli pomenijo:

(a) parameter se ne določa za odpadno vodo iz naprav in obratov za proizvodnjo slada iz žita namenjenega za pivovarne ali žganjarne,

(b) za odpadno vodo, ki odteka na čištilne naprave z zmogljivostjo manjšo od 2.000 PE, je mejna vrednost 100 mg/l, za odpadno vodo, ki odteka na čištilne naprave z zmogljivostjo, enako ali večjo od 2.000 PE, je mejna vrednost 200 mg/l,

(c) velja za odvajanje odpadne vode na občutljivih območjih, kot so določena v uredbi o emisiji snovi pri odvajanju odpadnih vod iz komunalnih čištilnih naprav (Uradni list RS, št. 35/96, 90/98 in 31/01).

Uredba določa tudi posebne ukrepe, ki jih mora upravljavec ali lastnik vira onesnaževanja izvajati, da zagotovi čim manjše onesnaževanje iz vira onesnaževanja. Ti ukrepi so:

1. zmanjšanje porabe sveže vode z:

- zapiranjem krogotoka vode za pranje, mehke vode in vode za prečrpavanje ječmena pri proizvodnji slada

- prednostno uporabo suhega čiščenja žita
- zmanjšanjem ali ponovno uporabo količine izpiralne vode pri precejanju sladice
- ponovno uporabo mešanice vode in pivine, oziroma mešanice vode in piva na začetku oziroma koncu filtracije pivine ali piva
- uporabo čistilnih postopkov varčnih z vodo, večkratno uporabo čistilnih vod, zaprt krogotok pralno-dezinfekcijskih sredstev za pranje iz čiščenja steklenic in embalaže

2. ukrepi za zmanjšanje izgub snovi in energije zaradi prekipevanja ali obrizgavanja ali drugih izgub snovi in energije pri proizvodnji

3. smotrna uporaba pralnih sredstev in čistil ter uporaba dezinfekcijskih sredstev, ki ne izločajo klora

4. ukrepi, ki zagotavljajo enakomeren vtok odpadne vode na čistilno napravo pri neposrednih in posrednih vnašalcih

5. fizikalno-kemijsko čiščenje odpadne vode pri odvajanju odpadne vode na skupno čistilno napravo

6. biološko čiščenje odpadne vode z odstranjevanjem ogljika ter nitrifikacijo in odstranjevanjem dušika in fosforja pri neposrednem odvajanju odpadne vode v vode

7. odstranjevanje plev, kalčkov, tropin, gošče, odvečnega kvasa, usedline v cisternah po končanem zorenju piva, črepinj.

2.2. Opis pivovarne in stanja voda na lokaciji

2.2.1 Splošno o Pivovarni Laško d.d.

Podatke o podjetju smo povzeli po Programu prilagajanja zahtevam za pridobitev okoljevarstvenega dovoljenja.⁷ Pivovarna Laško d.d. je podjetje, ki se ukvarja s proizvodnjo in polnjenjem piva ter polnjenjem naravne negazirane pitne vode. Letno proizvede 1,3 do 1,4 milijone hektolitrov piva, največja dnevna proizvodna zmogljivost pa je 800 t proizvedenega piva na dan.

Kapitalsko je povezana z družbami: Radenska, d.d. Radenci, Vital, d.d. Mestinje in Jadranska pivovarna, d.d. Split. V Pivovarni Laško d.d. je zaposlenih 375 zaposlenih, od tega 356 v Laškem. Proizvodni del pivovarne sestavljajo naslednji obrati: varilnica, klet, polnilnica in skladišče.

Proizvodnja piva v Laškem se je pričela leta 1825, od leta 1938 pa se proizvodnja in polnjenje piva nahajata na današnji lokaciji. V pivovarni je skladišče surovin s sprejemnimi rampami, v obratu proizvodnje piva pa: dve varilnici s kapacitetama 8.800 in 4.800 hl proizvedene pivine na dan, 60 cilindrokoničnih fermentorjev z volumnom 500 do 4000 hl, dva filtra za pivo s kapacitetama 450 in 600 hl/h ter stabilizacijski filter. V polnilnici je 15 tlačnih tankov, ki se uporabljajo za hranjenje prefiltriranega piva pred polnjenjem. V polnilnih halah je nameščenih 5 polnilnih linij za polnjenje piva v stekleno

embalažo in pločevinke, ki imajo kapaciteto 30.000 do 80.000 napolnjenih embalažnih enot na uro. V polnilnici sta še polnilna linija za polnjenje piva v sode s kapaciteto 240 sodov/h in polnilna linija za polnjenje naravne negazirane vode v PET (polietilen tereftalat) plastenke in stekleničke, katere kapaciteta je 12.000 plastenk/h. V sklopu polnilnice je postavljeno še skladišče končnih izdelkov in repromaterialov.

Od leta 1988 pa do leta 2003 se je kompletno vsa proizvodna oprema v pivovarni nadomestila z novo, moderno in po kapaciteti razširjeno, tehnološko opremo, ki z visoko stopnjo avtomatizacije zagotavlja konstantno, kontrolirano in varno proizvodnjo piva.

2.2.2 Opis proizvodnega procesa

Pivo gre med proizvodnjo skozi 4 glavne procese in sicer drozganje, kuhanje, fermentacijo in zorenje. Trikrat pride do ločevanja tekoče in trdne faze, pri precejanju sladice, sedimentaciji pivine in bistrenju piva⁸.

Osnovne surovine pri proizvodnji piva so voda, slad, neslajene žitarice, hmelj in pivski kvas. Glede na recepturo se stehtane in očiščene surovine zmeljejo, nato pa se zdrobu doda vročo vodo. Mešanica zmletih surovin in vode se imenuje drozga.

Drozgo se v procesu drozganja v drozgalni posodi segreva do 73°C, pri čemer encimi v sladju razgradijo škrob do topnih sladkorjev - glukoze in maltoze. Pri tem nastane fermentabilni substrat za proces alkoholnega vrenja ali t.i. sladica. Sladico se precedi v precejevalni posodi, kjer ostajajo pivske tropine, ki se jih prodaja kmetom za živalsko krmo⁹.

Sladici se nato doda hmelj, nato sledi kuhanje v kahalni posodi, ki iz hmelja sprosti grenčico in druge potrebne komponente, stabilizira pivo in povzroči izhlapevanje določenega dela vode. Tako dobimo pivino, v kateri je potrebno najprej sedimentirati vročo usedlino, kar se dogaja v sedimentacijski posodi ali whirlpoolu. Pivino se v nadaljevanju ohladi in nato prezrači, da se v njej raztopi kisik potreben kvasovkam^{7,9}.

Ohlajeno pivino se vodi v fermentacijske tanke, kjer se ji doda kvas. Tako začnejo kvasovke, ki so prisotne v kvasu, porabljati sladkorje v pivini in pri tem tvoriti CO₂ ter alkohol. Ko se porabi skoraj ves sladkor prisoten v pivini, kvasovke postanejo neaktivne in proces fermentacije se konča⁹.

V Pivovarni Laško d.d.⁷ za fermentacijo uporabljajo kvasovke spodnjega vretja (optimalno delovanje takšnih kvasovk je pri temperaturi 13-14°C). Temperatura in tip uporabljenega kvasa sta zelo pomembna z vidika zelenih lastnosti piva in vplivata tudi na hitrost vretja, izkoristek in stopnjo prevrelosti. V procesu vretja se sprošča CO₂, ki se zbira, obdeluje in porabi v proizvodnji piva za vzdrževanje atmosfere brez kisika.

Po končanem alkoholnem vretju se pivo v tanku ohladi, suspendiran kvas v pivu flokulira in sedimentira, kvasna masa pa se nato odčrpa iz dna tanka. Z namenom, da se prekine proces alkoholnega vretja se pivo še dodatno ohladi, nato pa sledi zorenje v zorilnih tankih pod majhnim tlakom atmosfere CO₂, ki traja 3-4 tedne. Po končanem zorenju se iz dna tanka odčrpa še preostanek kvasa, nato pa se pivo ponovno ohladi, s čimer se izločijo beljakovinsko polifenolni kompleksi in se izboljša koloidna stabilnost.

Sledi filtracija piva, s čimer se odstranijo ostanki kvasa, višjemolekularne beljakovine in ostali trdni delci, ki povzročajo motnost. Filtracija se izvaja s pomočjo ploščnih in svečnih filtrov, to so naplavni tipi filtrov, kjer se kot filtracijsko sredstvo uporablja diatomejska zemlja. Pivo se nato prefiltrira še preko svečnega filtra, kjer se kot filtracijsko sredstvo uporablja PVPP (polivinilpolipiroliden), ki ima adsorpcijsko sposobnost za topne in netopne taninske snovi. S tem se izboljša koloidna stabilnost piva⁷.

Tlačni tanki so namenjeni skladiščenju piva pred polnjenjem v različno embalažo, prefiltrirano pivo se v tankih skladišči do največ 4 dni pod tlakom CO₂. Iz tlačnih tankov se pivo vodi v polnilnico, kjer se pasterizira in polni v steklenice, pločevinke ali sode.

Pivovarna Laško d.d. prodaja tudi polnjeno izvirsko vodo Odo. Negazirana pitna voda se po ločenih cevovodih iz zajetja dovede do polnilnega mesta, kjer se pred polnjenjem v PET plastenke in stekleno embalažo grobo prefiltrira.⁷

2.2.3 Stanje voda na lokaciji

V neposredni bližini lokacije Pivovarne Laško d.d. teče reka Savinja. Obratovanje pivovarne neposredno vpliva na stanje Savinje, saj vanjo iztekajo obdelane in neobdelane pivovarniške odpadne vode.

Podatki iz Letnega poročila o monitoringu kakovosti površinskih vodotokov v Sloveniji za leto 2004¹⁰ uvrščajo Savinjo za vsa merilna mesta (Luče, Male Braslovče, Medlog, Tremerje in veliko Širje) med vodotoke z dobrim kemijskim stanjem, kar pomeni, da nobena letna povprečna vrednost parametrov onesnaženja iz priloge 1 Uredbe o kemijskem stanju površinskih vod (Ur. L. RS, št. 11/02)¹¹ ni bila presežena.

Ostali podatki o obremenjenosti Savinje za merilni mesti Tremerje (gorvodno od Laškega) in Veliko Širje (dolvodno od Laškega) so prikazani v naslednjih tabelah (*Tabela 2, Tabela 3*).

Tabela 2: Izmerjene povprečne koncentracije-Savinja pri Tremerjih v letu 2003^{12(str.60)}

Parameter	Enota	Maksimalna koncentracija	Povprečna koncentracija	Mejne koncentracije
KPK	mg/l	15	12	10
NH ₄	mg/l	0,53	0,40	0,5
NO ₂	mg/l	0,176	0,128	0,1
Mineralna olja	mg/l	0,019	0,111	0,010
Skupna ocena		(2)-3		

Tabela 3: Izmerjene povprečne koncentracije-Savinja pri Rimskih Toplicah v letu 2003^{12(str.60)}

Parameter	Enota	Maksimalna koncentracija	Povprečna koncentracija	Mejne koncentracije
KPK	mg/l	18	13	10
NH ₄	mg/l			0,5
NO ₂	mg/l	0,310	0,202	0,1
Mineralna olja	mg/l			0,010
Skupna ocena		(2)-3		

2.3 Analiza emisij in porabe vode v pivovarni

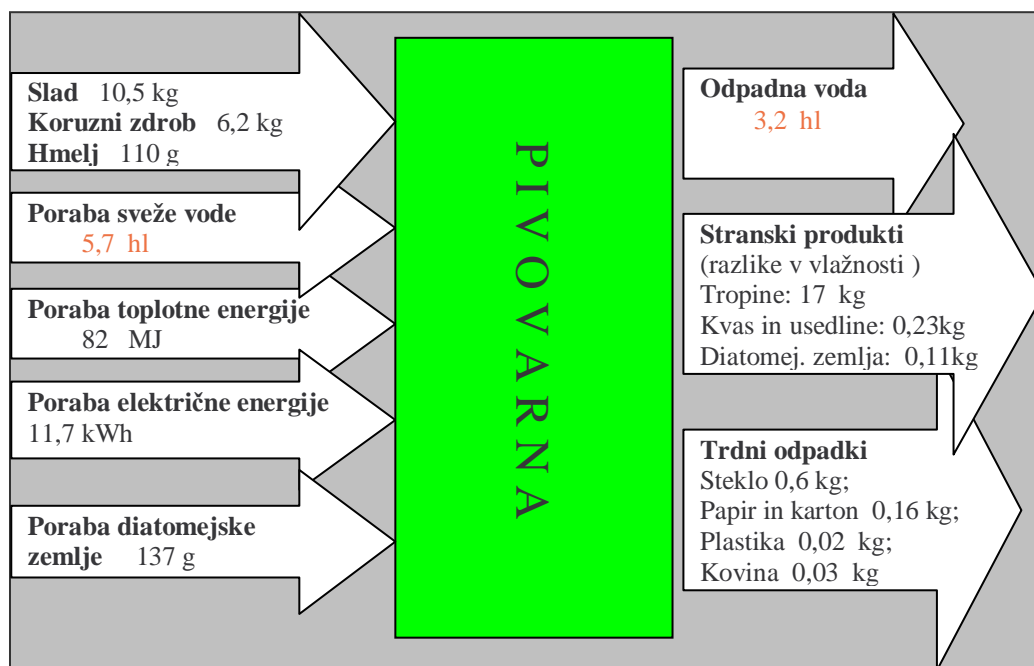
2.3.1 Poraba vode

Zaradi manjših stroškov porabe in vse večjega pritiska okoljske zakonodaje želi vsaka pivovarna zmanjšati porabo sveže vode. Poleg prispevka k ohranjanju zaloge vode, se s tem zmanjšujejo količine odpadnih vod kar končno pomeni tudi manjše stroške (drugače vedno dražje) obdelave vode. Tako okoljevarstveno delovanje pa nenazadnje podjetju prinaša tudi večji ugled⁸.

Zmanjšanje porabe vode je tako eden ključnih okoljevarstvenih ciljev v pivovarstvu. Za doseg tega cilja je potrebno najprej ugotoviti in analizirati trenutno porabo vode in nastajanje emisij.

Fillaudeau in sod.⁸ navajajo, da specifična poraba v pivovarnah znaša od 4 – 11 hl vode/hl proizvedenega piva, povprečna poraba med 5 in 6 hl/hl pa je značilna za industrijske pivovarne. Referenčni dokument⁵ med najboljše razpoložljive postopke prišteva doseganje porabe vode v mejah od 3,5 – 10 hl/hl.

Na naslednji sliki (*Slika 1*) je prikazana masna in energijska bilanca proizvodnje piva v Pivovarni Laško d.d., na kateri so prikazane vstopne vrednosti sveže vode, toplotne energije, električne energije in diatomejske zemlje ter izstopne vrednosti odpadne vode, stranskih produktov in trdnih odpadkov na hl prodanega piva. Iz slike (*Slika 1*) je razvidna tudi specifična poraba vode, ki znaša 5,7 hl/hl prodanega piva.



Slika 1: Masna in energijska bilanca proizvodnje piva v Pivovarni Laško d.d. v letu 2004^{7(str.41)}

Voda se v pivovarnah rabi v različne namene, v splošnem pa velja⁸, da se 2/3 vode porabi v procesu proizvodnje piva, 1/3 pa pri čiščenju. Večina vode porabljen v procesu pridobivanja piva nato konča kot odpadna voda, in le malo v proizvodu.

Poraba vode po posameznih fazah procesa proizvodnje piva, ki je značilna za nemško pivovarsko industrijo je razvidna iz tabele (Tabela 4). Vidimo, da se največ vode porabi pri varjenju piva, sledi čiščenje vozil in sanitarna raba, polnjenje v steklenice, fermentacija, shranjevanje, filtriranje in priprava komprimiranega zraka, priprava pare, polnjenje v sode in hlajenje. Razporejenost porabe vode v Pivovarni Laško d.d. se od tiste v nemški pivovarski industriji najbolj razlikuje tem, da se v pivovarni več vode porabi pri polnjenju in shranjevanju piva, poraba pri fermentaciji in filtriranju je primerljiva, nekaj manj porabijo pri varjenju, dosti manj pa za čiščenje vozil in sanitarno rabo, pa tudi za pripravo pare in komprimiranega zraka.

Tabela 4: Poraba vode v različnih fazah proizvodnje piva v nemški pivovarski industriji in v Pivovarni Laško d.d.^{13(str. 272),14}

Procesni korak	Poraba vode [hl/hl prodanega piva]	Pivovarna Laško [hl/hl prodanega piva]	Pivovarna Laško [hl/leto]
Varjenje	2,0 (1,8 – 2,2)	1,53	1.746.793
Hlajenje	0,0 (0,0 – 2,4)	0,17	189.263
Fermentacija in obdelava	0,6 (0,5 – 0,8)	0,41	467.660
Filtriranje	0,3 (0,1 – 0,5)	0,27	310.682
Shranjevanje	0,5 (0,3 – 0,6)	2,84	3.240.000
Polnjenje v steklenice (70% proizvedenega piva)	1,1 (0,9 – 2,1)		
Polnjenje v sode (30% proizvedenega piva)	0,1 (0,1 – 0,2)		
Čiščenja vozil in sanitarna raba	1,5 (1,0 – 3,0)	0,05	56.550
Priprava pare	0,2 (0,1 – 0,3)	0,06	67.720
Priprava komprimiranega zraka	0,3 (0,1 – 0,5)	0,01	11.126
Drugo		0,39	443.256
Skupaj proces	6,6 (4,9 – 12,6)	5,72	6.533.050

Opomba: Številke v oklepajih so meje v katerih se giblje poraba v raziskavo zajetih nemških pivovarnah

V Pivovarni Laško d.d. vodo za polnjenje izvirske vode Ode pridobivajo iz zajetja Lurd (iz vodnega telesa vodonosnika iz prepustnih plasti permokarbonskih starosti), ostale potrebe po vodi pa pokrivajo iz vodovoda, s katerim tudi upravljajo⁷.

Tehnološko vodo, pred vstopom v tehnološki proces, najprej obdelajo z ionsko izmenjavo, da pridobi ustrezno trdoto. Pred in po pripravi jo kemijsko pregledajo.

V samem proizvodnem postopku jo najprej uporabljajo pri procesu mokrega mletja, ko se sladcu in zdrobu dodaja toplo vodo, prav tako pri procesu drozganja in izpiranja sladice. Pri teh procesih je količina dodane vode odvisna od recepture piva in predstavlja vodo, ki je vgrajena v proizvod. V letu 2005 je v pivovarni znašala poraba vode vgrajene v produkt¹⁵ 118.155 m³. Izgube vode zaradi ostanka v tropinah so znašale okrog 14.441 m³, druge izgube v proizvodnem procesu pa 14.300 m³. Te izgube lahko pripišemo predvsem porabi vode za izrivanje produkta iz cevovodov. Po končanem ciklusu varjenja piva (tak cikel se v pivovarskem žargonu imenuje varka), se namreč ostanke tropin in usedlin, ki ostanejo v drozgalni, precejevalni in kuhalni

posodi ter whirlpoolu, pred začetkom naslednje varke izpere z vodo, ki odteka kot odpadna voda. Voda se porablja tudi pri izpiranju filtrov po končanem filtriranju.

Glavni porabnik vode v pivovarni je čiščenje naprav in opreme, kjer se voda uporablja kot mehansko, toplotno in v kombinaciji s čistili kot kemično sredstvo za odstranjevanje ostankov proizvodnje in dezinfekcijo. Čiščenje opreme poteka po vseh proizvodnih prostorih.

Pri hlajenju¹⁵ se voda uporablja kot hladilni medij v toplotnih izmenjevalnikih (ledna voda) in v hladilnih stolpih za hlajenje in kondenzacijo hladilnega plina amoniaka (hladilna voda). V pivovarni je instaliran obtočni hladilni sistem z nazivno močjo 7 MW⁷. V sistemu je 11 hladilnih stolpov, količina vode, ki kroži je majhna in znaša približno 50 m³. Hladilni sistem je velik porabnik vode, pokrivati je namreč treba izgube zaradi izhlapevanja in pršenja na hladilnih stolpih. Te izgube so v letu 2005 znašale 135.522 m³, druge izgube v hladilnem sistemu pa 10.909 m³.

Nekaj vode se v pivovarni porabi za pripravo pare, ki zadovoljuje toplotne potrebe v proizvodnem procesu in za ogrevanje. Priprava pare se izvaja v kotlovnici, v treh parnih kotlih s skupno močjo 45,3 MW. Povratek pare je 98%, zato je potrebna količina dodatne napajalne vode majhna¹⁵.

Priprava vode za napajanje parnih kotlov in delno hladilnega sistema poteka med drugim tudi z ionskimi izmenjevalci. Porabo vode v fazi priprave vode za napajanje kotlov tako predstavlja količina vode porabljena pri regeneraciji ionske mase v ionskih izmenjevalcih. Regeneracija se izvaja približno tridesetkrat letno, pri čemer se porabi 25 m³ vode na eno regeneracijo¹⁵.

Nekaj vode se v pivovarni uporablja tudi v sanitarne in druge namene.

Bilanca porabljene vode v Pivovarni Laško d.d. za leto 2005 je podana v naslednji tabeli (*Tabela 5*).

Tabela 5: Bilanca porabljene vode v Pivovarni Laško d.d. v letu 2005^{15(str.6)}

	Letna poraba vode [m ³ /leto]	Specifična poraba vode [hl/hl prodanega piva]
Hladilne odpadne vode	4.300	0,038
Komunalne odpadne vode	5.700	0,05
Industrijske odpadne vode	350.000	3,06
Voda vgrajena v proizvode	132.600	1,16
Izparela voda	160.800	1,41
Poraba vode skupaj	653.300	5,72

2.3.2 Odpadna voda

Nastajanje odpadne vode v pivovarstvu je neposredno povezano s porabo vode, saj le majhen delež vode konča v proizvodih. Količina odpadne vode je torej enaka količini porabljene vode, zmanjšane za količino proizvedenega piva, nastalih hlapov in vode prisotne v stranskih produktih ter trdnem odpadnem materialu.

Količina industrijske odpadne vode iz polnilnice je navadno dosti večja kot iz proizvodnje piva, a je prva manj obremenjena z organskimi snovmi. Odpadna voda iz faze vrenja in filtriranja piva, ki znaša samo približno 3% celotne količine odpadnih vod je po drugi strani obremenjena kar s 97% celotnega bremena BPK₅¹³.

V modernejših pivovarnah naj bi količina odpadnih vod znašala 3 – 9 hl/hl prodanega piva⁵. Količine odpadne vode v posameznih procesnih korakih, ki so značilne za nemško pivovarsko industrijo so razvidne iz tabele (*Tabela 6*).

Odpadne vode iz Pivovarne Laško d.d. v grobem delijo na industrijske in komunalne odpadne vode, odpadne vode iz obtočnega hladilnega sistema in odpadne vode iz kotlovnice. Količine posameznih vrst odpadne vode v letu 2005, so razvidne v tabeli (*Tabela 5*), če se upošteva, da je količina nastale odpadne vode enaka količini porabljene vode zmanjšane za vodo vgrajeno v proizvodni in izparelo vodo. Specifična količina odpadne vode v Pivovarni Laško d.d. tako znaša 3,2 hl/hl prodanega piva.

Hladilne odpadne vode iz pivovarne iztekajo v Savinjo, industrijske in komunalne odpadne vode ter odpadne vode iz kotlovnice pa se vodijo na anaerobno industrijsko in kasneje še na aerobno komunalno čistilno napravo in se šele po obdelavi izlivajo v reko⁷.

Tabela 6: Količine odpadne vode po procesnih korakih v nemški pivovarski industriji^{5(str.203)}

Procesni korak	Specifičen volumen odpadne vode [hl/hl prodanega piva]			
	Izmerjena vrednost*		Vrednost iz literature	
	Od	Do	Od	Do
Varjenje/hlajenje	0,24	0,63	0,1	1,14
Fermentacija	0,05	0,21	0,012	0,7
Filtriranje	0,19	0,59	0,07	0,09
Shranjevanje	0,05	0,13	0,014	0,3
Polnjenje v steklenice	0,36	0,68	0,7	2,8
Polnjenje v sode	0,08	0,37	0,053	0,67
Razno	0,2	2,04		
Skupaj proces	6,6 (4,9 – 12,6)			
* Meritve Heidemanna, Rosenwinkela in Seyfrieda (1990 – 1992)				

2.3.2.1 Industrijske in komunalne odpadne vode

Industrijske in komunalne odpadne vode predstavljajo največji delež odpadne vode v pivovarnah.

Viri organskega onesnaženja⁵ so predvsem ostanki plev, kalčkov, kvasa, tropin, usedline v cisternah po končanem zorenju piva, praznjenje in izpiranje vode iz posod, zavrnjeno pivo iz oddelka polnjenja, črepinje steklenic v polnilnici, pomožni material uporabljan v polnilnici, olja za mazanje tekočih trakov in lepila za nalepke na

steklenicah. Proizvodnja nizko alkoholnega piva lahko povzroči velike izpuste alkohola. Običajno ima odpadna voda nizko vsebnost nerazgradljivih komponent.

Po podatkih Svetovne banke¹³ neobdelana odpadna voda iz pivovarn ponavadi vsebuje suspendirane trdne snovi v obsegu 10 – 60 mg/l, biokemijska potreba po kisiku znaša od 1000 – 1500 mg/l, kemijska potreba po kisiku 1800 – 3000 mg/l in dušik od 30 – 100 mg/l. Lahko so prisotne tudi fosforjeve spojine v koncentracijah reda od 10 – 30 mg/l. pH odpadne vode znaša okrog 7 in lahko niha od 3 – 12, odvisno od uporabe kislih oziroma bazičnih čistilnih sredstev, temperatura pa dosega povprečno 30 °C.

Ponavadi je razmerje KPK/BPK med 1,5 in 1,7 kar pomeni, da je odpadna voda lahko biorazgradljiva⁵.

Suspendirane snovi v odpadni vodi izvirajo večinoma iz ostankov stranskih produktov, diatomejske zemlje oz. kieselguhra in ostankov papirnatih nalepk ob pranju steklenic. Dušikove spojine pridejo v odpadno vodo z detergenti, sladom in dodatki. Vir fosforjevih spojin so lahko čistilna sredstva, do velikih razlik v pH-ju pa lahko pride zaradi uporabe kislin in baz za čiščenje opreme in povratnih steklenic. Težke kovine se navadno pojavljajo v zelo nizkih koncentracijah. V strojih, posebno v tekočih trakovih so lahko viri niklja in kroma⁵.

Nastajanje odpadne vode v pivovarnah niha. Najvišji tok odpadne vode lahko znaša 2,5-3,5 krat toliko kot povprečni tok. Čas velikih tokov odpadne vode je običajno kratek. Nihanja v varilnici in predelavi piva se navadno pojavljajo v povezavi s čiščenjem, v polnilnici pa ob zapiranju linij, ko se praznijo pasterizatorji in pralni stroji. Tretje področje, kjer se lahko pojavljajo veliki pretoki odpadne vode, je izpiranje filtrov⁵.

Industrijske odpadne vode v Pivovarni Laško d.d.⁷ izvirajo predvsem iz faze čiščenja naprav in obratov. Nastajajo tako v proizvodnji piva kot pri polnjenju. Ta dva tipa odpadnih vod se med seboj razlikujeta, nasploh pa je za oba tipa značilno nihanje kvalitete in kvantitete (dnevno, tedensko, sezonsko). Na sliki je prikazano nastajanje odpadnih vod po tehnoloških procesih (*Slika 2*). Poleg odpadne vode, ki nastaja pri čiščenju, nastajajo še odpadne vode pri izpiranju ostankov usedlin po bistrenju pивine in pri izpodrivanju polproizvodov (iz varilnice v fermentorje, iz fermentorjev v zorilne tanke, iz zorilnih tankov v filtre in iz filtrov v tlačne tanke).

V naslednji tabeli (*Tabela 7*) so podane izmerjene vrednosti onesnaževal v industrijski in komunalni odpadni vodi v Pivovarni Laško d.d. v letu 2005. Vrednosti parametrov so usklajene z mejnimi vrednostmi iz Uredbe o emisiji snovi pri odvajanju odpadnih vod iz objektov in naprav za proizvodnjo piva in slada⁶ (Ur.l. RS, št. 10/1999 in 110/2001) in tipičnimi vrednostmi za odpadno vodo po Pollution, prevention and abatement handbook¹³.

Tabela 7: Podatki o meritvah onesnaževal v komunalni in industrijski odpadni vodi^{6,13(str.272),15(str.10)}

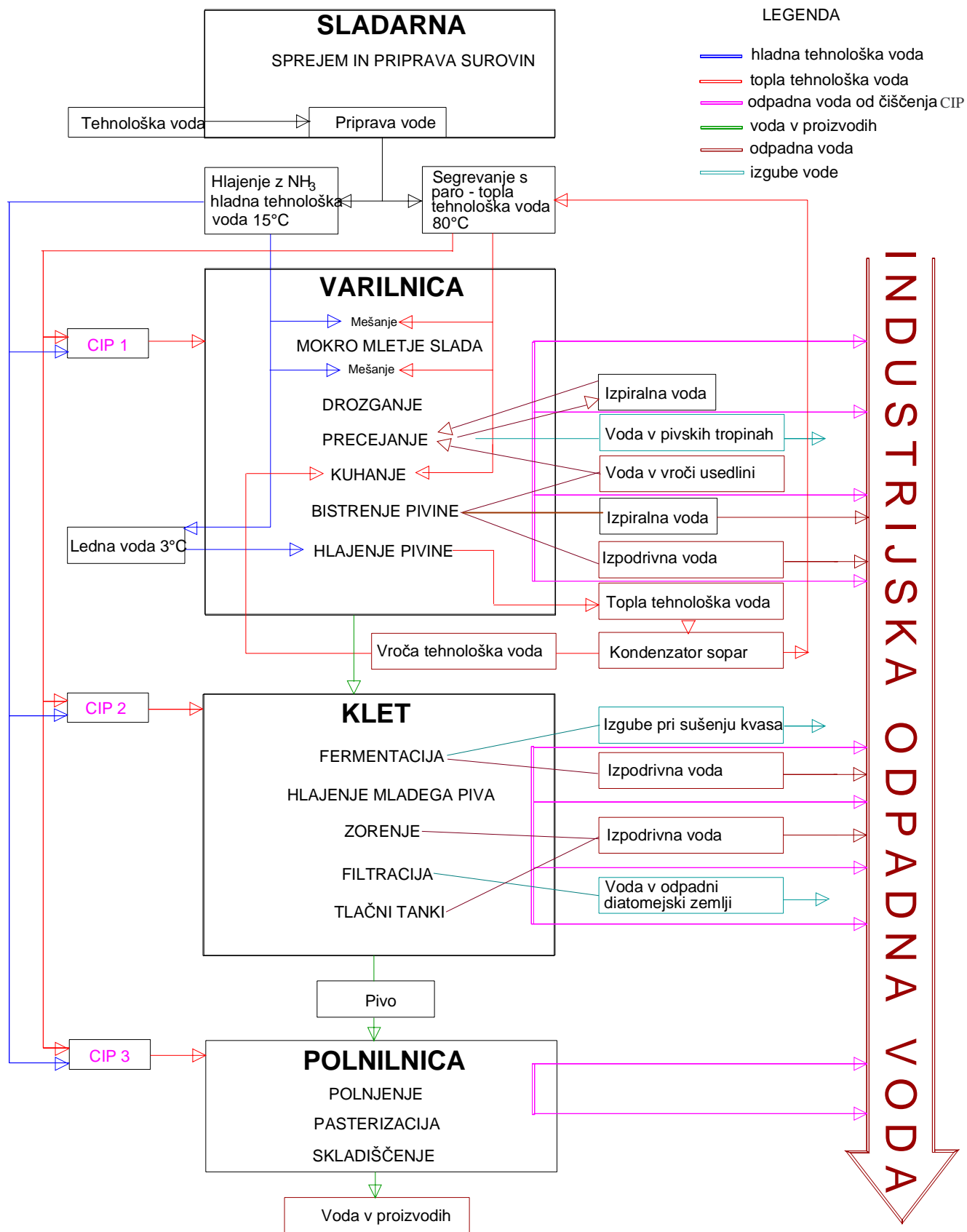
Parameter	Enota	Povprečna vrednost	Mejna vrednost za iztok v kanalizacijo	Tipična vrednost iz literature
pH		7	6,5 – 9,5	7

Se nadaljuje

Nadaljevanje

Parameter	Enota	Povprečna vrednost	Mejna vrednost za iztok v kanalizacijo	Tipična vrednost iz literature
Temperatura	°C	21	40	30
Neraztopljene snovi	mg/l	234	/	
Usedljive snovi	mg/l	2,1	20	
KPK	mg/l	1484	/	1800 - 3000
BPK5	mg/l	850	/	1000 - 1500
Cu*	mg/l	0,05	0,5	
AOX*	mg/l	0,09	0,5	
Celotni fosfor	mg/l	27	/	10 – 30
Celotni vezani dušik	mg/l	51	/	30 - 100
Amonijev dušik	mg/l	6	200	
Cink*	mg/l	0,1	2	
Celotni klor*	mg/l	0,1	0,5	
Prosti klor*	mg/l	0,1	0,5	
Klorid	mg/l	39	/	
Celotni org. ogljik	mg/l	483	/	

Oznake* pri posameznih parametrih, ki veljajo za nevarne snovi, so povzete iz Uredbe o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih vod v vode in javno kanalizacijo (Ur.l. RS 47/2005).



Slika 2: Poraba vode in nastajanje odpadne vode

2.3.2.2 Odpadne vode iz kotlovnice

V kotlovnici pivovarne so trije parni kotli, v katerih izgoreva zemeljski plin ali po potrebi kurilno olje. Pri gorenju se energija nakopičena v gorivu pretvarja v toplotno energijo v obliki pare (s temperaturo 174°C in tlakom 8 barov). Para se vodi na termično obdelavo, kjer se ji z odplinjevanjem in dodajanjem kemikalij, ki so dovoljene v živilski industriji, zmanjša vsebnost kisika. V glavnem razdelilniku se paro razdeli in se od tam, s prilagojenim tlakom, vodi na porabnike (varilnica, polnilnica, ogrevanje)⁷.

Porabljena para iz sistema porabnikov se vrača nazaj v kotlarno, pri čemer se ohlaja in kondenzira. Tako vročo vodo se hrani v rezervoarju od koder se po potrebi vodi v kotle. Zaradi zaprtega sistema se za pridobivanje pare ne porabi veliko vode, povratek kondenzata je okrog 98%. Priprava vode za nadomestitev izgub poteka z ionskim izmenjevalcem, aktivnim ogljem in reverzno ozmozo. Pri regeneraciji ionskih izmenjevalcev prihaja do nastanka odpadnih vod, ko se ionska masa regenerira z raztopinama HCl in NaCl¹⁵.

Odpadne vode iz kotlovnice nastajajo še pri odsoljevanju in kaluženju kotlov. Zaradi dobre priprave vode in velikega povratka kondenzata je potreba po nadomeščanju vode majhna in je tudi količina odpadnih vod iz kotlovnice relativno majhna¹⁵. Izmerjene vrednosti onesnaževal v odpadni vodi iz kotlovnice so podane v naslednji tabeli (Tabela 8), skupaj z mejnimi vrednostmi za iztok v kanalizacijo.

Tabela 8: Podatki o meritvah onesnaževal v odpadni vodi iz kotlovnice v letu 2005^{15(str.12),16}

Parameter	Enota	Povprečna izmerjena vrednost	Mejna vrednost za iztok kanalizacijo
Temperatura	°C	18	35
pH	pH	7,9	6,5-9,5
Neraztopljene snovi	mg/l	5	-
Usedljive snovi	mg/l	0,1	-
KPK	mg /l	15	-
BPK ₅	mg /l	2	-
Pb*	mg /l	0,03	0,1
AOX*	mg /l	0,01	0,5
Celotni fosfor	mg /l	0,5	-
Nitritni dušik	mg /l	0,04	10
Železo	mg /l	0,1	-
Hidrazin	mg /l	0,1	2,0
Sulfit	mg /l	1,4	10
TOC	mg /l	3	-
Celotni ogljikovodiki*	mg /l	0,1	20

Oznake* pri posameznih parametrih, ki veljajo za nevarne snovi, so povzete iz Uredbe o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih vod v vode in javno kanalizacijo (Ur.l. RS 47/2005).

2.3.2.3 Odpadne vode iz hladilnega sistema

Hladilni sistem v pivovarni ima dva režima -5°C in -10°C .

Za hlajenje fermentorjev in pridobivanje ledne vode se uporablja hladilni plin amoniak (režim -5°C), ki deluje na principu izparevanja hladilnega plina. Hlajenje piva na ploščnih hladilcih in hlajenje prostorov (varilnica, polnilnica) s klimatskimi napravami poteka s pomočjo tekočega hladilnega medija glikola (režim -10°C). Za hlajenje in kondenziranje hladilnega plina se uporablja zaprt krožni hladilni sistem s kombiniranim vodno -zračnim hlajenjem^{7,14}.

Pri hlajenju fermentorjev in pridobivanju ledne vode amoniak sprejme toploto, pri čemer se uparja. Amoniačne pare se vodijo na kompresorje, kjer se stisnejo na okrog 8,4 barov, pri čemer se dodatno segrejejo. Iz kompresorjev gredo pare v kondenzatorje, kjer amoniak odda toploto pridobljeno pri hlajenju fermentorjev in drugih porabnikov in se pri tem utekočini¹⁴.

V kondenzatorju amoniak kroži po cevnem sistemu in se hladi s pomočjo zraka ali vode. Pozimi, ko je potreba po hlajenju nižja (manjša proizvodnja) in ko so nižje tudi temperature zraka, za hlajenje amoniaka zadostuje kroženje zraka, ki se doseže z ventilatorji. Ti se vklopijo po potrebi v petih stopnjah. Poleti, ob večji porabi in višjih temperaturah, se cevni sistem v kondenzatorju hladi kombinirano, z vodnim škropljenjem (šobe nad cevnim sistemom) in kroženjem zraka. Voda, ki se uporablja za hlajenje je mehčana voda ($4-5^{\circ}\text{N}$) in ves čas kroži, torej gre za zaprti sistem. Po določenem času se v taki vodi začnejo pojavljati različne soli, zato je potrebno odsoljevanje in nadomeščanje z novo vodo. V ta namen so v sistem vgrajeni merilniki prevodnosti, ki posredno pokažejo kakšna je koncentracija soli v vodi. Za svežo, mehčano vodo je značilna prevodnost med 350-400 mS, ko ta naraste do 900 mS se odpre ventil in voda se začne spuščati v odtok. Ko prevodnost pade na 700 mS, se ventil avtomatsko zapre. Na tak način je zagotovljeno optimalno odsoljevanje. Hladilni vodi se morajo dodajati sredstva za preprečevanje izločevanja vodnega kamna, poleti pa občasno tudi biocidi^{7,14}.

V hladilnem sistemu prihaja zaradi izhlapevanja vode na hladilnih stolpih do izgub vode, ki so poleti večje (2%) kot pozimi (1,4%)¹⁵.

Iz naslednje tabele (*Tabela 9*) je razvidno, da noben parameter hladilne odpadne vode v Pivovarni Laško d.d. ne presega mejnih vrednosti predpisanih v Uredbi o emisiji snovi pri odvajanju odpadnih vod iz naprav za hlajenje ter naprav za proizvodnjo pare in vroče vode¹⁶ (Ur.l. RS, št. 28/2000).

Tabela 9: Podatki o meritvah onesnaževal v hladilnih odpadnih vodah v letu 2005^{15(str.9),16}

Parameter	Enota	Povprečna izmerjena vrednost	Mejna vrednost za iztok v vode
Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	21	30

Se nadaljuje

Nadaljevanje

Parameter	Enota	Povprečna izmerjena vrednost	Mejna vrednost za iztok v vode
pH	pH	8,8	6,5-9,0
Neraztopljene snovi	mg/l	5	80
Usedljive snovi	mg/l	0,1	0,5
KPK	mg /l	15	45
BPK5	mg /l	2	25
Strupenost		1	3
Cu*	mg /l	0,03	0,5
AOX*	mg /l	0,02	0,15
Celotni fosfor	mg /l	0,82	(d), (e)
Nitritni dušik	mg /l	0,1	1,0
Cink*	mg /l	0,96	3,0
Celotni krom*	mg /l	0,03	0,2
Klor-prosti*	mg /l	0,1	0,3
Celotni ogljikovodiki*	mg /l	0,1	10

Opomba:

Oznake* pri posameznih parametrih, ki veljajo za nevarne snovi, so povzete iz Uredbe o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih vod v vode in javno kanalizacijo (Ur.l. RS 47/2005).

Ostale oznake iz tabele pomenijo:

d) za odpadne vode iz glavnih krogotočnih hladilnih sistemov elektrarn je mejna vrednost celotnega fosforja 1,5 mg/l oziroma 3,0 mg/l, če se uporablja za kondicioniranje izključno anorganske fosforjeve spojine

e) za odpadne vode iz krogotočnih hladilnih sistemov, ki niso hladilni sistemi elektrarn, je mejna vrednost:

- 3,0 mg/l ali

- 4,0 mg/l, če se uporablja sredstvo za kondicioniranje, ki ne vsebujejo cinka ali - 5,0 mg/l, če se uporablja sredstvo za kondicioniranje, ki ne vsebujejo cinkovih in organskih fosforjevih spojin

2.4 Strategije zmanjševanja porabe vode in emisij

V splošnem poznamo¹⁷ dva pristopa pri reševanju problematike zmanjševanja porabe vode in onesnaževanja voda. Pri prvem, ki temelji na t.i. integriranem varstvu okolja, gre za iskanje tehnoloških rešitev, s katerimi že na začetku preprečujemo oziroma omejujemo nastajanje odpadkov in emisij (begin of the pipe) s spreminjanjem in prilagajanjem proizvodnega procesa in tehnologije, z večanjem izkoristkov surovinskih in energetskih virov in z vračanjem nastalih odpadnih snovi nazaj v krožni tok proizvodnega procesa. V našem primeru to pomeni omejevanje in zmanjševanje rabe visoko kakovostne pitne vode in pospeševanje ponovne uporabe in recikliranja.

Drugi pristop temelji na t.i. aditivnem varstvu okolja, ki zajema odstranjevanje emisij šele po njihovem nastanku, in to z naknadno prilagojeno tehniko. Gre za aditivne tehnologije, s katerimi se parcialno oziroma sektorsko rešujejo okoljski problemi na koncu procesne verige (End of pipe technology).

V zadnjem času je bilo vloženo veliko truda predvsem v razvoj čiste proizvodnje na temelju integriranih tehnologij, s katerimi se dosega strukturne spremembe procesa, ki omogočajo ekstenzivno ponovno uporabo vode in omejujejo nastajanje odpadne vode.

V okviru tega pristopa obstajata dve osnovni strategiji za zmanjševanje potreb po vodi. Prva predvideva spreminjanje individualnih proizvodnih procesov in enot, tako da se zmanjša njihova potreba po vodi. Primeri zajemajo zamenjavo vodnega hlajenja z zračnim, izboljšanje kontrole odsoljevanja kotlov in hladilnih stolpov in povečevanje števila stopenj v ekstrakcijski enoti, ki uporablja vodo kot topilo¹⁷.

Druga strategija vključuje iskanje priložnosti za uporabo izhodne vode iz ene operacije za zadovoljevanje potreb druge ali iste operacije. V nekaterih primerih voda potrebuje predhodno obdelavo pred ponovno uporabo. Primeri regeneracije vključujejo prilagajanje pH, filtracijo, membransko separacijo, odstranjevanje sulfidov in ionsko izmenjavo. Sistematično zastavljena strategija tako zmanjša porabo sveže vode in količino odpadne vode za 50% ali več, pri čemer se zmanjšajo tudi stroški končne obdelave vode¹⁷.

Za doseganje zastavljenih ciljev, to je zmanjšanje porabe in onesnaževanja vode, pa je v okviru obeh strategij potrebno težiti k uporabi najboljših razpoložljivih tehnologij.

Najboljše razpoložljive tehnologije oziroma postopki so po IPPC direktivi opredeljeni kot najučinkovitejša in najnaprednejša stopnja pri razvoju dejavnosti in metod obratovanja. BAT pomeni praktično ustreznost določenih metod in načeloma predstavlja osnovo za določitev mejnih vrednosti emisij v okolje. Vpeljani so referenčni dokumenti o BAT in sicer zato da bi omogočili izmenjavo informacij o kriterijih za določanje BAT za različne gospodarske sektorje.

Najboljše razpoložljive tehnologije za pivovarstvo določa in opisuje Referenčni dokument o najboljših razpoložljivih tehnologijah za področje proizvodnje in predelave hrane, pijače in mleka (FDM BREF – Reference Document on Best Available Techniques in the Food, Drink and Milk Industries). V njem so zajeti tako splošni najboljše razpoložljivi postopki in tehnike za celoten sektor, kot tudi za posamezne dejavnosti.

V splošnem tako delovanje v skladu z BAT zahteva⁵ vzpostavitev okoljskega upravljanja v podjetju. To vključuje vpeljavo in prilagajanje sistemu okoljskega upravljanja (EMS - environmental management system). Sistem okoljskega upravljanja je lahko standardiziran, kot sta npr. prostovoljna sistema EMAS (eco-management and audit scheme) in EN ISO 14001, lahko pa je tudi nestandardiziran.

Konkretno za področje varstva voda v prehranski industriji je BAT⁵ uporaba metodologije preprečevanja in zmanjševanja vodne porabe in nastajanja odpadne vode. Preprečevanje onesnaževanja in zmanjševanje porabe vode zahteva sistematičen pristop. Uspešna metodologija ponavadi zajema:

1. Pridobitev zavezanosti vodstva, planiranje in organizacijo aktivnosti (prikaz finančnih koristi odločitve, opozarjanje na izgube vode do katerih prihaja v proizvodnem procesu, oblikovanje delovne skupine)
2. Analizo proizvodnega procesa (zbiranje podatkov o količinah porabe in emisij ter stroških – obstoječi podatki, meritve, ocene, oblikovanje masnih bilanc za celotno napravo in po posameznih proizvodnih procesih)

3. Določitev ciljev (določitev ciljnih zmanjšanih vrednosti porab, mej onesnaževal, rokov za doseg ciljev)
4. Identificiranje možnosti za preprečevanje onesnaževanja in zmanjševanje porabe vode (Pristopi: brainstorming, notranja preiskava, zunanje svetovanje, water pinch metoda)
5. Izvajanje študij izvedljivosti in evalvacijskih študij (ugotavljanje ali je izbrana rešitev primerna za vpeljavo, ocenjujejo se tehnične, ekonomske in okoljske koristi)
6. Vzpostavitev programa za zmanjševanje porabe in preprečevanje onesnaževanja vode (realni cilji zmanjšanja porabe in onesnaževanja, določitev potrebnih aktivnosti, odgovornih oseb, rokov za izvedbo)
7. Stalen nadzor z meritvami in vizualnimi pregledi (z njim ugotavljamo učinkovitost vpeljanih ukrepov, zajema lahko meritve kemijskih in fizikalnih parametrov in vizualne preglede)

Dodatne BAT v zvezi z varstvom voda za nekatere faze procesa, ki se uporabljajo v več dejavnostih prehranske industrije, tudi v pivovarstvu zajemajo⁵ BAT za hlajenje, separacijo, polnjenje v pločevinke in steklenice, rabo vode, parne sisteme, obdelavo odpadne vode, ponovno uporabo obdelane odpadne vode, obdelavo aktivnega blata in preprečevanje nesreč:

1. Pri hlajenju je potrebno optimizirati delovanje hladilnega sistema, da se izognemo preveliki izgubi toplote in vode pri odsoljevanju iz hladilnih stolpov, namestiti ploščne toplotne izmenjevalce za pred hlajenje ledne vode z amonijakom, pred glavnim hlajenjem s spiralo v akumulacijskem tanku za ledno vodo in obnavljati toploto iz hladilne opreme, pri čemer se lahko dosežejo temperature med 50-60°C.
2. Pri centrifugiranju je potrebno takšno upravljanje s centrifugami, da se zmanjša izpust produkta v odpadno vodo.
3. Pri polnjenju pločevink in steklenic naj se uporabljajo avtomatski polnilni sistemi z vgrajenim zaprto krožnim recikliranjem razlitih tekočin.
4. Črpajo naj se take količine vode, kot se je v resnici potrebuje.
5. Pri parnih sistemih BAT vključujejo povečevanje povratka kondenzata, izogibanje izgubam hlapov pare iz povratka kondenzata, izločitev nerabljenih cevi, izboljšanje zajemanja pare, preprečevanje uhajanja pare, optimiziranje odsoljevanja kotlov in uporabo kombiniranih (multieffect) kondenzatorjev, ki optimizirajo utekočinjenje par.

Zmanjševanja porabe vode in preprečevanja nastajanja odpadne vode se je v pivovarstvu najbolje lotiti s ponovno uporabo izstopne vode in stranskih produktov iz procesnih operacij, prilagoditvijo proizvodnega procesa, recikliranjem in obdelavo odpadne vode⁵.

2.5 Integrirane metode zmanjševanja porabe in onesnaževanja vode v pivovarni

Med BAT, ki zahtevajo določene prilagoditve proizvodnega procesa v pivovarni in zagotavljajo manjšo porabo sveže vode in obremenjenost odpadnih voda, spadajo:

2.5.1 Recikliranje in ponovna uporaba izpiralne vode pri precejanju drozge

Pri precejanju drozge se sladica v precejevalni loči od filtrirnega sloja, ki ga sestavljajo ostanki slada in plevic. Odvečna precejevalna voda se vrača v drozgalno posodo. Ob koncu precejanja drozge, že zelo razredčeno sladico, pustimo da prosto odteka, dokler ne ostane v filternem sloju ustrezna količina zrnja. Po odstranitvi pivskih tropin se fine delce, ki ostanejo na stenah posode, odstrani z vročo vodo. Ta voda je zelo bogata s suspendiranimi snovmi, lipidi in polifenoli in je neprimerna za ponovno uporabo v procesu, zato se jo ponavadi odvaja v kanal kot odpadno vodo. To pomeni znatne izgube v obliki vode, energije in ekstrakta. Podobno se dogaja v kuhlani posodi. V varilnici tako nastane približno 20% vsega bremena onesnaženja odpadnih vod v pivovarni⁵.

Za ponovno uporabo te odpadne vode je potrebna odstranitev finih koloidnih delcev iz razredčene sladice. To je možno doseči s centrifugiranjem ali dvostopenjsko filtracijo. Npr. grobi filtraciji, ki odstrani večje delce, sledi ultrafiltracija na prečno pretočnem (cross-flow) membranskem filtru. Na tak način se doseže 99% manjšo koncentracijo suspendiranih snovi in lipidov ter 45% manjšo koncentracijo polifenolov. Tako očiščena voda se ocenjuje kot primerna za ponovno uporabo⁵.

V varilnici piva Pivovarne Laško d.d.⁷ je urejena ponovna uporaba presežka vode oziroma razredčene sladice, voda od izpiranja finih delcev pa se vodi na obdelavo v čistilno napravo.

2.5.2 Uporaba vroče vode od hlajenja pивine

Topla voda pri hlajenju pивine ponavadi nastaja v toplotnem izmenjevalniku, ko ohlajamo skuhano pивino iz 100°C na temperaturo primerno za fermentacijo, ki je okrog 10°C. Vroča voda se shrani v izolirane tanke in se nato uporablja v več procesih, npr. pri čiščenju, izpiranju posod ali za ogrevanje. Poleg manjše porabe vode, ta tehnika prinaša tudi prihranke energije in zmanjšuje emisije odpadnih plinov¹⁹.

V Pivovarni Laško d.d. toplo tehnološko vodo, ki jo dobijo pri hlajenju pивine (80°C) vodijo na kondenzator sopar (opisan v nadaljevanju), kjer se segreje na 95°C in se kot vroča tehnološka voda uporablja za predgretje sladice, v procesih proizvodnje, čiščenja in sterilizacije⁷.

2.5.3 Uporaba toplote od kuhanja sladice

Kuhalna posoda predstavlja največji posamični porabnik tople vode v pivovarnah. Pri procesu kuhanja prihaja od 6-10 % izgub tekočine zaradi izhlapevanja. BAT pri kuhanju sladice tako pomeni rekuperacijo toplote iz sopar, s čimer se prihrani pri vodi in energiji. Najpreprostejši način rekuperacije toplote iz hlapov je proizvodnja tople vode, ki se jo rabi v različnih procesih. Če pride do presežka toplote, jo lahko uporabimo za kuhanje sladice ali predgretje sladice pred kuhanjem^{5,19}.

Pri kuhanju sladice v Pivovarni Laško d.d. izpari 8% tekočine v sladici. Za pridobivanje toplote iz teh sopar se uporablja kondenzator sopar. To je toplotni izmenjevalnik na kuhalni posodi, v katerem sopare segrevajo toplo tehnološko vodo (80°C) do vroče tehnološke vode (95°C). Vroča voda se uporablja za predgretje sladice pred kuhanjem, kjer se sladica segreje iz 74°C na 92°C. Vroča voda se v pivovarni uporablja še v procesih proizvodnje, čiščenja in sterilizacije⁷.

2.5.4 Rekuperacija kvasa po fermentaciji

Po fermentaciji predstavlja BAT ločevanje kvasa od piva, pri čemer se ločeni kvas ponovno uporabi za fermentacijo, višek pa se proda za živalsko krmo, v farmacevtske namene, ali pa se ga odloži na odlagališčih. Tako se s preprečitvijo vnosa kvasa v odpadno vodo, zmanjša obremenitev odpadne vode, predvsem s KPK^{5,20,21}.

Ločevanje kvasa od piva poteka v Pivovarni Laško d.d. po fermentaciji in zorenju piva. Najprej se kvas odčrpa iz tankov in se ga shrani pred postopkom zgoščevanja in sušenja. Ločevanje piva od kvasa deluje na principu tangencialne membranske filtracije. Prefiltrirano pivo se zbira v posebnih tankih in vrača nazaj v proizvodnjo, kvas pa se zgosti do 20 % suhe snovi in se suši na valjčnem sušilniku kvasa⁷.

Z nabavo naprave so zmanjšali izgube piva za 1 % od letno prodane količine. Zmanjšala se je obremenitev odpadnih vod, zaradi bolj zgoščenega kvasa tudi število obratovalnih ur sušilca kvasa in s tem poraba energije v obliki pare⁷.

2.5.5 Rekuperacija diatomejske zemlje

Diatomejsko zemljo, ki se uporablja kot filtrirni material pri filtriranju piva, se po uporabi zbira in odstrani iz filtra. Tako se prepreči obremenjevanje odpadne vode. Diatomejsko zemljo je možno po ustrezni obdelavi ponovno uporabiti za isti namen. Uporabljena filterna pogača se dehidrira vodi v poseben reaktor, kjer se jo suši s tokom vročega zraka do žarenja. Diatomejska zemlja je tako večkrat uporabna⁵.

Obstoječi proces filtriranja z diatomejsko zemljo je možno optimizirati tudi na druge načine: z izbiro in značilnostmi filter materiala, avtomatizacijo sistema filtriranja in doziranja filter materiala, s povečevanjem kapacitete filtriranja ter z varčevanjem vode za čiščenje in regeneracijo vode z kamikalijami in temperaturno obdelavo. Vsekakor pa je ponovna uporaba odpadne diatomejske zemlje omejena⁸ (cit. po Freeman in Reed, 1999).

V Pivovarni Laško d.d. uporabljeno (enkratna uporaba) diatomejsko zemljo odstranijo in jo odlagajo na odlagališču komunalnih odpadkov v skladu s predpisi⁷.

2.5.6 Uporaba drugačne tehnologije filtriranja piva

Ena izmed možnosti za zamenjavo filtracije z diatomejsko zemljo je uporaba prečno pretočne (cross-flow) membranske filtracije, ki je uporabna tudi v pivovarstvu. Pri membranski filtraciji pivo oziroma voda teče vzporedno z membrano, tekočina pa mora biti pod stalnim pritiskom. Na ta način ne prihaja do zamašitve filtra, s čimer se olajša čiščenje. Negativna lastnost te vrste filtracije je velika poraba energije^{5,21}.

V literaturi se omenjajo še možnosti filtracije, bistrenja in sterilizacije piva s pomočjo obnovljivih filter materialov. Filtrirni material, ki sta ga razvila Interbrew in UCL je sestavljen iz polimernih granul s specifičnimi lastnostmi (gostoto, velikostjo delcev, velikostjo por, premerom, obliko in površino). Ta material se skupaj z PVPP (polivinilpolipirolidon) uspešno uporablja za bistrenje in stabilizacijo piva⁸ (cit. po Rahier in sod., 2001)

Meura Company⁸ (cit po Bonnacchelli in sod.) je po drugi strani razvila filtrirni material sestavljen iz mešanice sintetičnih polimerov ali posebnih celuloznih vlaken in mikroznr prekritih s polimerom, ki izboljša površinske lastnosti. Ta mešanica kombinira mehanske lastnosti mikroznr (nestisljivost, nizka poroznost) z kvalitetami vlaken. Učinkovitost takega filtriranja naj bi bila podobna kot je tista pri uporabi diatomejske zemlje.

V Pivovarni Laško d.d. se poleg filtriranja piva preko diatomejske zemlje uporablja še stabilizacija piva, ki se izvaja na principu filtracije preko svečnega filtra. Kot stabilizacijsko sredstvo se uporablja PVPP, ki ima adsorpcijsko sposobnost za topne in netopne taninske snovi (antocianogene in polifenole iz piva). S tem postopkom se doseže boljša koloidna stabilnost piva. Uporablja se regenerativni PVPP, ki se po končani stabilizaciji regenerira z 1 – 1.5 % raztopino vroče lužine (NaOH). Filter se nato še sterilizira z 0.5 % kislino (H₃PO₄), PVPP pa se ponovno uporablja za dozacijo v postopku stabilizacije piva⁷.

2.5.7 Optimizacija čiščenja

Pri preprečevanju in zmanjševanju porabe vode v prehranski in s tem tudi pivovarski industriji je potrebna previdnost, saj je treba zagotavljati ustrezne varnostne in higienske standarde. To pomeni, da večji delež porabljene vode v sektorju predstavlja čiščenje opreme in instalacij. Cilj, ki se ga želi doseči je zmanjšanje porabe vode in kemikalij, brez da bi ogrozili higieno in varnost opreme in produkta.

BAT, ki so uporabne pri čiščenju opreme in naprav zajemajo⁵:

- odstranitev ostankov surovin takoj po koncu proizvodnega procesa, ko je možno, in pogosto čiščenje skladišč materialov
- uporaba lovilcev trdnih snovi nad odtoki, da se prepreči vnos materialov v odpadno vodo

- močenje tal pred mokrim čiščenjem opreme, da se zmehta trdna umazanija
- uporaba cevi za čiščenje z ročnimi sprožilci, kjer se uporablja ročno čiščenje
- optimizacija sistema ponovne uporabe tople odprto krožne hladilne vode, npr. za čiščenje
- izbira in uporaba čistilnih in dezinfekcijskih sredstev, ki predstavljajo minimalno škodo za okolje in zagotavljajo učinkovito higiensko zaščito
- CIP (Cleaning In Place) čiščenje zaprte opreme in zagotovitev pravilne uporabe vode (npr. z meritvami motnosti, prevodnosti, pH in z avtomatskim doziranjem kemikalij v pravih koncentracijah)
- enkratna uporaba čistilne raztopine pri čiščenju malih in redko uporabljenih naprav ali kjer postane čistilna raztopina zelo onesnažena
- uporaba samonevtralizacije v nevtralizacijskem tanku, kadar je na voljo pravilno razmerje kislih in bazičnih odpadnih vod od čiščenja.

CIP čiščenje

CIP sistemi so čistilni sistemi, ki so vdelani v opremo in jih je možno kontrolirati in nastavljati tako, da se porabljajo le resnično potrebne količine detergentov in vode ob primerni temperaturi (in včasih pritisku).

CIP sisteme je možno optimizirati tako, da se omogoči notranje recikliranje vode in kemikalij, in da se preišči nastavi operacijske programe, ki morajo upoštevati realne čistilne zahteve procesa, npr. velikost posod in vrsto ter stopnjo umazanosti. Programirano in avtomatizirano mora biti odmerjanje kemikalij, vode, temperature, tlaka ter časa čiščenja ter izpiranja. Optimizacija CIP sistema vključuje tudi uporabo učinkovitih pršilnih naprav in odstranjevanje produkta ter večjih trdnih delcev pred mokrim čiščenjem npr. odtekanjem in uporabo komprimiranega zraka.

Kemikalije, ki se ponavadi uporabljajo v CIP sistemih so bazične (na osnovi NaOH) in kisle (na osnovi NH_3) raztopine. Prve so namenjene odstranjevanju ostankov maščob in proteinov, druge pa odstranjevanju mineralnih plasti. V mnogih primerih kislino pranje ni potrebno, s čimer se zmanjša poraba vode in energije in se povečuje hitrost čiščenja. Izbira kemikalij za CIP čiščenje mora biti naravnana k čim bolj okolju prijaznim izdelkom.

Pri CIP čiščenju se je potrebno izogibati paralelnemu ali serijskemu pranju tankov in paralelnemu pranju cevne sistema. Oboje povzroča mešanje predizpiralne in končne izpiralne vode s čistilnimi raztopinami, to pa omejuje možnosti njihove ponovne uporabe.

Priporoča se uporabo detektorjev motnosti in prevodnosti, da se z njihovo pomočjo optimizira obnovitev produkta/materiala iz vode in ponovno uporabo končne izpiralne vode za predizpiranje.

CIP sistemi so z zgoraj opisano optimizacijo veliko bolj učinkoviti kot ročno čiščenje^{5,20,22}.

Postopki čiščenja celotne opreme proizvodnje v Pivovarni Laško d.d. temeljijo na CIP sistemu - zaprtih krogotokov in večkratne uporabe pralnih sredstev, ki je popolnoma avtomatiziran. Posledica te vrste čiščenja so manjše emisije in delna rekuperacija energije.

Za prihranek porabe sveže vode, lužine za čiščenje steklenic in zmanjševanje emisije odpadnih vod uporabljajo v pivovarni tehniko odčrpavanja vroče lužine iz pralnega stroja v sedimentacijske rezervoarje. V sedimentacijskih posodah se iz čistilne raztopine sedimentirajo trdni delci umazanije in s tem postane lužina manj obremenjena nečistoč, ima večji učinek čiščenja pri nižjih koncentracijah in v pralnem stroju se lahko uporablja bistveno dlje preden je potrebna kompletna menjava lužine. Postopek sedimentacije lužine se ponavlja izvaja ob koncu tedna⁷.

Pri izbiri čistilnih sredstev težijo k uporabi okolju prijaznih produktov. Za čiščenje uporabljajo konfekcionirana pralna sredstva (natrijev hidroksid kot alkalno sredstvo, fosforna kislina za kislno pranje), za dezinfekcijo sredstva na bazi lahko razgradljive peroksiocetne kisline, namesto sredstev na bazi klora, ostala sredstva ki jih uporabljajo v proizvodnji za čiščenje vsebujejo več kot 90 % tenzidov, ki se biološko razgradijo in če že vsebujejo fosfate se ti mineralizirajo. Urejeno imajo avtomatsko doziranje in merjenje koncentracij čistilnih raztopin z merilniki prevodnosti⁷.

Vročo vodo, ki jo dobijo pri hlajenju pивine, uporabijo za čiščenje. Pred pranjem opreme jo popolnoma izpraznijo proizvoda in trdnih ostankov s pomočjo nadtlaka CO₂, ali z izpodrivanjem produkta z vodo. Nameščene imajo merilnike motnosti, ki jim omogočajo popolnoma avtomatsko ločevanje in zbiranje proizvoda ter merilnike prevodnosti, ki jim omogočajo merjenje in regulacijo mešanih faz. CIP programe optimizirajo na umazanost in dimenzijo čiščene opreme. V fermentorjih imajo nameščene rotirajoče pralne glave z visokim učinkom čiščenja, v varilnih posodah pa varčne čistilne šobe. Optimizirana je periodika potrebnih čiščenj ter časi čiščenja in izpiranja⁷.

Večstopenjski čistilni sistem za steklenice

V polnilnici je največji porabnik sveže vode pralni stroj za čiščenje steklenic. Porabo vode za čiščenje steklenic lahko zmanjšamo z uporabo večstopenjskega kombiniranega procesa, kjer se steklenice očistijo v določenem času s pomočjo kombiniranega učinka kemikalij, temperature in mehanskih učinkov. Poleg manjše porabe vode ta sistem odlikuje manjša količina nastale odpadne vode, manjša obremenitev odpadne vode zaradi manjše uporabe kemikalij in manjša poraba energije⁵.

Večstopenjski čistilni sistem za steklenice uporabljajo tudi v pivovarni Laško d.d.⁷.

Optimizacija vodne porabe pri pranju steklenic

Pri pranju steklenic se lahko vodna poraba optimizira tudi tako, da se namestijo avtomatski ventili, ki prekinejo dotok vode za čiščenje, ko se ustavi tekoči trak s

steklenicami. Poleg tega se uporablja sveža voda samo v zadnjih dveh vrstah pralnih šob. Končna izpiralna voda se lahko ponovno uporabi za predpranje ali v drugih fazah čiščenja steklenic⁵.

Kjer se pri polnilnih postopkih uporabljajo obročne vakuumske črpalke se lahko kontaminacija vode iz črpalke zmanjša na minimum, tako da se jo ponovno uporabi⁵.

Porabo vode na tak način optimizirajo tudi v Pivovarni Laško⁷.

Ponovna uporaba vode pri pasterizaciji steklenic

Porabo vode lahko zmanjšamo tudi tako, da odvečno vodo od pasteriziranja zberemo v posebnem tanku, jo nato vodimo v hladilni stolp in po obdelavi s korozijskimi inhibitorji in biocidi nazaj v pasterizator. S tem se zmanjša poraba vode in kemikalij ter količina nastale odpadne vode. Negativna lastnost te tehnike je možnost razvoja legionarske bolezni in nastanek korozije ali vodnega kamna⁵.

Tunelski pasterizatorji, ki se uporabljajo v Pivovarni Laško d.d., imajo zaprt sistem pasterizacijskih in hladilnih vod, tako da se hladilne vode na hladilcih ohladijo in krožno porabljajo ponovno za hlajenje in ne odteka v kanalizacijo. Tunelski pasterizator za steklenice je ločen od pasterizatorjev za pločevinke, s čimer se ohranja večja čistost pasterizacijskih vod v pasterizatorjih pločevink, ki so z vidika onesnaženja s pivom manj problematični kot pasterizator steklenic⁵.

Zadnja izpiralna voda od čiščenja v Pivovarni Laško d.d.⁷ se uporablja za pred izpiranje opreme pri čiščenju in to ne samo v procesu pranja steklenic, temveč v celotnem sistemu čiščenja.

Končno izpiranje s svežo vodo se izvaja z namenom, da se odstranijo zadnji ostanki čistilnih sredstev iz opreme. Voda po izpiranju se imenuje izpiralna voda in se uporablja v fazi pred izpiranja na začetku čiščenja proizvodne opreme, namesto da bi se odvajala v kanalizacijo. V vseh fazah čiščenja se uporablja meritev prevodnosti, na osnovi katere se avtomatsko določajo izpodrivi sredstev in vode ter delitev mešanih faz⁷.

2.5.8 Preprečevanje nezgodnih izpustov nevarnih snovi v vode

V Pivovarni Laško d.d. ne uporabljajo nobene nevarne snovi iz Tabele 1 Priloge 1 Uredbe o ukrepih za zmanjšanje tveganja za okolje zaradi večjih nesreč z nevarnimi kemikalijami (UL RS 88/05), ali v količinah glede na stopnjo nevarnosti nevarne snovi iz Tabele 2 Priloge 1 te iste uredbe. Zaradi tega Pivovarna Laško d.d. predstavlja vir tveganja, ki je za okolje nepomemben.

Nevarne snovi, ki jih uporabljajo so amoniak (uporaba pri hlajenju), kurilno olje in nevarne snovi v čistilnih ter mazalnih sredstvih. Razlitja oziroma puščanja teh snovi so tudi viri tveganja za okoljske nesreče, ki lahko onesnažijo vode.

Ukrepi in tehnike za zmanjševanje tveganja okoljskih nesreč⁷:

- količine medijev v posodah so evidentirane

- skladišče CIP čistilnih sredstev je opremljeno z lovilnimi bazeni brez iztoka v kanalizacijo, kjer se zadrži nenadzorovan izpust medija
- sedimentacijska rezervoarja sta opremljena z lovilnim bazenom brez izpusta v katerem merilnik zazna in alarmira nezgoden izpust
- pred ventili, napeljavo in črpalkami v skladišču kemikalij za čiščenje je nameščen plastični ščit, ki ob morebitnem puščanju deloma zaščiti prisotne delavce
- skladišča in embalaža nevarnih kemikalij so opremljeni z oznakami in opisi kemikalij, ki jih vsebujejo, ter z navodili za ravnanje ob nezaščitenem stiku z njimi
- ob fermentorjih so nameščeni senzorji koncentracije amoniaka, ki alarmirajo možen nezgodni izpust. Z njimi so povezane stopenjske zapore ventilov, črpalk in kompresorjev, ki se zapirajo in ugašajo že pri najmanjši koncentracije izpuščenega amoniaka
- nameščene so tudi lopute, ki zaustavijo pretok plina že ob najmanjšem povečanju koncentracije izpuščenega plina
- pri posodi za skladiščenje lahkega kurilnega olja je nameščena lovilna skleda, ki prepreči iztok olja v primeru nenadzorovanega izpusta
- na pretakališču kurilnega olja, v skladiščih in pretakališčih kemikalij ter v mehaničnih delavnicah so nameščeni ekološki kontejnerji, ki vsebujejo sredstva za vpijanje nevarnih razlitij in preprečujejo razširjanje nevarnih snovi ter skrajšujejo čas čiščenja skladiščnih površin
- če kljub drugim ukrepom pride do razlitja nevarnih snovi, te iztečejo v kanal in na čistilno napravo, kjer pride do egalizacije v mešalno-izravnalnem bazenu se voda z onesnaževalom anaerobno in aerobno prečisti pred izpustom v Savinjo
- urejeno imajo dokumentacijo, ki predpisuje ukrepe za preprečevanje nesreč z nevarnimi snovmi in navodila za ravnanje, če do njih pride (Varnostni listi, dokument Nevarne snovi, NH₃-načrt).

2.5.9 Drugi postopki in tehnike za zmanjšanje porabe in onesnaževanja vode v pivovarni

V Pivovarni Laško d.d. k zmanjševanju porabe in onesnaževanja vode prispevajo še s skrajševanjem časa kuhanja, ki poleg prihranka vode omogoči tudi velik prihranek energije (pare)⁷.

Z merjenjem volumna v tankih in posodah preprečujejo prelitje proizvoda v kanalizacijo. Tudi pri polnjenju piva so nameščeni merilniki nivoja piva v steklenicah in pločevinkah, ki avtomatsko ustavijo točenje piva, ko ta doseže zahtevan nivo⁷.

Hlajenje fermentorjev poteka preko hladilnih plaščev, kar olajša čiščenje in zmanjša porabo čistilnih sredstev in vode.

2.6 Obdelava odpadne vode

Obdelava odpadne vode spada v t.i. aditivno varstvo okolja, ki zajema odstranjevanje emisij šele po njihovem nastanku, in to z naknadno prilagojeno tehniko. Gre za tehnologije, s katerimi se parcialno oziroma sektorsko rešujejo okoljski problemi na koncu procesne verige (End of pipe technology).

Namen obdelave odpadne vode je očistiti odpadne vode v čim večji meri, tako da jih lahko odvajamo v okolje, ne da bi pri tem povzročili škodo. Da bi to zagotovili, referenčni dokumenti določajo BAT tudi na področju obdelave odpadnih vod.

Tipične vrednosti parametrov pivovarniške odpadne vode po obdelavi z BAT so tako⁵:

BPK₅ < 25 mg/l

KPK < 125 mg/l

TSS-skupne suspendirane snovi < 50 mg/l

pH 6-9

olja in maščobe < 10 mg/l

celotni dušik < 10 mg/l

celotni fosfor - 0,4-5 mg/l

2.6.1. Primarna obdelava

Med postopki primarne obdelave je za pivovarniško odpadno vodo najbolj pomembna nevtralizacija. Kapaciteta nevtralizacijske naprave je odvisna od delovanja pivovarne, še posebej od oblike in delovanja iztoka iz lužnatega pranja iz čistilcev steklenic in iz CIP tankov. Za nevtralizacijo lužnatih vod iz CIP sistema se lahko uporabljajo izgoreli plini iz kotlovnice ali odvečni CO₂ iz fermentacije⁵.

Nevtralizacija odpadnih industrijskih vod se v Pivovarni Laško d.d.⁷ izvaja v centralnem nevtralizacijskem bazenu z uporabo plinastega CO₂ zbranega pri vretju piva. V nevtralizacijskem bazenu se zbirajo odpadni sediment od lužine za čiščenje steklenic in čistilna sredstva pri menjavi sredstev v tankih za CIP čiščenje. Pri zbiranju odpadnih čistilnih sredstev prihaja vedno do prebitka bazičnih sredstev, tako da je uporaba CO₂, kot kislega sredstva, primeren postopek za nevtralizacijo.

V postopku nevtralizacije se celotna količina zbranih sredstev krožno prečrpava, med tem pa se v pretok dozira plinasti CO₂, ki se raztaplja v obliki ogljikove kisline in nevtralizira bazične sestavine do nevtralnega pH. V primeru mešanja bazičnih in kislih čistilnih sredstev prihaja že predhodno do delne nevtralizacije v bazenu⁷.

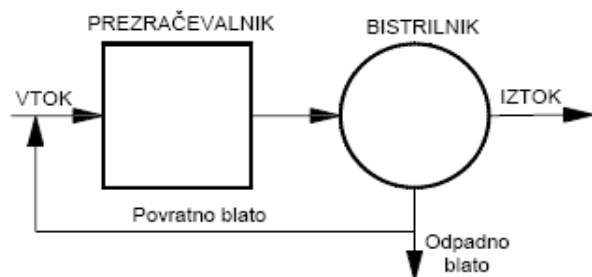
V obratih proizvodnje piva je na iztoku CIP čiščenja nameščen še dodaten nevtralizacijski rezervoar, ki omogoča nevtralizacijo in izenačevanje temperature mešanih faz med CIP čiščenjem proizvodne opreme⁷.

2.6.2 Aerobno biološko čiščenje

Aerobno biološko čiščenje spada v sekundarno obdelavo odpadne vode. Najbolj običajna aerobna metoda²³ je obdelava odpadne vode z aktivnim blatom (konvencionalni proces).

Gre za metodo čiščenja odpadne vode s suspendirano biomaso pri aerobnih pogojih. Uporablja metabolične reakcije mikroorganizmov za izdelavo zelo kakovostnega iztoka s pretvorbo in odstranjevanjem snovi, ki porabljajo (potrebujejo) kisik. Postopek z aktivnim blatom je najbolj razširjen proces za odstranjevanje raztopljenih snovi, drobnih neraztopljenih snovi in koloidnih organskih polutantov iz odpadne vode.

Čiščenje odpadne vode z aktivnim blatom poteka tako (*Slika 3*), da odpadna voda priteka v prezračevalnik (prezračevalni bazen), kjer so predhodno razviti kosmi, ki pridejo v stik z organsko snovjo v odpadni vodi. V prezračevalniku je potrebno zagotoviti vir zraka, ki zagotavlja oskrbo s kisikom in mešanje. Organska snov, ogljik kot vir energije za rast celic, se pretvarja v celično maso, vodo in oksidirane produkte (predvsem v CO₂)²⁴.



Slika 3: Značilni postopek čiščenja z aktivnim blatom ^{24(str.82)}

Vsebinsko prezračevalnika imenujemo suspenzija aktivnega blata. Biološka masa, ki se nanaša na koncentracijo aktivnega blata (X) ali na koncentracijo organskih snovi (X_v), večinoma vsebuje mikroorganizme, inertne suspendirane snovi in nerazgradljive suspendirane snovi. V aktivnem blatu najdemo ponavadi bakterije, glive (fungi), praživali (protozoa), kotačnike (rotatoriji) in glistice (nematode). Vsi naštetni organizmi ne obstajajo v vseh sistemih. Najpomembnejši organizmi v aktivnem blatu so bakterije, saj porabljajo največji delež organskih snovi v vodi. V aktivnem blatu prevladuje združba mikroorganizmov aerobnih bakterij, ki za preskrbo z ogljikom in energijo (heterotrofne bakterije) potrebujejo organske snovi. Nitrifikacijske bakterije, ki so sposobne za svojo celično rast porabljati neorganske spojine (avtotrofne bakterije), so prisotne v različnih količinah, odvisno od načina vodenja čistilne naprave ter koncentracije dušika in ogljika. Pri reakcijah čiščenja (presnove) sodelujejo vsi mikroorganizmi v aktivnem blatu. Presnova poteka po dveh ločenih poteh, in sicer kot

tvorba novih celic (sinteza) in kot lastno dihanje mikroorganizmov (respiracija). Obe vrsti reakcij, sinteza in dihanje, potekata vzporedno. Pri reakcijah sinteze se proizvajajo vmesni produkti in končni produkti (CO_2 , H_2O), sprošča pa se tudi del energije²⁴.

Po reakciji v prezračevalniku odteka voda gravitacijsko iz prezračevalnika v bistrilnik ali naknadni (sekundarni) usedalnik, kjer se suspendirane snovi ločijo od obdelane (čiščene) vode. Koncentrirana suspenzija aktivnega blata se vrača nazaj v prezračevalnik, saj vsebuje koncentrirano populacijo mikroorganizmov, ki čistijo odpadno vodo. Ker se mikroorganizmi v procesu neprestano proizvajajo, je treba poskrbeti, da se višek aktivnega blata redno odstranjuje²⁵. Čiščena voda nad usedenim blatom odteka preko prepreke v vodotok²³.

Večino sistemov z aktivnim blatom se uporablja za razgradnjo ogljikovih spojin (BPK). Sistem je možno projektirati in uporabiti tudi za proces oksidacije amonijevih spojin (nitrifikacija) in redukcijo nitrata v elementarni dušik (denitrifikacija)²⁴.

Hidravlični zadrževalni čas je odvisen od obremenjenosti odpadne vode (sestava, razpoložljivost in biorazgradljivost organskih snovi) in potrebno stopnjo čiščenja odpadne vode, ponavadi pa znaša od nekaj ur do 10 dni²³.

Poleg konvencionalnega postopka čiščenja z aktivnim blatom, se uporabljajo tudi šaržni biološki reaktorji (SBR). Procesi, ki potekajo v SBR so identični konvencionalnemu procesu z aktivnim blatom. Pomembna razlika je v tem, da se prezračevanje in usedanje v SBR reaktorju izvajata v istem reaktorju, pri konvencionalnem sistemu pa ločeno²⁴.

Poleg sistemov z aktivnim blatom, kjer je biomasa razpršena v prezračevalniku, poznamo vrsto sistemov, kjer je biomasa priraščena na nosilce biomase. Taki sistemi so precejalniki, rotirajoči biološki kontaktorji in različni biofiltri. Reaktorji s pritrjeno biomaso opravljajo isto nalogo kot prezračevalniki z aktivnim blatom. Vodo spravijo v kontakt z mikroorganizmi, z uporabo različnih podlag, ki so nosilci biomase. Mikroorganizmi so priraščeni na trdo podlago, npr. kamenje, plastiko ali keramiko²⁴.

2.6.3 Anaerobno biološko čiščenje

Anaerobno biološko čiščenje spada tako kot aerobno, v sekundarno stopnjo obdelave odpadne vode. Uporablja se v industrijah, kjer je značilna višja obremenjenost odpadnih vod (KPK nad 1500 – 2000 mg/l, v prehranskem sektorju pa za vode z obremenitvijo med 3000 – 40000 mg/l KPK⁵).

Gre za tehniko čiščenja s pomočjo mikroorganizmov v odsotnosti kisika. Pri tem kot stranski produkt nastaja CH_4 , ki se lahko uporablja za ogrevanje reaktorjev. Pri anaerobni razgradnji namreč sodelujejo mikroorganizmi, ki zahtevajo visoke temperature (mezofilni med 30-35°C ali termofilni med 45-50°C). Potreba po ogrevanju je odvisna od vhodne odpadne vode¹⁹.

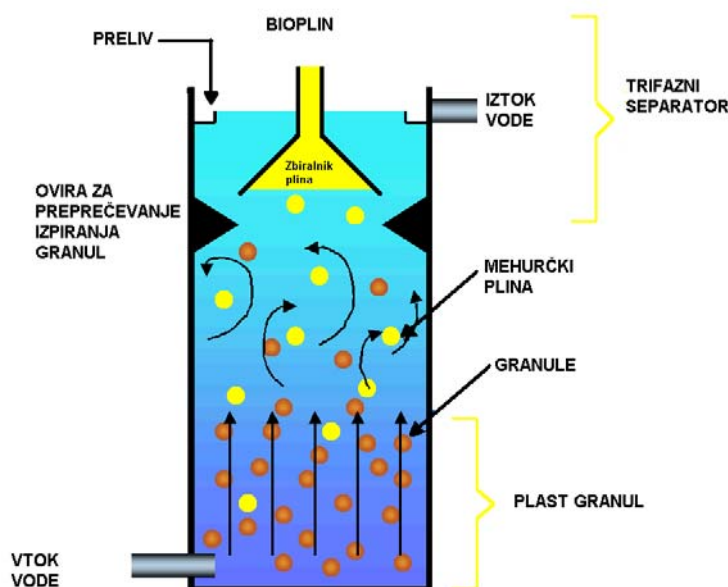
Prednosti anaerobne obdelave pred aerobno so v tem, da je možno z njimi čistiti bolj obremenjene odpadne vode, in da se velika večina organskega ogljika v odpadni vodi spremeni v metan namesto, da bi se vgradila v biomaso. Posledica tega je manjše nastajanje odpadnega blata in uporaben stranski produkt¹⁹. Prednost anaerobne

obdelave je tudi, da je potrebno dodajati manj ali nič hranil v odpadno vodo pred obdelavo⁵.

Negativne lastnosti anaerobne obdelave so, da je tehnika pri velikih nihanjih volumna in obremenitve manj uporabna in da se z njo ne čisti odpadne vode v taki meri, da bi se jo lahko odvajalo v vodotok¹⁹.

Najbolj uporabljane anaerobne tehnike so UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) in EGSB (Expanded Granular Sludge Bed) reaktorji.⁵

UASB reaktorji (*Slika 4*) so najbolj uporabljan sistem za čiščenje odpadnih vod iz sektorja prehranske industrije. Gre za reaktorje s plastjo granul z bakterijami, ki spadajo med anaerobne reaktorje s suspendirano biomaso. Pogoji v reaktorju povzročijo nastanek velikih, gostih, usedljivih delcev ali granul, ki dovoljujejo izredno visoke koncentracije suspendiranih trdnih snovi (20-30 g/l VSS ali hlapnih suspendiranih snovi). Odpadna voda vstopa v reaktor na dnu skozi distribucijski sistem, ki je zasnovan tako, da se tok enakomerno porazdeli po preseku. V spodnjem delu reaktorja nastane gosta plast granul, kjer poteka intenzivno čiščenje odpadne vode, pri čemer bakterije pretvorijo biološko razgradljiv KPK v metan. V nekaterih primerih nastane nad granulami še nekoliko manj gost del, ki ga tvorijo kosmi blata. Vertikalno dvigajoči se tok gre iz pasu granul in kosmov v ločevalnik plina, tekočine in trdne snovi, ki prepreči izpiranje granul in omogoči izločitev bioplina. Delčki biomase nato padajo nazaj v plast granul, s čimer je zagotovljeno tudi mešanje, ki preprečuje neželjeno kanaliziranje odplak²³.



Slika 4: Poenostavljena shema UASB reaktorja²⁵

Granule sestavljajo skupki anaerobnih bakterij in arhej, ki živijo samo v okolju, kjer ni kisika. Mikrobiološke združbe, ki sodelujejo v anaerobnih procesih spadajo med

prokarionte (bakterije in arheje) in evkarionte (protozoji, glive). Slednji so za delovanje naprave manj pomembni²³.

Stopnje anaerobne razgradnje organskih snovi so naslednje²³:

- hidroliza
- zakisanje
- acetogeneza
- metanogeneza.

V fazi hidrolize se dolge organske molekule (proteini in polisaharidi) s pomočjo eksoencimov, ki jih izločajo bakterije, hidrolizirajo do monomerov (glukoza, heksoza, pentoza, aminokislina in alkoholi) in postanejo topne.

V drugi fazi t.i. kislinske bakterije iz teh monomerov tvorijo očetno kislino in hlapne maščobne kisline (propionska kislina, butanojska kislina).

V fazi acetogeneze se aminokislina in sladkorji razgradijo v fermentativnih reakcijah do intermediatov kot so propionska in butanojska kislina in direktno do metanskih prekursorjev očetne kisline in H_2 (manjši del). V fazo acetogeneze pa spadajo tudi reakcije anaerobne oksidacije dolgoveržnih in hlapnih (intermediati) maščobnih kislin do očetne kisline, pri čemer nastaja večina H_2 . Do nastajanja očetne kisline v tej fazi pride samo, če je parcialni tlak H_2 nižji kot $10^{-3} - 10^{-4}$ bar. Zato moramo H_2 , ki nastaja takoj odstraniti. Če se to ne zgodi, se parcialni tlak vodika ne more znižati in zavira acetogenezo. To pomeni, da višje organske kisline ne morejo reagirati (obogatitev propionske kisline) in ponovno izstopijo iz sistema kot KPK^{23, 26}.

Najbolj pomembne hidrolizne in fermentativne reakcije se izvajajo s pomočjo striktnih anaerobov kot so *Bacteroides*, *Clostridia* in *Bifidobacteria*²³.

Najpomembnejša faza anaerobne razgradnje je metanogeneza. To fazo opravljajo metanogene arheje, ki so končni člen v anaerobni prehranjevalni verigi. Odvečni vodik, ki ga proizvedejo bakterije v prejšnjih fazah anaerobne razgradnje izkoristijo metanogene bakterije, ki v metanogezo 1 (H_2 oksidirajoča metanogeneza) H_2 spremenijo v metan. Obogatitev propionske kisline lahko torej preprečimo, če so metanogene in acetogene bakterije med seboj v tesnem sožitju. Takrat lahko poteče medvrstni hidrogeni transfer in nastaja metan²⁶.

Najpomembnejšo fazo v anaerobni razgradnji, metanogezo 2 (acetoklastična metanogeneza), to je spreminjanje očetne kisline v biološki plin, lahko izvedejo le nekatere metanogene bakterije. Ta reakcija je osnova za približno 70% biološkega plina, ki se pridobi v anaerobnih procesih^{23, 26}

Bakterije za rast potrebujejo dodatne hranljive snovi. Za optimalno delovanje reaktorja mora imeti odpadna voda razmerje KPK : N : P = 350 : 5 : 1 za neokisano odpadno vodo in KPK : N : P = 800 : 5 : 1 za okisano odpadno vodo. Izkušnje z odpadnimi vodami v pivovarnah so pokazale, da koncentracija dušika v večini primerov zadošča in ga ni treba dodajati. Poleg makro hranil je treba metanogenim bakterijam dodajati še železo, kobalt, nikelj, žveplo, molbiden, baker, cink in selen²⁶.

Pomanjkljivost UASB reaktorjev je v tem, da so občutljivi na maščobe, olja in masti. Če odpadna voda vsebuje več kot 50 mg/l maščob, lahko pride do poslabšanja delovanja reaktorja. Prednost UASB reaktorjev pa je tvorba granul, kar omogoča poleg hitre reaktivacije sistema tudi po večmesečni prekinitvi sistema tudi prodajo odvečnega blata kot npr. Inokulacijski material za nove reaktorje.⁵

EGSB reaktorji delujejo po istem principu kot UASB reaktorji, razlika je le v debelini sloja granul in višini dviga vode, ki sta pri EGSB reaktorjih večji.

2.6.4 Terciarna obdelava

Če se zahteva čiščenje vode tako, da se doseže vrednosti BPK manj kot 15 mg/l in suspendirane snovi manj kot 20-30 mg/l, je potrebna uporaba terciarne obdelave odpadne vode⁵. Tu gre predvsem za biokemijsko odstranjevanje dušikovih (nitrifikacija-denitrifikacija) in fosforjevih spojin.

3 EKSPERIMENTALNI DEL

V predhodnih poglavjih smo ugotovili, da končno čiščenje še zdaleč ni edina metoda za preprečevanje onesnaževanja vode, je pa zagotovo pomembna in zelo učinkovita. V Pivovarni Laško d.d. samo z uporabo integriranih metod za preprečevanje onesnaževanja niso mogli zagotoviti okoljsko sprejemljivih izpustov odpadnih vod, zato so se odločili za izgradnjo anaerobne čistilne naprave in za priključitev tako predčiščenih odpadnih vod še na aerobno biološko čiščenje v Komunalni čistilni napravi Laško. Anaerobna čistilna naprava Pivovarne Laško d.d. za delno čiščenje pivovarniških odpadnih vod tako predstavlja dopolnitev konvencionalnemu aerobnemu čiščenju, ki se odvija v Komunalni čistilni napravi Laško. Proces čiščenja pivovarniške odpadne vode je prikazan na sliki (*Slika 5*). Anaerobna čistilna naprava je namenjena odstranjevanju razgradljivih organskih snovi, aerobna naprava pa poleg odstranjevanja preostanka KPK in BPK, odpadno vodo čisti še dušikovih in fosforjevih spojin. Ker se z aktivnim blatom očisti le okrog 20% fosforjevih spojin⁵ je v okviru komunalne čistilne naprave predvideno še kemijsko odstranjevanje (obarjanje s FeCl_3), ki pa trenutno ni v uporabi.

Anaerobna čistilna naprava je v lasti pivovarne in jo ta upravlja do septembra 2006, ko upravljanje po pogodbi prevzame WTE d.o.o.. Komunalna čistilna naprava Laško pa je v lasti in upravljanju podjetja WTE d.o.o.. V aerobni napravi se poleg pivovarniških odpadnih vod čistijo tudi komunalne vode mesta Laško in okolice, pivovarna in Občina Laško pa za čiščenje svojih odpadnih vod plačujeta ustrezen prispevek upravljalcu. Obe napravi sta postavljeni na isti lokaciji, ob odlagališču odpadkov v Strenskem. Zmogljivost komunalne čistilne naprave znaša 38000 populacijski enot⁷.

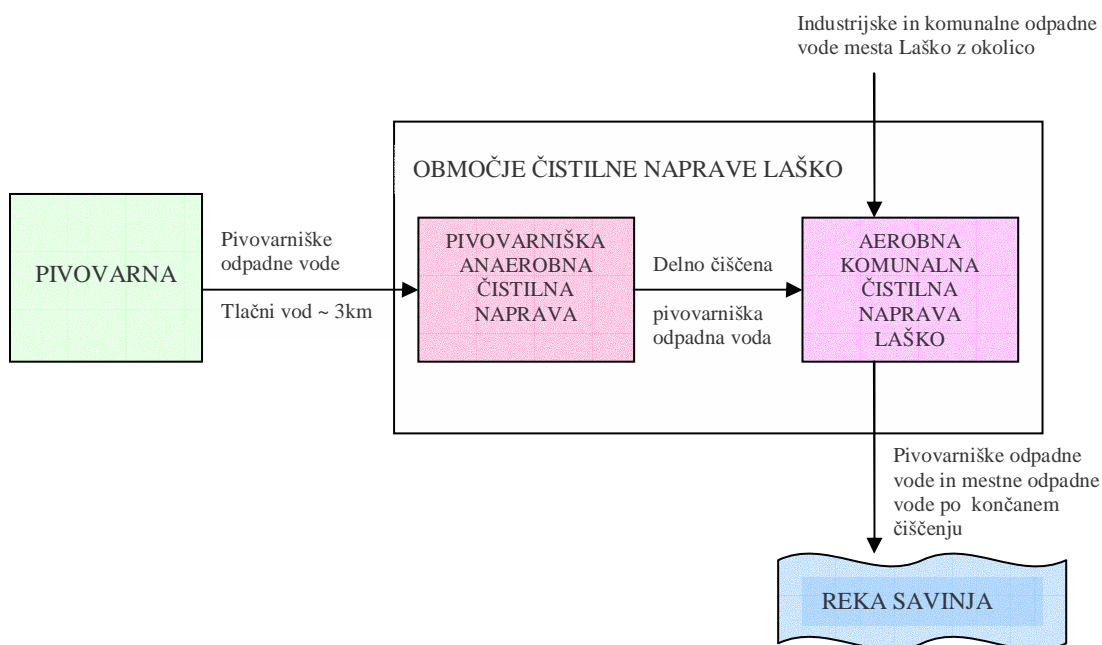
Pivovarniška anaerobna čistilna naprava je bila zgrajena v letu 2005 in je trenutno v fazi poskusnega obratovanja. V dogovoru s pivovarno smo se odločili, da pomemben del diplomskega dela namenimo spremljanju delovanja te naprave, s čimer smo tudi zaokrožili pregled ravnanja z vodo v pivovarni.

S pomočjo laboratorijskih analiz vzorcev iz več mest na napravi smo spremljali delovanje čistilne naprave v časovnem obdobju treh mesecev, tako da bi na podlagi

dobljenih rezultatov lahko prikazali dogajanje v čim več različnih okoliščinah (nihanja onesnaženosti zaradi zaustavitve proizvodnje, čiščenja in drugih nepredvidenih dogodkov v pivovarni).

Spremljali smo takšne parametre odpadne vode, kot je za take vrste čiščenje odpadnih vod priporočeno v literaturi. S pomočjo rezultatov o koncentracijah spremljanih parametrov smo ugotavljali in analizirali učinkovitost naprave in spremembe v ravnovesju sistema čistilne naprave.

Za popolno sliko o iztoku pivovarniških odpadnih vod v okolje smo si pomagali tudi s podatki, pridobljenimi na Komunalni čistilni napravi Laško, ki dokončno čisti pivovarniške odpadne vode pred iztokom v vodotok. Na tak način smo dobili končno sliko o tem v kolikšni meri pivovarna onesnažuje vode in kakšna je učinkovitost njenih ukrepov za zmanjšanje emisij.



Slika 5: Shema procesa čiščenja pivovarniških odpadnih vod

3.1 Opis pivovarniške anaerobne čistilne naprave

Opis pivovarniške čistilne naprave je povzet po dokumentu Postrojenje za predhodno obdelavo pivovarniških odpadnih vod²⁶.

Odpadna voda iz pivovarne se vodi do čistilne naprave po cca 3 km dolgem tlačnem vodu. Na vtoku v čistilno napravo gre najprej skozi filtrirno napravo (primarno čiščenje). Sestavljata jo bobnasto sito, s katerim se odstranjujejo delci večji od 0,25 mm, in rezervoar za čisto vodo, v katerem se zbira odpadna voda očiščena trdnih snovi. Odpadna voda, ki se filtrira, kroži skozi bobnasto sito. Transportni polž filtrirane ostanke transportira v kontejner. Odpadna voda se po obdelavi v filtrirni napravi, s pomočjo črpalk vodi v mešalno-izravnalni rezervoar.

Mešalno izravnalni rezervoar služi za izravnavo nihanja količine in sestave odpadne vode po postopku filtracije in shranjevanju odpadne vode v času, ko ni proizvodnje. Za homogeniziranje odpadne vode so v mešalno izravnalnem rezervoarju instalirani trije potopni propellerski mešalniki z elektromotornim pogonom. Mešalno izravnalni rezervoar je zaprt in priključen na sistem odzračevanja čistilne naprave. Odpadna voda se kontinuirano prečrpava iz mešalno izravnalnega rezervoarja v rezervoar za kondicioniranje s pomočjo dveh polnilnih črpalk, pri čemer se zagotavlja enakomeren dotok k anaerobnemu čiščenju vode.

V rezervoarju za kondicioniranje se ustvarjajo optimalni pogoji za anaerobne bakterije. V ta namen se dozirajo potrebne kemikalije za izenačevanje pH vrednosti in hranljive snovi. V ta rezervoar občasno dodajajo tudi sredstvo za obarjanje fosfatov (FeCl_3) v manjših količinah. Mešanje je zagotovljeno s potopnim propellerskim mešalom. Dotok odpadne vode do rezervoarja za kondicioniranje je zagotovljen skozi protitočni toplotni izmenjevalnik, v katerem se toplota odpadne vode, ki se nahaja na iztoku UASB reaktorja prenese na relativno hladnejši dotok.

Srcce čistilne naprave predstavlja BIOBED®UASB – reaktor (*Slika 4*), v katerem dejansko poteka čiščenje. Pri postopku UASB se anaerobno blato koncentrira v obliki granul. Granule so aglomeracije anaerobnih mikroorganizmov na organskem jedru premera 1 do 5 mm v obliki kroglic. Imajo zelo dobro sposobnost usedanja in se s pomočjo integriranega izločevalnega sistema zadržujejo v reakcijski posodi. S postopkom UASB je mogoče doseči prostorske obremenitve do 15 kg KPK/($\text{m}_3 \cdot \text{d}$). Pri sistemu BIOBED®UASB gre za nadaljno razvojno stopnjo na osnovi originalnega patenta UASB. Z izboljšanjem trifaznega ločevalnika je mogoče dosežati prostorske obremenitve KPK od 15-25, ob zelo ugodnih pogojih tudi nad 30 kg KPK/($\text{m}_3 \cdot \text{d}$).

Nastali bioplin uporabljajo na čistilni napravi za dogrevanje dovodne odpadne vode, v načrtu pa je vračanje in mešanje z zemeljskim plinom, za potrebe kotlarne v pivovarni, kar predstavlja dodaten prihranek pri energiji.

Reaktor se polni se s kontinuiranim volumskim pretokom, ki je bistveno večji od dejanske količine odvoda. Razlika med količino odvedene in polnilne odpadne vode, se odvaja iz odtoka reaktorja v rezervoar za kondicioniranje. S pretvorbo v odplakah vsebovanih snovi, dobijo v reaktorju čiščene odpadne vode visoko blažilno zmogljivost, ki jo je mogoče preko recirkulacijskega toka izkoristiti v posodi za kondicioniranje za dvig pH. S tem se bistveno zmanjša potrebna količina nevtralizacijskih sredstev.

Za obdelavo in shranjevanje bioplina služi plinska proga, ki jo sestavljajo: ločevalnik kondenzata, hranilnik bioplina, fini filter, sušilnik plina, kompresor za bioplin in bakla za sežiganje plina.

V tehnološki kotlovnici najdemo naprave za doziranje kemikalij: dozirna postaja za NaOH, dozirna postaja za HCl, dozirna postaja za mikroelemente.

Maksimalna količina odpadne vode, ki jo naprava lahko sprejme v enem dnevu je 3200 m^3 , v eni uri pa 150 m^3 .

3.2 Opis komunalne čistilne naprave Laško

Za ugotavljanje celotnega učinka čiščenja pivovarniških odpadnih vod je potrebno razumeti tudi kako se odvija čiščenje na Komunalni čistilni napravi v fazi aerobnega čiščenja. Opis komunalne čistilne naprave je povzet po Poslovniku za obratovanje in vzdrževanje Čistilne naprave Laško²⁷.

V komunalno čistilno napravo stekajo komunalne odpadne vode iz Laškega in Rimskih Toplic ter predhodno anaerobno obdelane pivovarniške odpadne vode. Skupna kapaciteta naprave je cca 38.000 PE, od tega je predvideno za pivovarniške odpadne vode cca 28.010 PE in za komunalne odpadne vode iz Laškega in Rimskih Toplic cca 9990 PP. Komunalna čistilna naprava sprejema in obdeluje tudi fekalije iz pripeljanih cistern.

Prvo stopnjo komunalnega čiščenja odpadnih vod predstavlja mehansko čiščenje v kompaktnem agregatu, ki je sestavljen iz naprave z grabljami in prezračevalnega lovilca peska in lovilca maščob. Iz odpadne vode se tako izločijo grobi sestavni deli, pesek in drug zrnat material.

Za mehanskim čiščenjem se komunalnim odpadnim vodam pridruži anaerobno obdelana pivovarniška odpadna voda, ki se v nadaljevanju skupaj obdelujejo v biološki stopnji čistilne naprave Laško.

Pred vtokom odpadnih vod v biološko čiščenje odpadne vode pritečejo v razdelilni objekt, ki predstavlja vozlišče med dvema kombiniranima rezervoarjema, v katerih poteka biološko čiščenje. V razdelilnem objektu se odpadni vodi pridruži povratni tok aktivnega blata, odpadne vode se nato po potrebi razdelijo na dva kombinirana rezervoarja, kjer poteka biološko čiščenje.

Za biološko čiščenje na Komunalni čistilni napravi Laško uporabljajo postopek z aktivnim blatom, s katerim poleg eliminacije ogljika v odpadni vodi z nitrifikacijo in denitrifikacijo odstranjujejo tudi dušik. Uporablja se postopek simultane denitrifikacije, to pomeni, da se nitrifikacija (pretvarjanje dušika v nitrat) in denitrifikacija (pretvarjanje nitrata v plinasti dušik) izvajata simultano ali alternirajoče glede na to ali je prisoten kisik ali ne. Prezračevalnik in bistrilnik sta v Komunalni čistilni napravi Laško zasnovana kot kombiniran rezervoar.

Mešanica aktivnega blata in odpadne vode se najprej vodi v prezračevalnik, ki predstavlja zunanji obod krožnega rezervoarja. Mešanica večkrat zaokroži po prezračevalniku preden se odvaja v centralni del krožnega rezervoarja, ki predstavlja bistrilnik. Za zagotovitev potrebnih procesov za odstranitev dušika so v prezračevalniku nameščeni prezračevalni elementi, zasnovani kot membranski cevni prezračevalci in mešala. To pomeni, da se aktivno blato izmenično vodi k aerobnim oziroma anaerobnim conam, na osnovi česar sledi zgoraj opisana pretvorba dušika. V bistrilniku se nato odvija izločitev blata iz očiščene vode, blato sedimentira, očiščena voda pa se preko prelivnih robov in odtočnih koritnic odvaja k iztočnemu jašku čistilne naprave. Večina sedimentiranega blata se s pomočjo strgal vodi v posebej prirejen jašek za povratno blato, ki vodi do razdelilnega objekta, kjer se blato spet pridruži pritekajoči odpadni vodi. Presežek blata (plavajoče blato) se prečrpa v zgoščevalni bazen, kjer se zgosti in vodi v nadaljno obdelavo (odvodnjavanje, centrifugiranje).

V sklopu Komunalne čistilne naprave stoji tudi postaja za oborilna sredstva, iz katere je z doziranjem oborilnih sredstev (npr. železova sol FeCl_3) iz odpadne vode predvideno

izločevanje fosforja. Doziranje oborilnih sredstev je predvideno v dotočni jašek razdelilnega objekta.

3.3 Merjeni parametri in pogostost meritev

Pivovarniška čistilna naprava je namenjena odstranjevanju onesnaženja z organskimi snovmi, ki ga najbolj opišeta kemijska potreba po kisiku (KPK), ki je merilo za organsko onesnaženje odpadne vode in pa biokemijska potreba po kisiku (BPK), ki podaja množino porabljenega kisika za razgradnjo organskih snovi pri pogojih, ki so v naravi, torej za biološko razgradnjo organskih snovi. Zato je bil naš prvi cilj spremljati ta dva parametrov in na podlagi dobljenih rezultatov izračunati učinek čiščenja pivovarniške čistilne naprave.

Poleg teh dveh parametrov smo spremljali še druge, ki jih je priporočljivo spremljati pri delovanju anaerobne čistilne naprave, saj dajejo pomembne podatke o dogajanju v napravi in njenem ravnovesju. Omenjeni parametri in njihova vloga v napravi so opisani v nadaljevanju.

Opisane parametre pivovarniške odpadne vode smo spremljali na štirih merilnih mestih. Izbrana so bila taka merilna mesta, ki najbolj pokažejo kako poteka čiščenje v čistilni napravi in omogočajo učinkovit nadzor procesa. Vrste merjenih parametrov na posameznih merilnih mestih in pogostost meritev so prikazani v naslednji tabeli (*Tabela 10*).

Tabela 10: Merjeni parametri in pogostost meritev

1. merilno mesto		2. merilno mesto:		3. merilno mesto		4. merilno mesto	
Parameter	Pogostost meritev	Parameter	Pogostost meritev	Parameter	Pogostost meritev	Parameter	Pogostost meritev
pH avt. meritev)	Kontinui - rana	pH avt. meritev	Kontinui - rana	pH avt. meritev	Kontinui - rana	T	Vsak dan
pH ročna meritev	Vsak dan	pH ročna meritev	Vsak dan	pH ročna meritev	Vsak dan	pH ročna meritev	Vsak dan
KPK nefilt. vzorca	Vsak dan	KPK nefilt. vzorca	Vsak dan	KPK nefilt. vzorca	Vsak dan	KPK nefilt. vzorca	Vsak dan
KPK filt. vzorca	Vsak dan	KPK filt. vzorca	Vsak dan	KPK filtriranega vzorca	Vsak dan	KPK filt. vzorca	Vsak dan
BPK5	Enkrat na teden	BPK5	Enkrat na teden	Hlapne org. kisline	Vsak dan	BPK5	Enkrat na teden
Usedljive snovi	Vsak dan	PO4-P	Enkrat na teden	Usedljive snovi	Vsak dan	PO4-P	Enkrat na teden
		SO4	Enkrat na teden			SO4	Enkrat na teden
		Hlapne org. kisline	Vsak dan			Hlapne org. kisline	Vsak dan
		Usedljive snovi	Vsak dan			Usedljive snovi	Vsak dan

Temperatura

Hitrost razgrajevanje pri anaerobnem čiščenju je v veliki meri odvisna od temperature. Anaerobni procesi potekajo najbolje v dveh temperaturnih območjih, in sicer so optimalni pogoji za mezofilne mikroorganizme med 30 in 40°C, za termofilne mikroorganizme pa med 50 in 60°C.

Primarna skrb glede temperaturnih pogojev velja običajno metanogenim mikroorganizmom, predvsem v primeru da so v odpadni vodi večinoma biorazgradljive snovi. Če so v odpadni vodi bolj kompleksne organske snovi ali trdne snovi, potem so bolj občutljive na temperaturne pogoje acidogene in hidrolizne bakterije²³.

Metanogene bakterije je možno gojiti že pri nižjih temperaturah od navedenih, vendar je potrebno povečati zadrževalni čas trdnih snovi v reaktorju (SRT-solids retention time), najnižja praktično uporabna temperatura v reaktorju pa mora biti med 20 in 25°C²³.

V anaerobni čistilni napravi Pivovarne Laško d.d.²⁶ je optimalna temperatura v reaktorju med 33 in 37 °C. V sistemu cevnega razvoda za cirkulacijo kondicioniranja je vgrajen toplotni izmenjevalnik, ki dogreva odpadno vodo, ki vstopa v reaktor, na primerno temperaturo (28-38°C). Za regulacijo temperature odpadne vode v polnilnem sistemu do reaktorja je vgrajeno temperaturno tipalo, ki preko računalnika omogoča prikaz temperature, registracijo temperature, alarm ob minimalni temperaturi in regulacijo pretoka ogrevane vode pomočjo vklopa in izklopa črpalk.

pH

Spremljanje pH v reaktorju anaerobne čistilne naprave je pomemben kontrolni mehanizem za optimalno delovanje in čiščenje. pH vrednosti, pri katerih reaktor optimalno deluje se gibljejo med 6,8 in 7,4. Višje vrednosti pH-ja lahko vodijo k povišanim koncentracijam amonija in ustvarjanja toksičnih pogojev. Nižje vrednosti pH povzročajo inhibicijo metanogenih mikroorganizmov in poslabšanje učinkovitosti reaktorja. Pojavi se zmanjšana produkcija bioplina, visoko razmerje CO₂ : metan v bioplenu, smrad v odtoku in visoke koncentracije KPK (filtriran vzorec) in hlapnih organskih kislin v odtoku²⁶. Deloma se pH uravnava po naravni poti s pomočjo dikarbonatnega puferskega sistema, pri večjih nihanjih pa je potrebno pH uravnovati umetno z zmanjševanjem volumske organske obremenitve in dodajanjem kemikalij kot so v našem primeru NaOH in HCl. Nihanja pH povzročajo motnje v procesu kot so povečana volumska organska obremenitev, spremembe in deviacije okolja v reaktorju ali prisotnost strupenih materialov v odpadni vodi, ki vstopa v reaktor. Vzroke za nihanja je potrebno ugotavljati in jih odpravljati, da se zagotovi dolgoročna stabilnost sistema²³.

pH vrednost, ki jo za optimalno delovanje reaktorja pivovarniške anaerobne čistilne naprave predvidevajo navodila za obratovanje²⁶, znaša 6.8-7.5, brez bistvenih motenj pa aktivnost mikroorganizmov prenese tudi vrednosti med 6.5 in 8.0. Kot rezultat procesa okisanja, ki se odvija v mešalno izravnalnem bazenu in v rezervoarju za kondicioniranje, ima pH vrednost negativno tendenco. Za vzdrževanje optimalne pH vrednosti je potrebno dodajati alkalne snovi (NaOH). Zaradi nihanja pH vrednosti surove odpadne vode (uporaba kislin in baz pri čiščenju v proizvodnji piva), je potrebno v mešalno izravnalnem ugotavljati pH vrednost in v rezervoar za kondicioniranje po

potrebi dodajati lug ali kislino. Z namenom zmanjšanja porabe luga se del odtoka iz reaktorja prečrpa v mešalno izravnalni bazen.

Za nastavitev in kontrolo pH vrednosti je v polnilnem vodu v reaktor vgrajen merilnik za merjenje pH, ki prikazuje in registrira pH vrednost, regulira dozirne črpalke luga oziroma kisline v odvisnosti od izmerjene vrednosti in vklopi alarm, če so presežene minimalne ali maksimalne vrednosti²⁶.

Sulfati

V anaerobnem reaktorju se lahko pojavljajo sulfat reducirajoče bakterije, ki so lahko problematične, ko je odpadna voda obremenjena z znatnimi koncentracijami sulfata. Ena skupina teh bakterij organske snovi (el. donor) v vodi oksidira do acetata, pri čemer reducirajo sulfat do sulfida. Druga skupina je specializirana za oksidacijo maščobnih kislin, predvsem acetata do CO₂, pri čemer se spet sulfat reducira do sulfida²³.

Sulfat sam ne škoduje anaerobnemu procesu, nanj pa vpliva zato ker predstavlja elektronski akceptor za sulfat reducirajoče bakterije, ki tako tekmujejo z metanogeni za razpoložljive elektrone v organskih spojinah. Na ta način zmanjšuje proizvodnjo metana in poslabšuje odstranjevanje KPK. Poleg tega sulfid, ki nastaja v prej opisanih reakcijah zavira anaerobne procese pomembne za čiščenje odpadne vode. Izkušnje kažejo inhibitorno delovanje sulfida, ko je razmerje KPK/SO₄⁻ v vstopni vodi manjše od 7,5²³.

V eksperimentalnem delu smo spremljali koncentracijo sulfatov v odpadni vodi na vtoku v reaktor in izračunali razmerje KPK/SO₄⁻, rezultati so predstavljeni v podpoglavju 3.5.

Usedljive snovi

Pri UASB napravah ima velik pomen možnost učinkovite opore plasti granul, saj je naraščanje biomase majhno in bi radi njegovo izgubo preprečili. Tako so usedljive snovi v odtoku iz reaktorja pomemben parameter, ki ga je potrebno stalno spremljati. Izpiranje plasti granul v omejenih količinah ni problematično, biti mora celo sproti cilj, vendar njegova količina v odpadni vodi na odtoku iz reaktorja ne sme trajno preseči 3 ml/ml²⁶.

V eksperimentalnem delu smo spremljali vrednosti usedljivih snovi v odpadni vodi na več mestih v pivovarniški anaerobni čistilni napravi.

Nižje maščobne kisline

V fazi acetogeneze se nižje maščobne kisline (propionska kislina, maslena kislina) s pomočjo bakterij, ki povzročajo kisanje spreminjajo v očetno kislino. Do teh reakcij pride samo, če je parcialni tlak H₂ nižji kot 10⁻³ – 10⁻⁴ bar. Zato moramo H₂, ki nastaja takoj odstraniti. Če se to ne zgodi pride do poslabšanja razgrajevanja pri čezmerni obremenitvi. To pomeni, da se parcialni tlak vodika ne more znižati in zavira

acetogenezo. Nižje organske kisline ne morejo reagirati (obogatitev propionske kisline) in ponovno izstopijo iz sistema kot KPK²⁶. V anaerobni čistilni napravi je zato potrebno spremljati razmerje med višjimi maščobnimi kislinami in alkaliteto, saj to kaže na relativen delež snovi, ki zmanjšujejo pH in pufersko kapaciteto. Vsako povečanje koncentracije teh kislin ali zmanjšanje puferske kapacitete kaže na neravnovesje v sistemu in slabše delovanje reaktorja²³.

V ta namen smo na več mestih v anaerobni čistilni napravi v okviru eksperimentalnega dela spremljali koncentracije nižjih maščobnih kislin, rezultati so predstavljeni v podglavju 3.5.

Amonijev dušik

Eden izmed potrebnih nutrientov in stimulatorjev bakterijske rasti je pri nizkih koncentracijah amonijev dušik. Pri anaerobnih procesih so stimulatívne koncentracije amonijevega dušika med 50-200 mg/l. Pri koncentracijah višjih od 200 mg/l pa amonij zavira potek anaerobnih procesov in je pri dosti visokih koncentracijah tudi toksičen²³.

Amonijev dušik je v odpadni vodi lahko že prisoten ali pa se tvori kot rezultat razpada organskih snovi, ki vsebujejo dušik (npr. proteini). Amoniak je šibka baza in v vodi disociira v amonijev ion. Obe obliki, tako prosti amoniak kot amonijev ion sta inhibitorni, vendar dosti bolj prosta oblika. Toksični odziv je bil zaznati pri koncentracijah proste oblike 100 mg/l, pri ionski obliki pa naj bi bila ta koncentracija 1500 mg/l. Delež proste oblike v vodi narašča s pH in temperaturo²³.

Za optimalno delovanje reaktorja mora imeti odpadna voda razmerje $KPK : N : P = 350 : 5 : 1$ za neokisano odpadno vodo in $KPK : N : P = 800 : 5 : 1$ za okisano odpadno vodo²⁶.

Spremljanje amonijevega dušika v odpadni vodi je tako potrebno iz dveh vidikov, zaradi hranilnih in toksičnih učinkov. Meritev koncentracij dušika na pivovarniški čistilni napravi v eksperimentalnem delu nismo izvajali, smo pa pridobili podatke iz monitoringa, ki so predstavljeni v podglavju 3.5.

Fosfati

Zaradi počasne rasti mikrobov, v anaerobnem reaktorju ne prihaja do odstranjevanja fosforja. Spremljanje in merjenje koncentracije fosfatov je potrebno, ker nam omogoča izjavo ali je prisotna zadostna količina fosforja za optimalno biološko obdelavo. Za optimalno delovanje reaktorja mora imeti odpadna voda razmerje $KPK : N : P = 350 : 5 : 1$ za neokisano odpadno vodo in $KPK : N : P = 800 : 5 : 1$ za okisano odpadno vodo²⁶. Fosforjeve spojine pospešuje primarno produkcijo vode, to je rast vodnih mikroorganizmov, ki fotosintetizirajo, zato je določanje fosforja izredno pomembno za ocenjevanje potencialne biološke produkcije površinskih vod. Previsoke vrednosti fosfatov v obdelani odpadni vodi lahko precej obremenijo vodno okolje in so zato zakonsko omejene na 2 mg/l v odpadni vodi na iztoku v vodotok⁶.

Koncentracijo fosfatov v odpadni vodi, ki priteka na pivovarniško anaerobno čistilno napravo, smo torej spremljali v eksperimentalnem delu, rezultati so predstavljeni v podpoglavju 3.5.

3.4 Materiali in metode

3.4.1 Mesta in način vzorčenja

Vzorčenje smo opravljali na 4 merilnih mestih, ki so prikazana na shemi in opisana v nadaljevanju:

1. merilno mesto (v nadaljevanju MM1):

Značilnosti odpadne vode na dotoku iz pivovarne se spremljajo po obdelavi vode na situ. Merilno mesto je opremljeno s 24 urnim vzorčevalnikom, ki avtomatsko zbira vzorec, in sicer 200 ml na vsakih 15 minut. Za potrebe naših analiz smo iz tega 24 urnega vzorca vsak dan odvzeli po 1 l vzorca. Pred tem smo odpadno vodo v posodi s 24 urnim vzorcem temeljito pomešali, da smo zajeli tudi snovi iz usedline.

2. merilno mesto (v nadaljevanju MM2):

V mešalno izravnalnem bazenu se zbira voda iz sita, preden se jo dovaja v bazen za kondicioniranje. Tu se izravnava nihanja količine in sestave vode, zato nam da spremljanje parametrov odpadne vode na iztoku iz mešalno izravnalnega bazena boljšo sliko o značilnostih odpadne vode pred čiščenjem. Merilno mesto št. 2 je bilo tako izbrano pri črpalki, ki črpa vodo iz mešalno-izravnalnega bazena v bazen za kondicioniranje. Merilno mesto je opremljeno s pipo, jemanje vzorca pa je potekalo tako, da smo ob odprtju pipe odpadno vodo pustili nekaj trenutkov odtekat, nato smo natočili 1 l vzorca in pipo zaprli.

1. merilno mesto (v nadaljevanju MM3) :

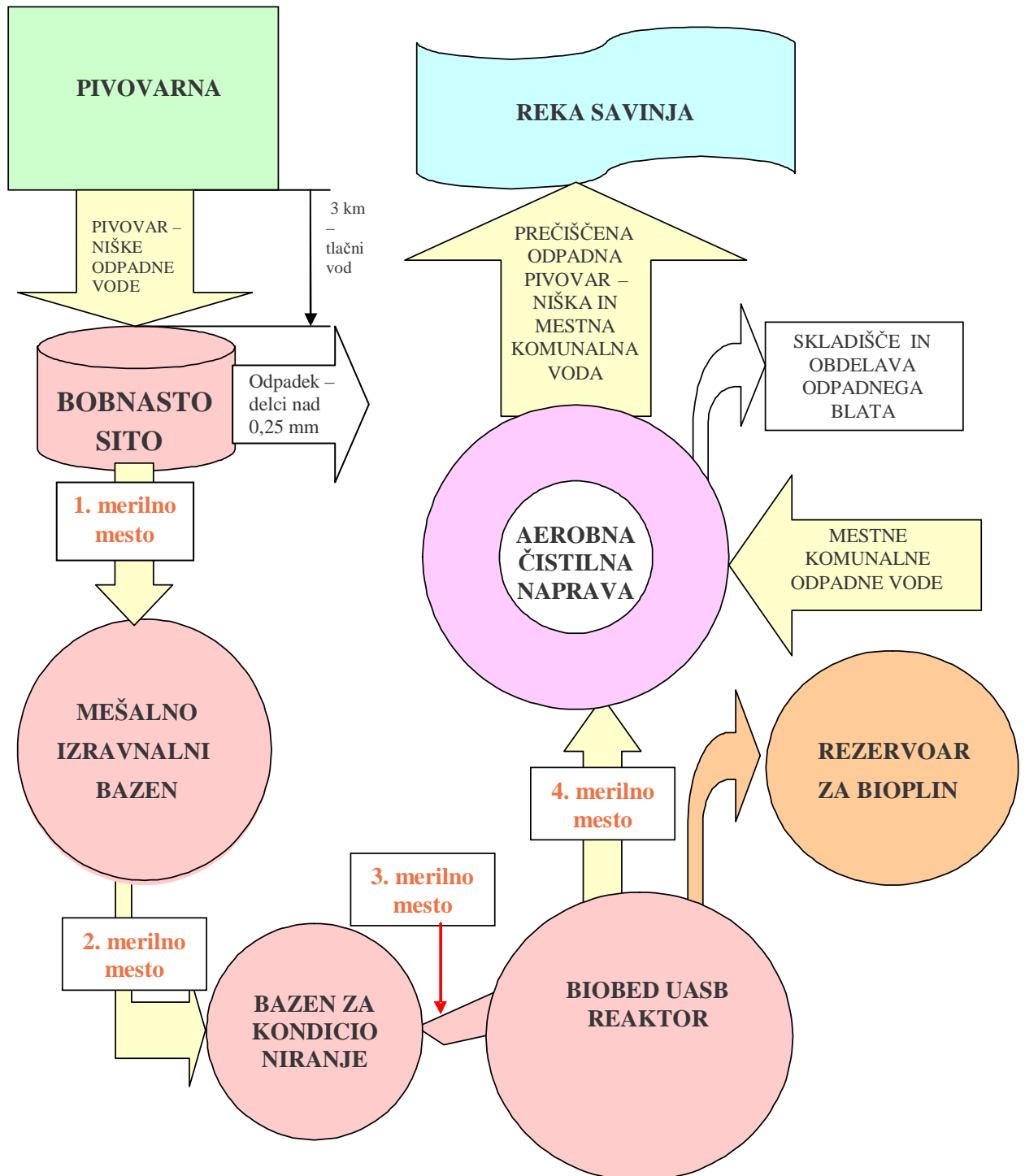
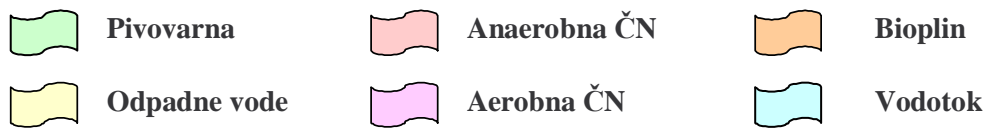
Na tretjem merilnem mestu se že pričakuje spremenjena slika značilnosti odpadne vode, saj se nahaja na iztoku iz rezervoarja za kondicioniranje. V tem rezervoarju se že dogajajo nekatere reakcije, ki odpadno vodo spremenijo, saj se vanj dodajajo določene kemikalije, nameščena pa so tudi mešala za mešanje. Merilno mesto je tako pri črpalki, ki črpa vodo iz rezervoarja za kondicioniranje v anaerobni reaktor. Postopek vzorčenja in količina odvzetega vzorca sta enaka kot na prejšnjem merilnem mestu.

2. merilno mesto (v nadaljevanju MM4):

Na 4. merilnem mestu se odvzemajo vzorci odpadne vode iz katerih ugotovimo kako so se značilnosti odpadne vode spremenile po čiščenju v anaerobnem delu čistilne naprave. Po tem merilnem mestu se delno čiščena odpadna pivovarniška voda združi s komunalnimi odpadnimi vodami mesta Laško in okolice, ki se ju skupaj vodi v aerobni del čistilne naprave.

Merilno mesto je opremljeno z avtomatskim vzorčevalnikom z 12 posodami. V vsaki posodi se vsako uro zajame 100 ml vzorca. Vsak dan smo nato vzorce iz vseh posod zmešali in jih zlili skupaj v večjo posodo, spet pomešali in iz te posode odvzeli 1 l vzorca.

LEGENDA



Slika 6: Shema čiščenja odpadnih vod in vzorčevalnih mest

3.4.2 Materiali

Pri laboratorijskih analizah smo uporabljali pripomočke in kivetne teste znamke Dr. Lange, ki imajo certifikat kakovosti DIN EN ISO 9001 s številko 09 100 4412. Za vsak merjeni parameter smo uporabili določen komplet, ki ga sestavljajo testne kivete in priloženi reagenti. Vsaka kiveta je opremljena s kodo, ki nosi informacijo o valovni dolžini, ki jo je potrebno izbrati pri analizi vsebovanega vzorca in o faktorjih za izračun rezultata. Po pripravi vzorcev in analiznih kivet smo koncentracije merili s spektrometrom Mobile laboratory photometer LASA 100, ki ima nameščen poseben program za analizo kivetnih testov Dr. Lange. Ta program se vklopi avtomatsko, ko vstavimo kiveto s kodo. Čitalec kode jo prebere medtem, ko se kiveta zavrti. Instrument nato sam uporabi informacije iz kode, izbere potrebno valovno dolžino in izračuna rezultat s pomočjo shranjenih faktorjev. Po končanem postopku se na ekranu spektrometra izpiše koncentracija merjenega parametra.

Pri pripravi vzorcev in analiznih kivet smo za segrevanje uporabljali LANGE HT 200S HIGH-TEMPERATURE THERMOSTAT, pri meritvah organskih kislin pa termostat Mermert. Za vzdrževanje ustrezne temperature pri stanju vzorcev za analize biokemijske potrebe po kisiku smo uporabljali blok termostat LT 20. Kot pripomoček za vpihovanje zraka pri postopku določanja BPK5 smo uporabljali Dillution water set LCZ 901.

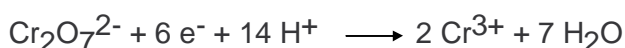
Za merjenje pH smo uporabljali pH meter WTW pH 330i s pH elektrodo pH electrode Sentix 41, ki smo jo potopili v vzorec in odčitali rezultate. Dobljene rezultate pH-ja smo podali na eno desetinko natančno v Prilogi A.

3.4.3 Analizne metode

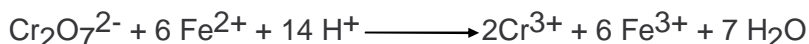
3.4.3.1 Določevanje kemijske potrebe po kisiku

Kemijska potreba po kisiku (KPK) je merilo za organsko onesnaženje v površinskih in odpadnih vodah. Organske nečistoče določamo tako, da jih pri določenih pogojih oksidiramo in iz porabe oksidanta sklepamo na količino organskih snovi. Za določanje kemijske potrebe po kisiku se zaradi velike oksidacijske sposobnosti, uporabnosti za širok spekter vzorcev in enostavne določitve prebitka dikromata uporablja kalijev dikromat ($K_2Cr_2O_7$). V žveplovo kisli raztopini se s kalijevim dikromatom oksidira večina organskih snovi skoraj popolno v ogljikov dioksid in vodo, zato lahko istovetimo dobljene vrednosti KPK s popolno oksidacijo ogljikovih spojin (teoretično vrednostjo)²⁸.

Običajen postopek določevanja KPK je naslednji: Vzorec refluktiramo v močno kisli raztopini z znano prebitno količino kalijevega dikromata. Organske snovi v vzorcu reducirajo kromove (VI) ione v kislem mediju v kromove (III) ione. Reakcijo katalizirajo srebrovi ioni²⁸:



Po končani oksidaciji določimo prebitok dikromatnih ionov titrimetrično z amonijevim železovim (II) sulfatom:



Kalijev dikromat oksidira poleg organskih snovi še nekatere anorganske ione npr. kloridni ion. Kloridne ione odstranimo iz vzorca z dodatkom živosrebrovega (II) sulfata. Nastane slabo ioniziran živosrebrov (II) kloridni kompleks. Hlapne alifatske organske spojine z ravno verižno strukturo se ne oksidirajo zadovoljivo. Hlapne organske spojine z ravno verigo se bolje oksidirajo, kadar dodamo srebrov sulfat (Ag_2SO_4) kot katalizator. Vendar reagira Ag_2SO_4 tudi s kloridom, bromidom in jodidom (halidi). Tvorijo se oborine, ki se le delno oksidirajo. Težave, ki nastopijo zaradi prisotnosti halidov, lahko v večini primerov odpravimo - čeprav ne popolnoma - s pomočjo kompleksiranja z živosrebrovim sulfatom (HgSO_4) pred začetkom segrevanja²⁸.

V našem preskusu smo analizo KPK smo opravljali z dvema kivetnima testoma, izbira katerih je bila odvisna od pričakovanih rezultatov. Komerzialno ime testa za pričakovane rezultate med 150 – 1000 mg/l je LCK 114, za pričakovane rezultate med 1000 – 10000 mg/l pa LCK 014. Tako smo za analizo vzorcev iz prvih dveh merilnih mest (MM1 in MM2), kjer smo pričakovali višje koncentracije, uporabljali test LCK 114. Za drugi dve merilni mesti (MM3 in MM4), kjer smo pričakovali nižje koncentracije zaradi učinka čiščenja, pa smo uporabili test LCK 014.

Uporabljen material (LCK 114): analizna kiveta vsebuje 90% žvepleno kislino, 2% živosrebrov sulfat, 0.5 % kalijev dikromat

Uporabljen material (LCK 014): analizna kiveta vsebuje 65% žvepleno kislino, 1% živosrebrov sulfat, 1% kalijev dikromat

Analizo smo izvedli po naslednjem postopku^{29,30}: Kiveto z reagentom smo stresali, da se je sediment suspendiral. Odpipetirali smo 2 ml (LCK 114) oziroma 0,5 ml (LCK 014) vzorca in ga dodali v kiveto. Kiveto smo zaprli in dobro očistili njeno zunanost. Kiveto z reagentom in vzorcem smo stresali in dali v termostat na HT 200S (standardni program HT) za 15 minut. Po končanem segrevanju se je termostat odklenil, odstranili smo vročo kiveto in jo dvakrat previdno obrnili. Kiveto smo vrnili v termostat in pustili, da se je ohladila na sobno temperaturo. Očistili smo zunanost kivete in določili KPK na spektrometru. Dobljene rezultate koncentracij KPK smo podali na celo število natančno v Prilogi A.

3.4.3.2 Določevanje biokemijske potrebe po kisiku

S kemijsko potrebo po kisiku določimo vse organske snovi, ne moremo pa ločiti med biološko razgradljivimi in biološko inertnimi organskimi snovmi. Zato je KPK dopolnilo in ne nadomestilo BPK, ki podaja množino porabljenega kisika za razgradnjo organskih snovi pri pogojih, ki so v naravi, torej za biološko razgradnjo organskih snovi. Nujno je zato simultano vrednotenje onesnaženja s KPK in BPK. Biokemijska potreba po kisiku (BPK) je množina kisika, ki je potrebna za oksidacijo razgradljivih organskih snovi s pomočjo mikroorganizmov, ki jih vzorec vsebuje. Izraz "razgradljiv" pomeni, da organske snovi služijo bakterijam kot hrana, pri oksidaciji organskih snovi v ogljikov dioksid in vodo pa nastane tudi energija²⁸.

Po klasični razredčevalni metodi²⁸ se vzorec inkubira pri 20°C v stekleničkah in se določi raztopljeni kisik v začetku in na koncu inkubacije. Standardni čas inkubacije je pet dni – BPK₅. Če je poraba kisika v vzorcu večja kot je na razpolago raztopljenega kisika (topnost kisika pri 20 °C je 9,09 mg/l), vzorec razredčimo. Vzorec je potrebno toliko razredčiti, da je vsebnost raztopljenega kisika po inkubaciji nad 1 mg/l. Biološka razgradnja organskih snovi v naravi poteka pod vplivom različnih vrst organizmov. Zato moramo poskrbeti, da je teh organizmov v vzorcu vedno dovolj. To storimo z dodatkom cepiva, pri čemer je v primeru industrijskih odpadnih vod priporočljivo dodati specialno cepivo ki vsebuje organizme, ki so adaptirani na organske snovi, ki jih odpadna voda vsebuje.

Določevanje biokemijske potrebe po kisiku smo opravljali s kivetnim testom LCK 555³¹, ki temelji na določevanju BPK₅ z inhibicijo nitrifikacije s pomočjo 5 mg/l alitiouree. Raztopljen kisik se določa v bazični raztopini z derivatom pirokatehola v prisotnosti Fe₂⁺, pod temi pogoji se namreč tvori rdeče barvilo.

Uporabljen material v testu LCK 555:

- Analizna kiveta vsebuje 13% kalijev dihidrogen fosfat, 10% kalijev hidrogen fosfat
- Dosi Cap Zip zamašek vsebuje tabletko z 90% natrijevim bromidom in 4% litijevim hidroksidom
- Reagent LCK 555 D ali raztopina D vsebuje 95% vode in 5% kalcijev klorid dihidrat (CaCl₂·2H₂O)
- Biokit vsebuje 0,01 M fosfatni pufer s pH 7,2 in inokulacijski material

Postopek:

1. Cepljenje in priprava vode za redčenje³²

Za cepljenje smo uporabili inokulacijski material BLOKIT proizvajalca Dr. Lange, ki je primeren za širok spekter odpadnih vod, med drugim tudi iz prehranske industrije.

V reakcijsko stekleničko smo vnesli zravnano dozirno žličko inokulacijskega materiala in dodali 10 ml pufra. Stekleničko smo zaprli in jo stresali 1 minuto, da so se mikroorganizmi premešali, potem pa smo jo pustili stati na sobni temperaturi (18-24°C) za eno uro.

V posodo (set LCZ 901) s 500 ml vode iz pipe smo dodali 0,3 ml elementov v sledovih D (LCK 555 D) in ker je voda klorirana smo jo pred tem še 5 intenzivno zračili. V posodo smo nato dodali 0,5 ml inokulacijske raztopine iz supernatanta v reakcijski steklenički.

Nacepljeno razredčevalno vodo smo zračili eno uro (vpihovanje zraka), pred uporabo pa smo jo pustili stati še dodatno uro.

2. Izbira korakov redčenja³¹:

Vzorec odpadne vode je bilo potrebno najprej pripraviti in zredčiti. Zato smo morali določiti korake redčenja, ki so odvisni od vrste in značilnosti odpadne vode. Za vzorce z neznanim BPK₅ smo nivo redčenja določili vnaprej s pomočjo ocenjene vrednosti R, ki smo jo dobili s pomočjo naslednje tabele (*Tabela 11*).

Tabela 11: Ocenjena vrednost R za vzorce z neznanim BPK₅ ^{31(str.1a)}

Tip odpadne vode	Ocenjena vrednost R
Neobdelana industrijska in komunalna odpadna voda	35% - 65% vrednosti KPK vzorca = mg/ l ocenjenega BPK ₅
Biološko obdelana odpadna voda	25% vrednosti KPK vzorca = mg/l ocenjenega BPK ₅

Nivo redčenja smo izbrali tako, da je ocenjena R vrednost BPK₅ ustrezala sredini merilnega območja iz naslednje tabele (*Tabela 12*). Na primer: ocenjeni BPK₅ je znašal 200 mg/l, iz tabele smo zato izbrali ustrezno merilno območje, ki je bilo v tem primeru B3 (75 – 413 mg/l).

Tabela 12: Izbira nivoja redčenja ^{31(str.1a)}

Matrica odpadne vode	Priporočen razpon meritev (v mg/l)		Verjetna zgornja meja merilnega območja
Izток iz čistilne naprave Biološko očiščena odpadna voda Rahlo kontaminirana odpadna voda	A 4 - 58	A1	4 – 19 mg/l
		A2	7 – 38 mg/l
		A3	11 – 58 mg/l
Komunalne odpadne vode po preliminarnem usedanju Kontaminirane industrijske odpadne vode Komunalne surove odplake	B 25 - 413	B1	25 – 138 mg/l
		B2	50 – 275 mg/l*
		B3	75 – 413 mg/l*
Komunalne surove odplake Močno kontaminirane industrijske odpadne vode Izток iz smetišča	C 100 - 1650	C1	100 – 550 mg/l*
		C2	200 – 1100 mg/l*
		C3	300 – 1650 mg/l*

3. Priprava vzorca³¹

Vzorec smo homogenizirali (20 C) 5 minut na 700 do 900 rpm (magnetno mešalo) ali odvisno od velikosti kosmov, najprej uporabili homogenizer (30 sekund pri 20000 rpm).

Vzorec in vodo za redčenje smo v skladu z izbranim merilnim območjem in v predvidenih količinah iz naslednje tabele (*Tabela 13*) odpipetirali v reakcijsko epruveto,

zaprli epruveto in dobro stresali 1 minuto, da se je vzorec obogatil s kisikom. Npr: Če smo določili merilno območje B3, smo v reakcijsko epruveto odpipetirali 1 ml vzorca in 5 ml vode za redčenje. Po stresanju smo kiveto do roba dopolnili z razredčitveno vodo in jo zaprli z DosiCap Zip pokrovčkom. Pripravili smo tudi en blank vzorec, tako da smo kiveto napolnili samo z razredčevalno vodo. Kivete smo nato pustili stati 5 dni v temi v blok termostatu na 20 °C.

Tabela 13: Preliminarno redčenje v reakcijski epruveti ^{31(str.1b)}

Merilno območje (v mg/l)	Preliminarno redčenje v reakcijski kiveti (priprava vzorca)		Pripravljen vzorec (odpipetirati v kivetni test)	Faktor redčenja za spektrometer LASA 100
	Vzorec	Voda za redčenje		
A 4 – 58 *				
A1 4 – 19 *	4 ml	—	1.8 ml	3.5
A2 7 – 38 *	4 ml	—	0.9 ml	7.0
A3 11 – 58 *	4 ml	—	0.6 ml	10.5
B 25 – 413 *				
B1 25 – 138 *	1 ml	1 ml	0.5 ml	25
B2 50 – 275 *	1 ml	3 ml	0.5 ml	50
B3 75 – 413 *	1 ml	5 ml	0.5 ml	75
Č 100 – 1650 *				
C1 100 – 550 *	0.4 ml	2.8 ml	0.5 ml	100
C2 200 – 1100 *	0.4 ml	6.0 ml	0.5 ml	200
C3 300 – 1650 *	0.4 ml	9.2 ml	0.5 ml	300

* verjetne zgornje meje merilnega območja

Postopek smo nadaljevali po 5 dneh³¹:

Iz vsake kivete z vzorcem (tudi blank vzorec) smo najprej odvili Dosi Cap Zip pokrovček in vanjo postavili lij. Previdno smo odstranili aluminijasto folijo iz pokrovčka stresli vsebino (tablete in steklene kroglice) skozi lij v kiveto z vodo za redčenje. Odstranili smo lij in kiveto takoj zaprli z Dosi Cap Zip. Pri tem smo pazili da v kiveti niso ostali zračni mehurčki.

Pripravljene kivete smo obračali 3 minute, dokler se tablete reagenta niso povsem raztopile. Počakali smo še 3 minute, očistili zunanost kivet in določili BPK₅ na spektrometru (najprej blank, nato še ostale vzorce). Dobljene rezultate smo podali na celo število natančno v Prilogi A.

3.4.3.3 Meritve koncentracij organskih kislin

V anaerobni čistilni napravi je potrebno spremljati koncentracije organskih kislin, saj te kažejo na relativen delež snovi, ki zmanjšujejo pH in pufersko kapaciteto. Vsako

povečanje koncentracije teh kislin kaže na neravnovesje v sistemu in slabše delovanje reaktorja²³.

Analize organskih kislin smo opravljali s kivetnim testom LCK 365³³, pri čemer je detekcijski rang tega testa 50-2500 mg/l očetne kisline (CH₃COOH) oziroma 75-3600 mg/l butanojske kisline (C₃H₇COOH).

Maščobne kisline reagirajo z dioli v kislem okolju in tvorijo maščobno kislinske estre. Ti se reducirajo z železovimi (III) solmi in tvorijo rdeče obarvane komplekse. Organske kisline se nato spektrofotometrično določijo na osnovi tega obarvanja.

Uporabljen material v testu LCK 365:

- Analizna kiveta vsebuje 100% 1,2 – etandiol ali etilen glikol
- Reagent LCK 365 A ali raztopina A vsebuje 11% žveplovo VI kislino
- Reagent LCK 365 B ali raztopina B vsebuje 5% hidroksil amonijev klorid hydroxyl ammonium chlorid (HONHCl3)
- Reagent LCK 365 C ali raztopina C vsebuje 15% natrijev hidroksid
- Reagent LCK 365 D ali raztopina D vsebuje 4,4% žveplovo VI kislino

Postopek: Termostat smo segreti na 100 C. V kiveto smo odpipetirali 0,4 ml raztopine A. Dodali smo 0,4 ml vzorca, zaprli kiveto in jo stresli. Kiveto z vzorcem smo segreti v termostatu na 100 C 10 min in jo nato ohladili na sobno temperaturo. Dodali smo 0,4 ml raztopine B, 0,4 ml raztopine C, 2 ml raztopine D. Po dodatku vsake vrste raztopine smo kiveto zaprli in jo nekajkrat obrnili. Kiveto smo pustili, da je stala 3 minute, nato očistili zunanost kivete in določili koncentracijo organskih kislin s spektrometrom. Dobljene rezultate smo podali na celo število natančno v Prilogi A.

3.4.3.4 Meritve koncentracij fosfatov

Določanje fosforjevih spojin postaja vedno pomembnejše, ker je fosfor vitalni faktor v življenjskih procesih. Fosfor pospešuje primarno produkcijo vode, to je rast vodnih mikroorganizmov, ki fotosintetizirajo, zato je določanje fosforja izredno pomembno za ocenjevanje potencialne biološke produkcije površinskih vod. Prav zaradi tega se postavljajo vedno strožje meje koliko fosforjevih spojin lahko pride v površinske vode. Fosfor je v površinskih in odpadnih vodah v glavnem v obliki fosfatov. Fosfati pridejo v površinske vode iz različnih virov. Velike količine kondenziranih fosfatov pride v vode s čistilnimi sredstvi - detergenti, saj so ena od njihovih glavnih sestavin. Organsko vezani fosfati pa v glavnem nastanejo pri bioloških procesih²⁸.

Zaradi počasne rasti mikrobov, v anaerobnem reaktorju ne prihaja do odstranjevanja fosforjevih spojin. Spremljanje in merjenje koncentracije fosfatov je kljub temu potrebno, ker nam omogoča izjavo ali je prisotna zadostna količina fosforjevih spojin za optimalno biološko obdelavo^{23,26}.

Meritve koncentracij fosfatov smo opravljali s kivetnim testom LCK 350³⁴. Fosfatni ioni reagirajo z molbidnovimi in antimonijevimi ioni in v kisli raztopini tvorijo fosfomolbidni kompleks, ki se reducira s pomočjo askorbinske kisline do fosfomolbiden modrega.

Uporabljen material v testu LCK 350:

- Analizna kiveta vsebuje 1% žveplovo VI kislino
- Dosi Cap Zip zamašek vsebuje 71% dinatrijev peroksodisulfat in 21% natrijev metaborat
- Reagent LCK 350 B ali raztopina B vsebuje 16% žveplovo VI kislino in 1% sulfamidno kislino (H₂NSO₃H)
- Dosi Cap C vsebuje 50% askorbinsko kislino

Postopek: Previdno smo odstranili folijo iz privitega zamaška DosiCap Zip in zamašek odvili. V kiveto smo odpipetirali 0,4 ml vzorca, zamašek DosiCap Zip smo obrnili in z njim zamašili kiveto. Kiveto smo močno stresli in jo nato postavili v termostat HT 200 S in izbrali standardni program za 15 minut. V ohlajeno kiveto smo odpipetirali 0,5 ml reagenta B. Takoj po uporabi smo posodico z reagentom zamašili s sivim pokrovčkom DosiCap C in jo nekajkrat obrnili. Po 10 minutah smo jo obrnili še nekajkrat, nato smo očistili zunanost ter določili koncentracijo fosfatov na spektrometru. Dobljene rezultate smo podali na eno desetinko natančno v Prilogi A.

3.4.3.5 Meritve koncentracij sulfatov

Spremljanje sulfatov v anaerobni čistilni napravi je potrebno²³, ker ti predstavljajo elektronske akceptorje za sulfat reducirajoče bakterije, ki tako tekmujejo z metanogeni za razpoložljive elektrone v organskih spojinah. Na ta način zmanjšujejo proizvodnjo metana in poslabšujejo odstranjevanje KPK.

Meritve koncentracij sulfatov smo opravljali s kivetnim testom LCK 353³⁵. Sulfatni ioni reagirajo z barijevim kloridom v vodni raztopini in tvorijo barijev sulfat, ki je komajda topen. Posledična motnost se fotometrično meri in preko tega se določi koncentracija sulfatov.

Uporabljen material v testu LCK 353:

- Analizna kiveta vsebuje: 1% klorovodikovo kislino (HCl), 1,5 % propan-1-ol
- Reagent LCK A: 100% barijev klorid

Postopek: V kiveto smo odpipetirali 2 ml vzorca. Dodali smo 1 dozirno žličko reagenta A. Kiveto smo takoj zaprli in jo obračali 1 minuto. Počakali smo 30 sekund. Med tem časom smo očistili zunanost kivete in nato določili koncentracijo sulfatov na spektrometru. Dobljene rezultate smo podali na celo število natančno v Prilogi A.

3.4.3.6 Meritve usedljivih snovi

Meritve usedljivih snovi smo opravljali s pomočjo litrskega merilnega valja (Imhoffov lij)²⁴. Odpadno vodo iz merilnega mesta smo natočili v valj, pustili dve uri in nato izmerili prostornino usedljivih snovi v ml/ml. Dobljene rezultate smo podali na dve desetinki natančno v Prilogi A.

3.5 Rezultati in razprava

V nadaljevanju so v obliki grafov predstavljeni rezultati, ki smo jih dobili pri izvajanju meritev parametrov odpadne vode in operativnih parametrov na anaerobni čistilni napravi v v trimesečnih analizah. Zanimali sta nas predvsem kemijska in biokemijska potreba po kisiku in učinkovitost njenega odstranjevanja iz odpadne vode. S spremljanjem operativnih parametrov kot so temperatura, pH, nekaterih hranil oziroma toksičnih dejavnikov, koncentracij organskih kislin in usedljivosti snovi, pa smo želeli ugotoviti in pojasniti vzroke in okoliščine za morebitna nihanja učinkovitosti čistilne naprave.

Komentarji pred grafi povzemajo glavne značilnosti rezultatov in njihovo vrednotenje. Pri slednjem smo upoštevali vrednosti iz referenčnega dokumenta in mejne vrednosti za iztok v kanalizacijo iz domače zakonodaje:

1. Reference document on best available techniques in the food, drink and milk industries, Integrated pollution prevention and control, 2006
2. Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih vod v vode in javno kanalizacijo UL RS 47/05
3. Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadnih vod iz objektov in naprav za proizvodnjo piva in slada UL RS 10/99 in 110/01.

Vsi rezultati so podrobneje zajeti v tabelah v Prilogi A.

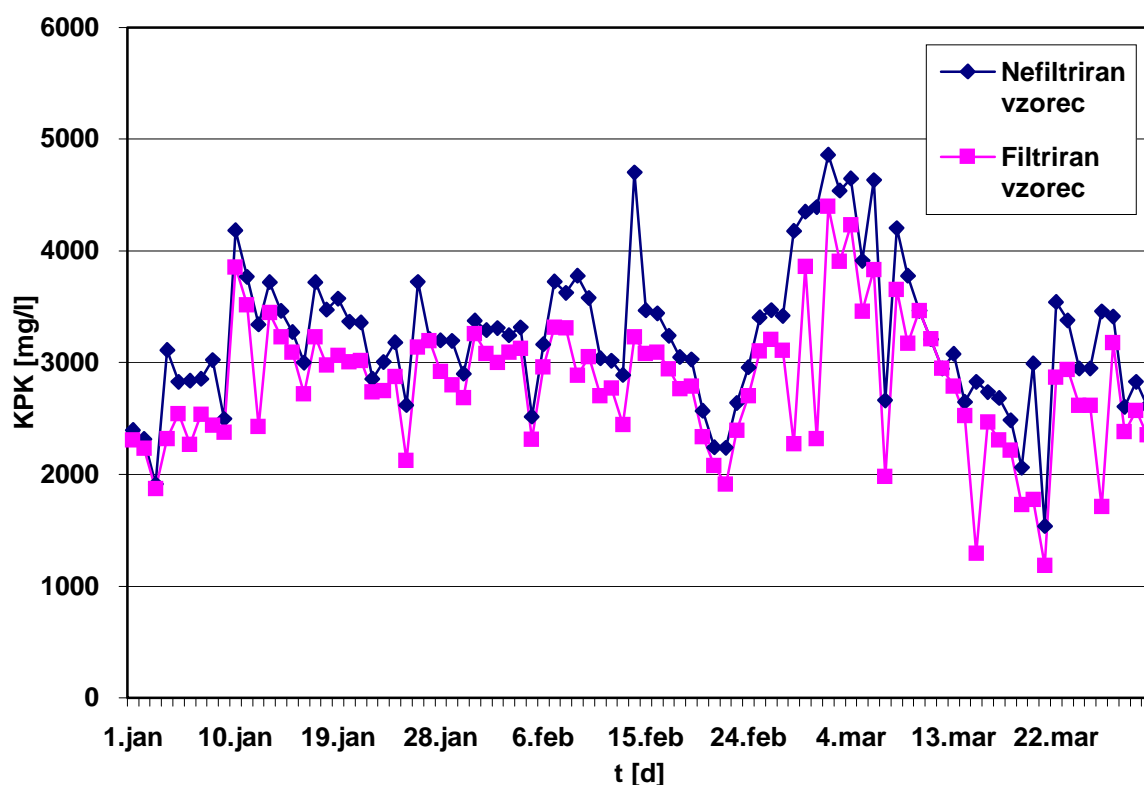
3.5.1 Rezultati meritev kemijske potrebe po kisiku

Rezultati našega preskusa so pokazali, da je v pivovarniški odpadni vodi, ki priteka na anaerobno čistilno naprav razlika med vrednostmi KPK pri filtriranem in nefiltriranem vzorcu majhna (*Slika 7, Slika 8*). To pomeni, da je večina snovi, ki se lahko oksidirajo v odpadni vodi raztopljena. Nihanja vrednosti KPK pri nefiltriranem in filtriranem vzorcu so večinoma usklajena, razen v času med 20. in 31. marcem na MM4, ko so vrednosti KPK v nefiltriranem vzorcu znatno višje od tistih pri filtriranem vzorcu. Ta razlika kaže na povišano izpiranje trdnih snovi iz reaktorja, kar je razvidno tudi iz podatkov o usedljivih snoveh. V nadaljevanju bomo komentirali rezultate meritev KPK za filtriran vzorec, ki so prikazani na sliki (*Slika 9*).

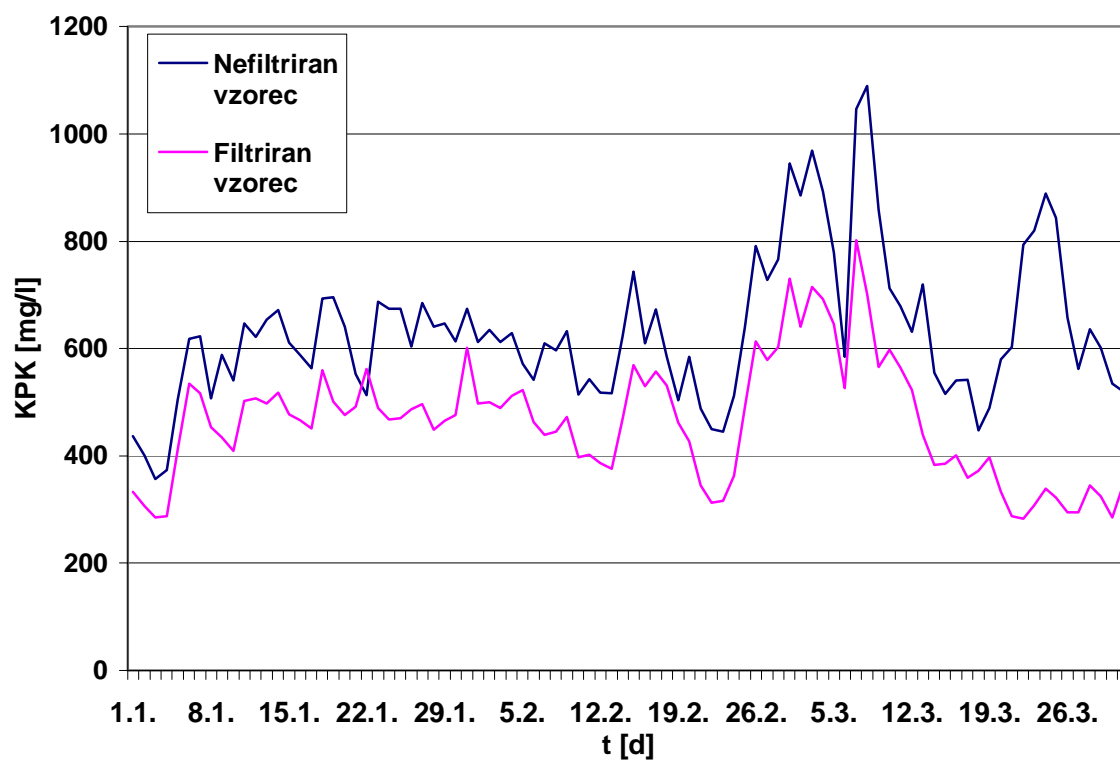
KPK na prvih dveh merilnih mestih (MM1, MM2) nam pove, kakšna je obremenitev odpadne vode s KPK pred čiščenjem. Rezultati na MM1 kažejo precej veliko nihanje v vrednostih KPK (MAX 7744 mg/l, MIN 217 mg/l), povprečna vrednost za čas prvih treh mesecev v letu 2006 pa znaša 2630 mg/l. Na MM2 je povprečna vrednost podobna,

znaša 2798 mg/l, vendar so zaradi izravnalne funkcije mešalno izravnalnega bazena, nihanja precej manjša (Slika 7). Podatki iz literature⁵ umeščajo vrednosti KPK v neobdelani pivovarniški odpadni vodi med 1800 – 3000 mg/l. Naše meritve so pokazale usklajenost s temi podatki, vsaj kar zadeva poprečne vrednosti.

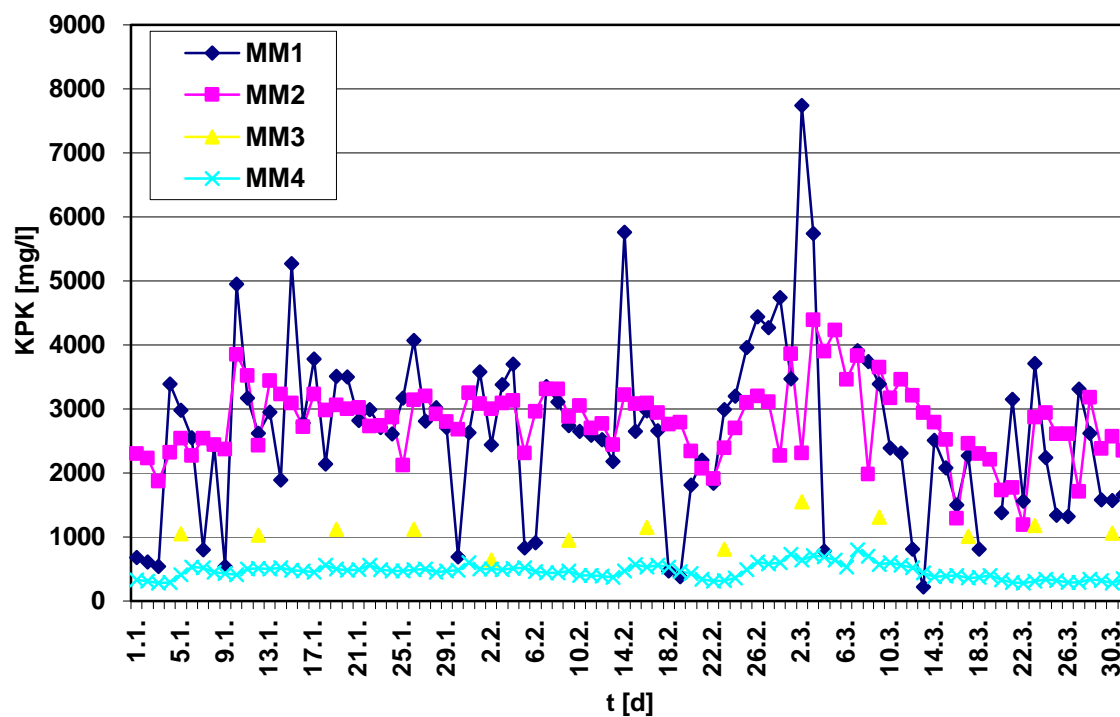
Na MM3 so po obdelavi s kemikalijami v rezervoarju za kondicioniranje in zaradi povratnega toka iz reaktorja (redčenje) vrednosti KPK že znatno nižje, povprečna vrednost znaša 1076 mg/l. Meritve na MM4 so pokazale, da čiščenje v reaktorju zmanjša povprečno vrednost KPK na 463 mg/l, kar kaže na dobro učinkovitost reaktorja. Referenčni dokument⁵ navaja za običajno vrednost KPK v odpadni vodi iz pivovarn, po obdelavi v UASB reaktorju, 500-1000 mg/l.



Slika 7: Kemijska potreba po kisiku na MM2



Slika 8: Kemijska potreba po kisiku na MM4

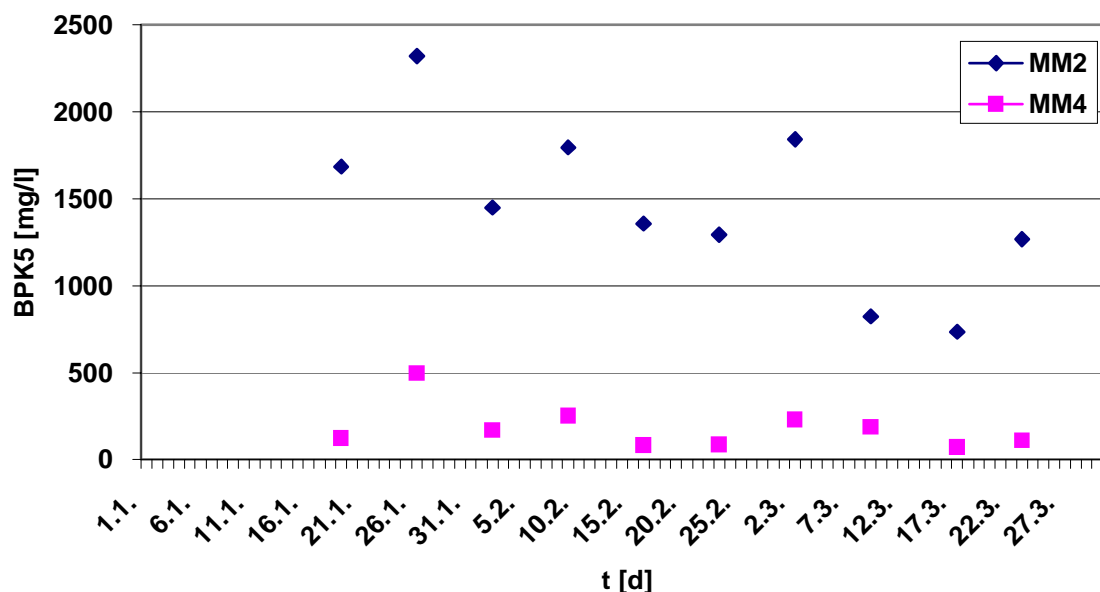


Slika 9: KPK filtriranega vzorca po merilnih mestih

3.5.2 Rezultati meritev biokemijske potrebe po kisiku

Rezultati meritev BPK_5 na anaerobni čistilni napravi so prikazani na naslednji sliki (Slika 10). Povprečne vrednosti BPK_5 so se na vtoku gibale okrog 1500 mg/l (na MM1 znaša 1534 mg/l, na MM2 pa 1456 mg/l). To se sklada s podatki iz referenčnega dokumenta⁵ o značilnostih neobdelane odpadne vode iz pivovarn, ki navaja vrednosti med 1000 in 1500 mg/l.

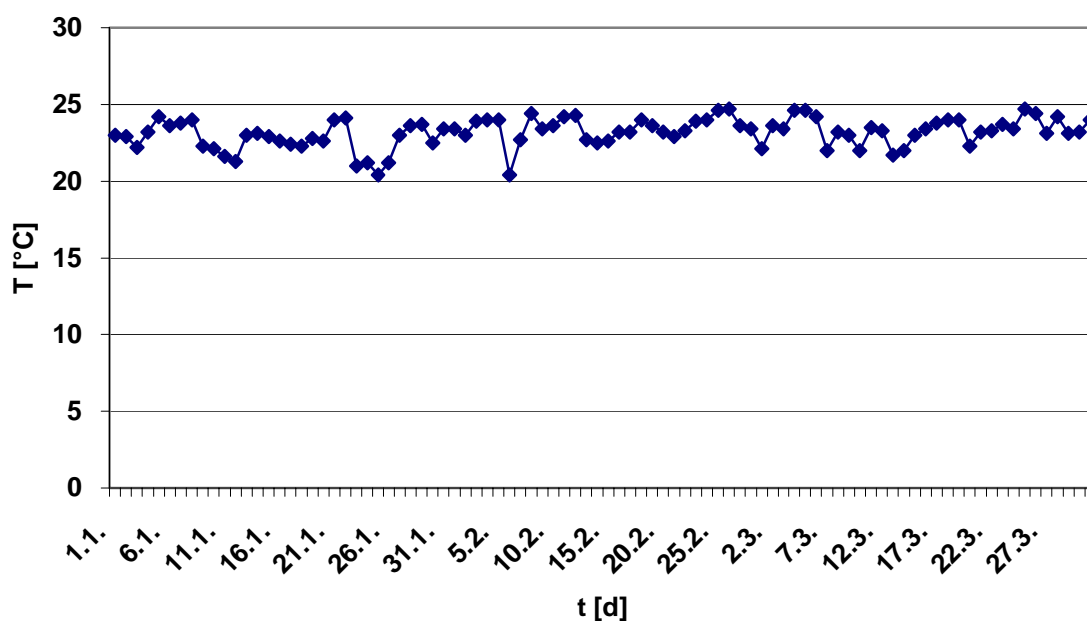
Po čiščenju, na MM4 izmerjena povprečna vrednost znaša 181 mg/l.



Slika 10: Biokemijska potreba po kisiku po merilnih mestih

3.5.3 Rezultati meritev temperature

Rezultati meritev temperature so razvidni iz naslednje slike (Slika 11). Temperatura na iztoku iz reaktorja se je gibala med 20 in 25°C in ni nikoli padla pod 20°C, ki pomeni spodnjo praktično mejo za normalno delovanje reaktorja.

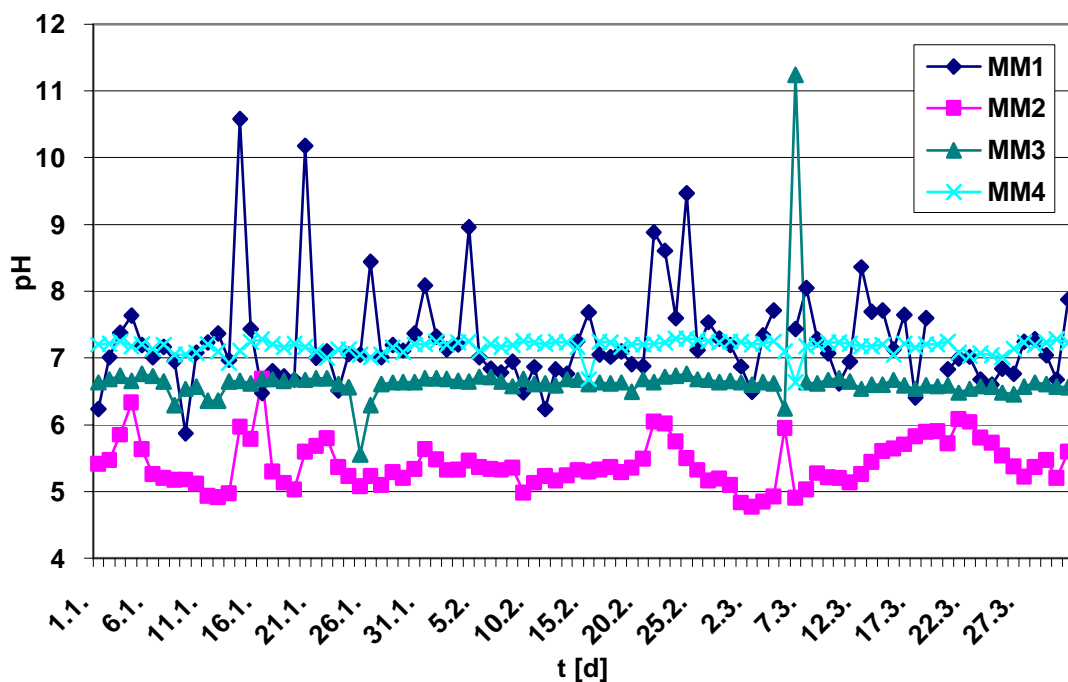


Slika 11: Temperatura na iztoku iz reaktorja (MM4)

3.5.4 Rezultati meritev pH-ja

Rezultati meritev (*Slika 12*) so pokazali velika nihanja vrednosti pH v odpadni vodi, ki priteka v čistilno napravo. Na toku proti reaktorju se pH vrednosti vse bolj uravnavajo zaradi izravnalne funkcije mešalno izravnalnega bazena, dikarbonatnega puferskega sistema in dodajanja NaOH. Nihanja pH v reaktorju so tako minimalna. Najnižja izmerjena vrednost na iztoku iz reaktorja je bila 6,6, najvišja 7,3, povprečna vrednost pa je znašala 7,2. Najnižja pH vrednost je bila zabeležena 6. marca, naslednji dan pa smo izmerili najvišjo vrednost KPK na tem merilnem mestu. Ta datum pade v obdobje, ko so bile na vseh merilnih mestih povišane vrednosti KPK in hlapnih organskih kislin. Po drugi strani lahko vidimo, da na ta dan ni bilo posebej nizkih vrednosti pH na iztoku iz bobnastega sita in na iztoku iz mešalno izravnalnega bazena, zato sklepamo, da je znižano pH vrednost povzročila večja obremenitev odpadne vode. Podobno nizka vrednost pH (6,7), ki smo jo na MM4 izmerili 15. februarja ni imela tako velikega učinka na odstranjevanje KPK, saj takrat obremenitve odpadne vode s KPK niso bile tako visoke.

Visoka pH vrednost na iztoku iz bazena za kondicioniranje je taka verjetno zaradi dodatka NaOH, za uravnavo pH v reaktorju.



Slika 12: pH po merilnih mestih

3.5.5 Rezultati meritev fosfatov ($\text{PO}_4\text{-P}$)

Rezultati meritev fosfatov so prikazani na naslednji sliki (Slika 13). Izmerjena povprečna vrednost fosfatov na MM2 znaša 29,4 mg/l, kar je nekaj manj kot navaja referenčni dokument⁵ za običajne vrednosti fosfatov v neobdelani pivovarniški odpadni vodi (30 – 100 mg/l). Po čiščenju na MM4 znaša izmerjena povprečna vrednost koncentracije fosfatov 32,3 mg/l.

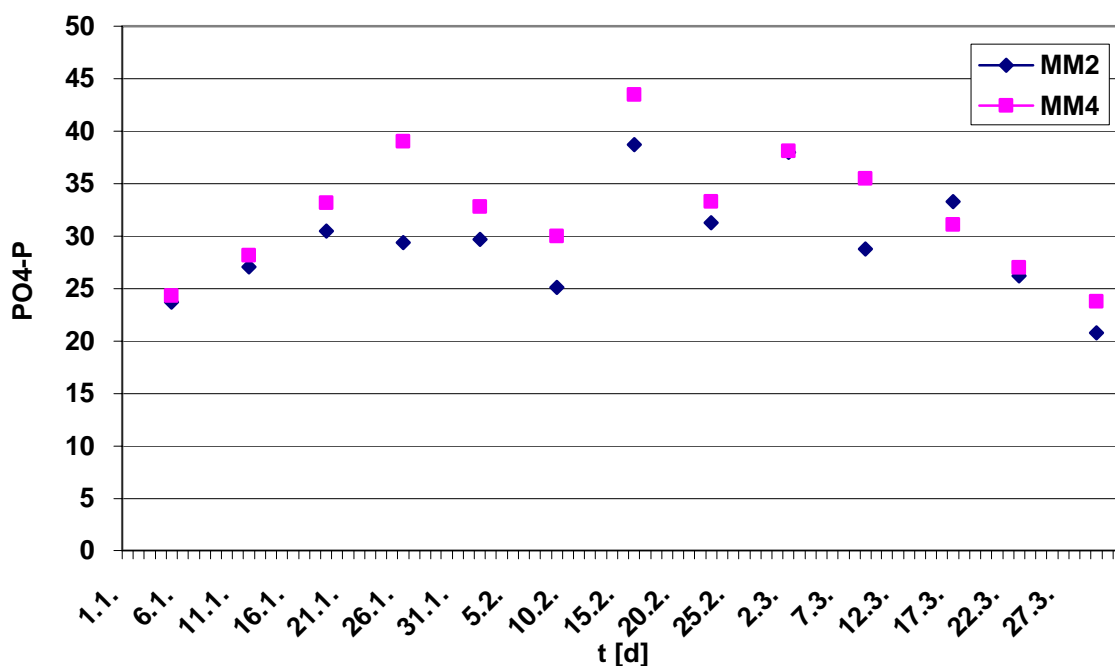
Meritve celotnega fosforja nismo izvajali in smo podatke pridobili iz monitoringa³⁷, ki ga na čistilni napravi izvaja Zavod za zdravstveno varstvo Maribor. Meritve so opravljali 15. in 16. 3. 2006 po metodi ISO 6878-pogl.8, izmerjena vrednost na MM1 je bila 28 mg/l, na MM2 pa 33 mg/l.

Mejne vrednosti fosforjevih spojin iz naprav za proizvodnjo piva in slada za iztok v kanalizacijo niso predpisane⁶, anaerobna čistilna naprava tudi ni predvidena za odstranjevanje teh spojin. Dobljeni rezultati so pripomoček za ugotavljanje ali je v reaktorju dovolj makrohranil za bakterije.

Opomba: Dušikove spojine

Tudi dušikovih spojin z anaerobno čistilno napravo ne odstranimo, je pa njegovo spremljanje potrebno, zaradi hranilnih potreb mikroorganizmov. Meritev dušikovih spojin v našem preskusu nismo izvajali, zato smo pridobili podatke iz obratovalnega

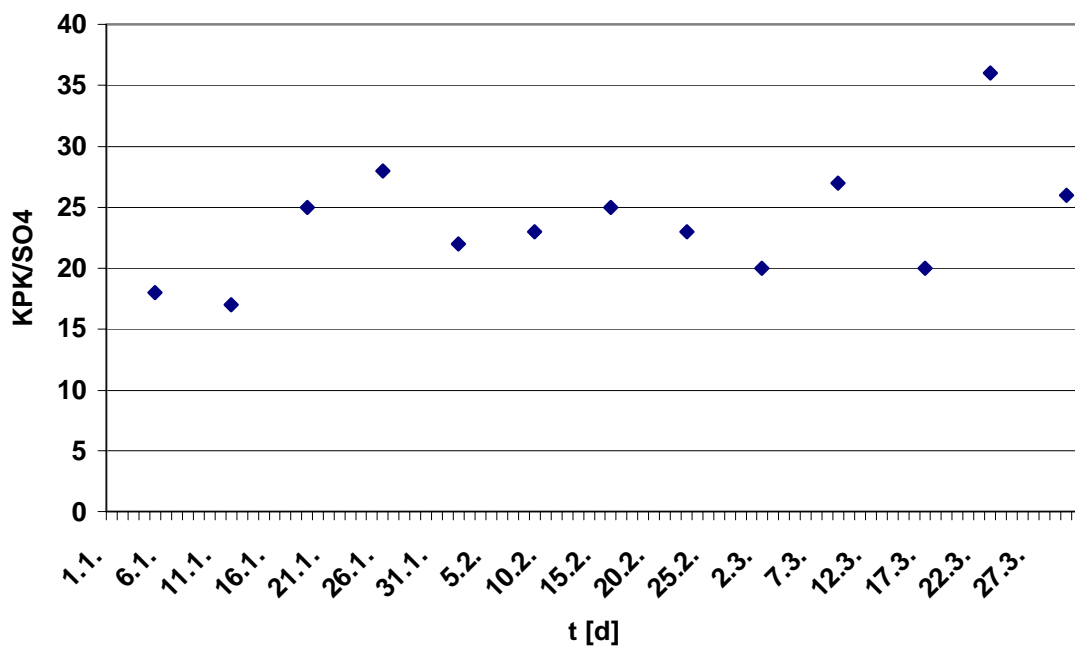
monitoringa³⁶. Meritve so opravljali 15. in 16. 3. 2006 po metodi ISO 5664 za amonijev dušik in DIN38409-28 za celotni dušik. Na MM1 so izmerili 6 mg/l NH₄-N, na MM4 pa 11 mg/l NH₄-N. Celotni dušik je na MM1 znašal 66 mg/l, na MM2 pa 37 mg/l. Mejna vrednost za amonijev dušik za odpadno vodo, ki odteka na čistilno napravo z zmogljivostjo enako ali večjo od 2000 PE, znaša 200 mg/l. To pomeni, da je izmerjena vrednost na odtoku iz pivovarniške anaerobne naprave, iz katere se voda v nadaljevanju odvaja še na aerobno čiščenje, usklajena s tem kriterijem. Nizka izmerjena vrednost amonijevega dušika na MM1 ne predstavlja nevarnosti za toksičnost. Celotni dušik pomeni vsoto organskega, amonijevega, nitratnega in nitritnega dušika. Izmerjena vrednost na vtoku v čistilno napravo, ki je znašala 66 mg/l in izmerjene vrednosti KPK (lastni rezultati, povprečna vrednost na MM1) ter celotnega dušika (monitoring³⁶), pomenijo oceno razmerja KPK:N:P=263:6,6:2,8. Za optimalno delovanje reaktorja je zaželeno²⁶ razmerje KPK:N:P=350:5:1. Iz tega sledi, da je v odpadni vodi, ki priteka na anaerobno čistilno napravo, dovolj makrohranil za normalno delovanje naprave.



Slika 13: Fosfati po merilnih mestih

3.5.6 Rezultati meritev sulfatov

Po podatkih iz literature vemo²³, da je spremljanje sulfatov v odpadni vodi potrebno, ker lahko posredno povzroči inhibicijo anaerobnih procesov in s tem poslabšanje odstranjevanja KPK. Do inhibicije zaradi nastajanja sulfida bi lahko prišlo pri razmerju KPK/SO_4^- v vstopni vodi manjšem od 7,5. Kot je razvidno iz naslednje slike (Slika 14) je bilo to razmerje ves čas našega spremljanja večje, zato sklepamo, da do inhibicije procesa (posredno), zaradi prisotnosti sulfata, v času našega spremljanja ni prišlo.



Slika 14: Razmerje KPK/sulfati na MM 2

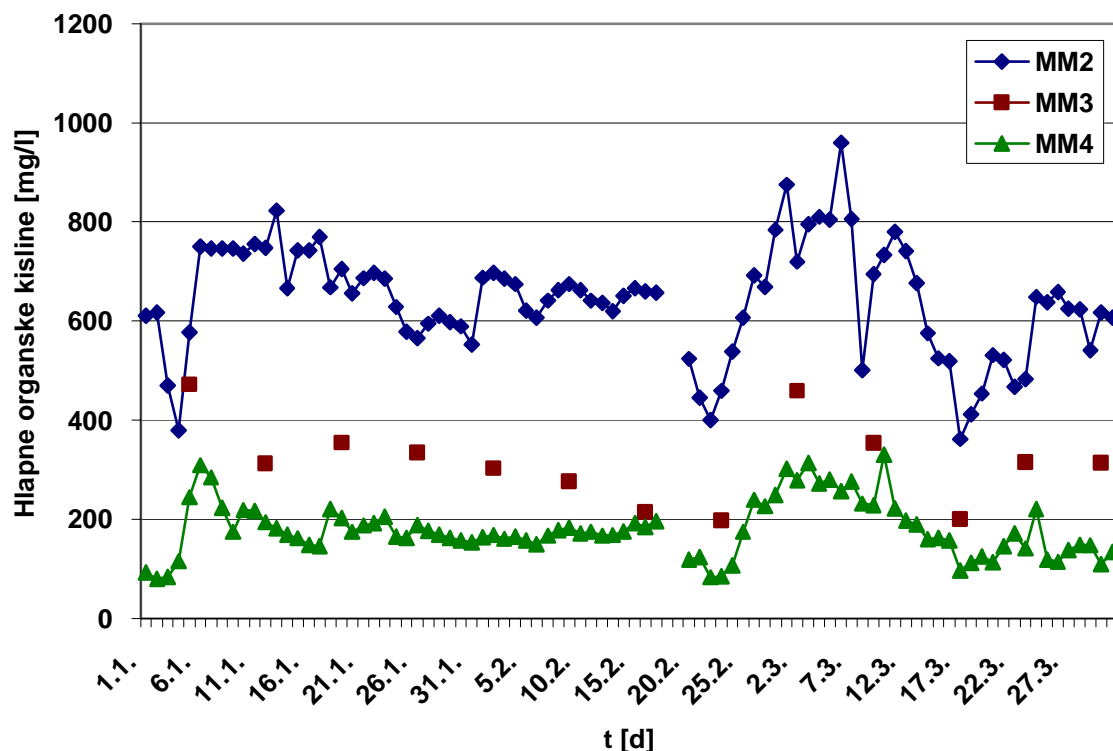
3.5.7 Rezultati meritev hlapnih organskih kislin

Referenčni dokument⁵ navaja, da morajo biti vrednosti nižjih maščobnih kislin v odpadni vodi reaktorja manjše od 50 mg/l, drugače pride do škodljivih učinkov na proces, v navodilih za obratovanje čistilne naprave²⁶ pa na odtoku iz čistilne naprave zahtevajo vrednosti manjše od 240 mg/l, saj večje koncentracije naznanjajo povečano obremenjenost okolja.

Rezultati našega preskusa so razvidni iz naslednje slike (Slika 15). Vrednosti hlapnih organskih kislin na MM2 nihajo med 362 in 960 mg/l, povprečna vrednost pa znaša 640 mg/l. Povišane vrednosti lahko opazimo v prvi polovici marca, ko je odpadna voda pred in po čiščenju v anaerobni napravi tudi bolj obremenjena s KPK.

Na MM3 so koncentracije organskih kislin že manjše, povprečna vrednost znaša 315,6 mg/l, kar lahko pripišemo obdelavi s kemikalijami (dodajanje NaOH), in povratnemu toku iz reaktorja (redčenje).

Na MM4 koncentracije nihajo med 79,8 in 331, povprečna vrednost pa je 179, 3 mg/l, kar je znotraj predpisanih vrednosti iz navodil za obratovanje naprave. Za boljše delovanje naprave bi bilo potrebno zmanjšati nihanja, saj vsako povišanje hlapnih organskih kislin poslabša delovanje reaktorja.



Slika 15: Hlapne organske kisline po merilnih mestih

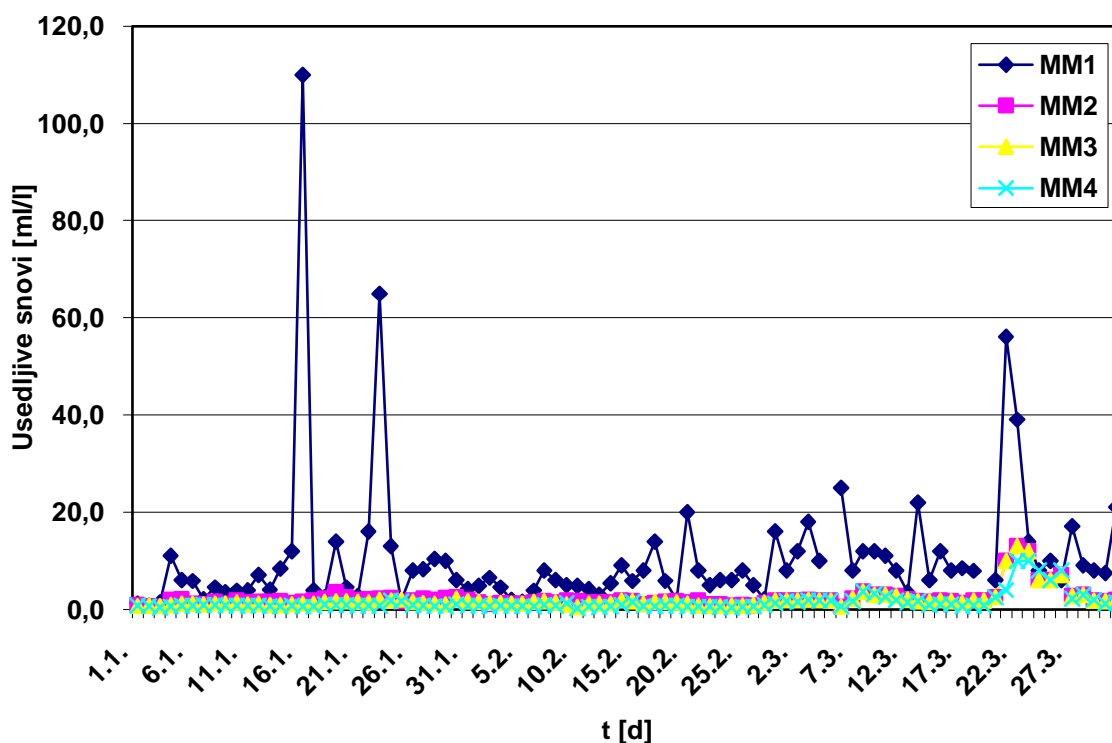
3.5.8 Rezultati meritev usedljivih snovi

V času našega preskusa je spremljanje usedljivih snovi v odpadni vodi dalo naslednje rezultate:

Na MM1 je bila povprečna vrednost 10,6 ml/l (MAX 110, MIN 0,8), na MM2 je povprečna vrednost padla na 2,2 ml/l (MAX 13, MIN 0,5), na MM3 je znašala 2 ml/l (MAX 13, MIN 0,4), na MM4 pa 1,5 (MAX 10, MIN 0,2).

Rezultati meritev usedljivih snovi so grafično predstavljeni na naslednji sliki (*Slika 16*). Na MM1 so vrednosti usedljivih snovi in tudi njihova nihanja velika, vendar se na MM2 že precej zmanjšajo zaradi izravnalne funkcije mešalno izravnalnega bazena in večjih količin vode. Povišane vrednosti usedljivih snovi na merilnih mestih MM2, MM3, MM4, ki smo jih vseeno zabeležili konec marca, lahko verjetno pripišemo obnovitvenim delom v pivovarni. V tem času je namreč pri polaganju ploščic v eni od pivovarniških kleti, prišlo do velikega izpiranja mivke v kanal.

Pri UASB napravah ima velik pomen možnost učinkovite opore plasti granul, saj je naraščanje blata majhno in bi radi njegovo izgubo preprečili. Tako so usedljive snovi v odtoku iz reaktorja pomemben parameter, ki ga je potrebno stalno spremljati. Izpiranje granul v omejenih količinah ni problematično, biti mora celo sproten cilj, vendar njihova količina v odpadni vodi na odtoku iz reaktorja ne sme trajno preseči 3 ml/ml²⁶. Glede na ta podatek in glede na mejno vrednost za iztok v kanalizacijo, ki znaša 20 ml/l je koncentracija usedljivih snovi na MM4, ustrežna.



Slika 16: Usedljive snovi po merilnih mestih

3.5.9 Izračun učinkov čiščenja

Za prikaz učinkovitosti anaerobnega in tudi aerobnega čiščenja odpadne pivovarniške vode, smo iz izmerjenih podatkov izračunali učinke čiščenja kemijske in biokemijske potrebe po kisiku.

Za anaerobni del čistilne naprave smo učinek čiščenja μ [%] izračunali po enačbi (1).

$$\mu = ((P_v - P_i) / P_v) * 100 \quad (1)$$

pri čemer pomeni:

μ – učinek čiščenja parametra odpadne vode [%]

P_v – koncentracija parametra odpadne vode na vtoku v anaerobni del čiščenja [mg/l]

Pi – koncentracija parametra odpadne vode na iztoku iz anaerobnega čiščenja [mg/l].

Za izračun učinka čiščenja komunalne čistilne naprave Laško, smo morali najprej izračunati povprečno vrednost parametra odpadne vode na vtoku v aerobni del čistilne naprave. Pri tem smo upoštevali pretoke pivovarniške in komunalne odpadne vode na vtoku v aerobni del čistilne naprave po enačbi (3). Urne povprečne vrednosti pretokov smo izračunali iz podatkov o dnevnih dotokih odpadnih vod po enačbah (4) in (5). Skupni povprečni učinek čiščenja smo izračunali po enačbi (2).

$$\mu = (P_{pov} - P_s) / P_{pov} * 100 \quad (2)$$

$$P_{pov} = (Q_p * P_p + Q_k * P_k) / (Q_p + Q_k) \quad (3)$$

$$Q_p = V_p / 24 \quad (4)$$

$$Q_k = V_k / 24 \quad (5)$$

Pri čemer pomeni:

μ - učinek čiščenja KČN[%]

P_{pov} - Povprečna vrednost parametra odpadne vode na vtoku na komunalni del ČN [mg/l]

P_s - Vrednost parametra na iztoku iz komunalnega (aerobnega) dela ČN [mg/l]

P_k = Vrednost parametra odpadne vode v komunalnih odpadnih vodah na vtoku na komunalni del ČN [mg/l]

P_p = Vrednost parametra odpadne vode v pivovarniških odpadnih vodah na iztoku iz pivovarniškega dela ČN [mg/l]

Q_p - Pretok pivovarniških odpadnih vod na vtoku na komunalni del ČN [m³/h]

Q_k - Pretok komunalnih odpadnih vod na vtoku na komunalni del ČN [m³/h]

V_p = Dnevni dotok pivovarniških odpadnih vod na komunalni del ČN [m³]

V_k = Dnevni dotok komunalnih odpadnih vod na komunalni del ČN [m³]

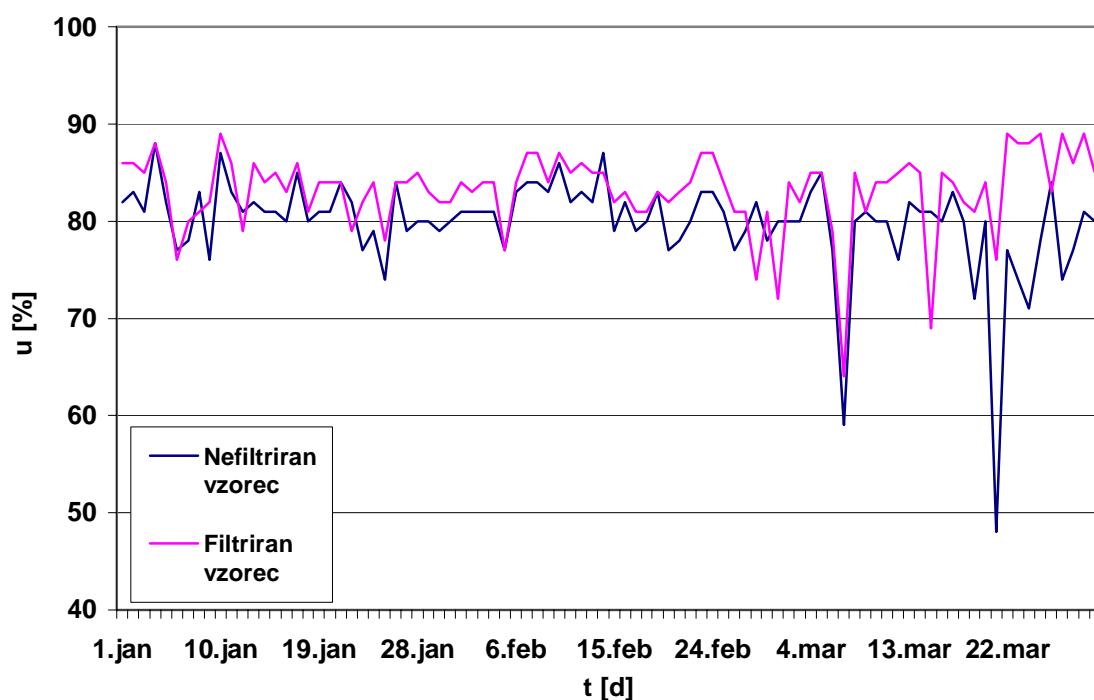
Podatke o vrednostih parametrov odpadne vode na vtoku in iztoku iz komunalnega (aerobnega) dela čistilne naprave ter o dnevnih dotokih pivovarniških in komunalnih odpadnih voda na komunalni del ČN smo pridobili od upravljavca komunalne čistilne naprave Laško (podjetje WTE d.o.o.)³⁷.

3.5.9.1 Učinek anaerobnega čiščenja na kemijsko potrebo po kisiku

Učinek anaerobnega čiščenja pivovarniške čistilne naprave na kemijsko potrebo po kisiku (KPK) je usklajen z napovedmi proizvajalca²⁶ in s podatki, ki jih za anaerobno čiščenje z UASB reaktorjem navaja referenčni dokument⁵ (75 – 85%).

Izračunana povprečna vrednost učinka anaerobnega čiščenja tako znaša 83% pri filtriranem vzorcu in 80% pri nefiltriranem. Iz naslednje slike (*Slika 17*) sta razvidni dve bistveni odstopanji. Prvo velja tako za filtriran, kot nefiltriran vzorec, izračunan učinek čiščenja je bil pri prvem 64% in pri drugem 59%. To poslabšanje učinka čiščenja se časovno ujema s povišanimi obremenitvami vstopne odpadne vode v tem času in porušenjem ravnotežja zaradi nizke vrednosti pH dva dni prej.

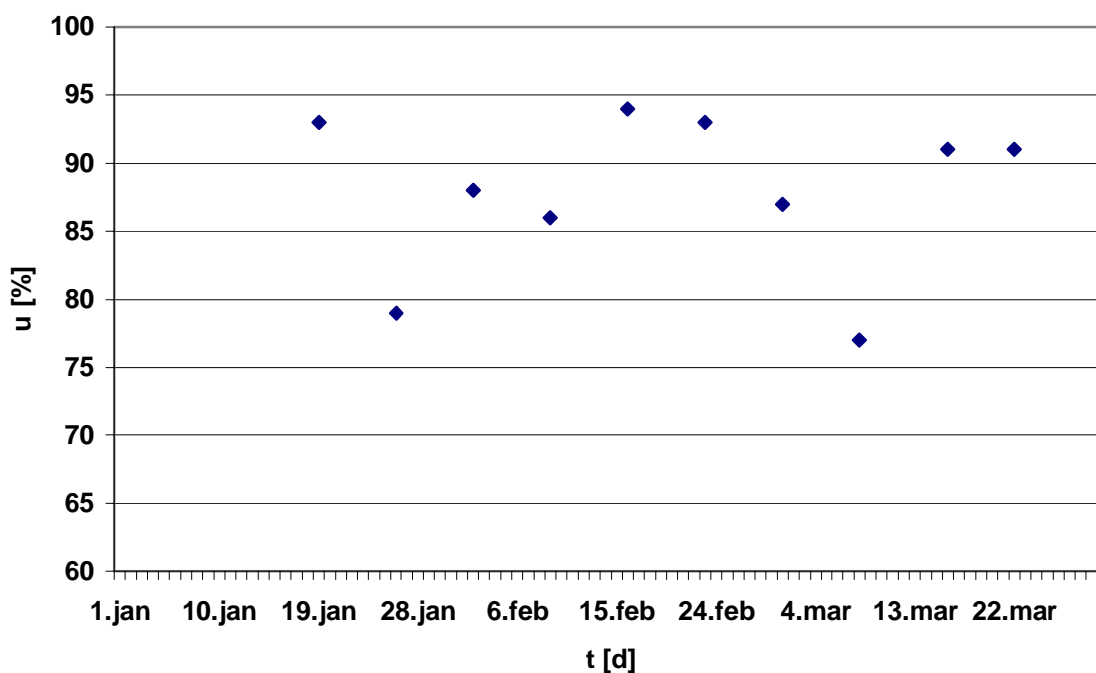
Drugo večje odstopanje smo ugotovili predvsem pri nefiltriranem vzorcu, učinek čiščenja je 22. marca znašal le 48%. Istega dne smo izmerili znatno povečane vrednosti usedljivih snovi v odpadni vodi na vseh merilnih mestih. Razlika med učinkom čiščenja za filtriran in nefiltriran vzorec na ta dan nam kaže na to, da so vzrok tako nizkemu učinku čiščenja za nefiltriran vzorec povečane vrednosti usedljivih snovi v odpadni vodi.



Slika 17: Učinek anaerobnega čiščenja na kemijsko potrebo po kisiku

3.5.9.2 Učinek anaerobnega čiščenja na biokemijsko potrebo po kisiku

Povprečna vrednost izračunanega učinka anaerobnega čiščenja na biokemijsko potrebo po kisiku (BPK_5) v pivovarniški čistilni napravi znaša 88%, v literaturi²³ pa za tovrstne sisteme navajajo 80-90 % učinek čiščenja na BPK_5 . Iz naslednje slike (*Slika 18*) je razvidno, da je bil učinek čiščenja slabši 24. januarja, ko je znašal 79 %. Slabšo učinkovitost pripisujemo povečanim vrednostim BPK_5 v odpadni vodi, ki takrat pritekala v čistilno napravo v tem času (glej graf rezultati meritev biokemijske potrebe po kisiku). Drugo zmanjšanje učinka čiščenja na BPK_5 je bilo 9. marca, v času ko je bilo v reaktorju očitno porušeno ravnotežje zaradi nihanja pH in visokih obremenitev vstopne odpadne vode s KPK.



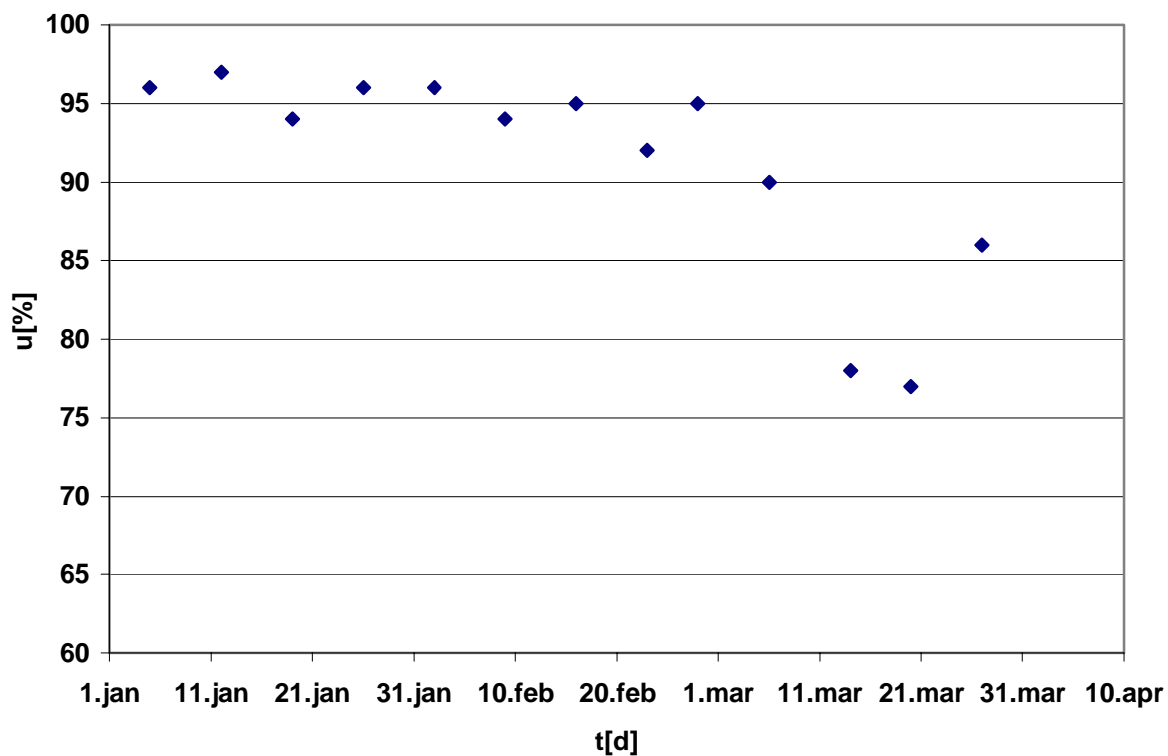
Slika 18: Učinek anaerobnega čiščenja na biokemijsko potrebo po kisiku

3.5.9.3 Učinek čiščenja KČN na kemijsko potrebo po kisiku

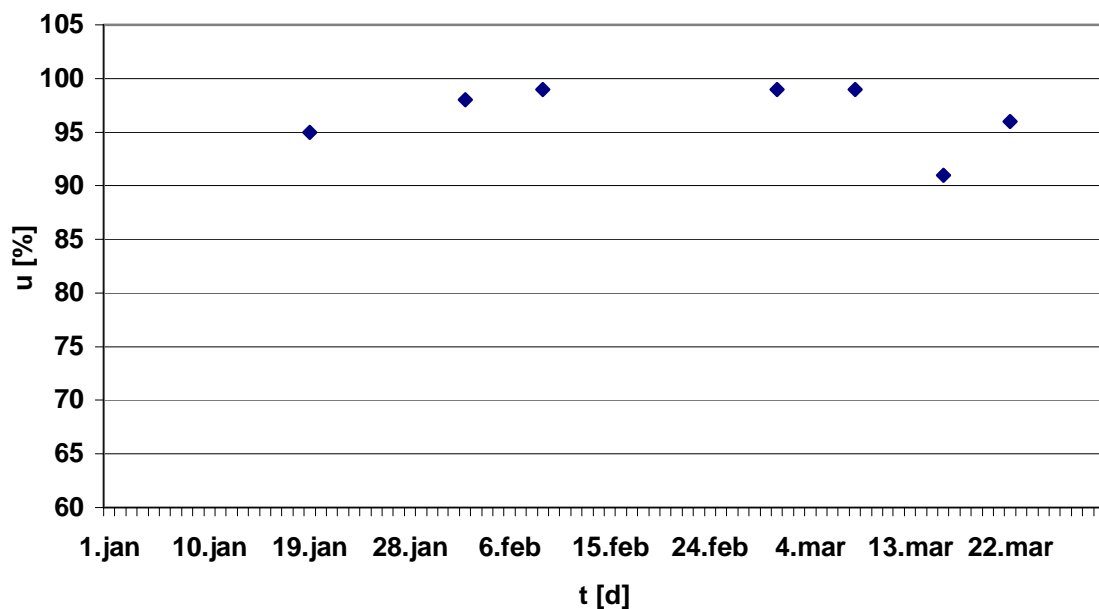
Učinek čiščenja KČN na KPK je znašal v povprečju 91%. Skupni učinek se poslabša v drugi polovici marca (*Slika 19*), ko je slabši tudi učinek anaerobnega čiščenja.

3.5.9.4 Učinek čiščenja KČN na biokemijsko potrebo po kisiku

Učinek čiščenja KČN na BPK₅ je znašal 97%. Kot je razvidno iz slike (*Slika 20*), večjih nihanj ni bilo, najnižji učinek čiščenja je bilo zaznati 17. marca, ko je znašal 91 %.



Slika 19: Učinek čiščenja KČN na kemijsko potrebo po kisiku



Slika 20: Učinek čiščenja KČN na biokemijsko potrebo po kisiku

3.5.10 Parametri čiščene odpadne vode na iztoku iz komunalne čistilne naprave

Za celovito sliko o značilnostih čiščene odpadne vode iz pivovarne, je potrebno pregledati rezultate analize odpadne vode na iztoku iz komunalne čistilne naprave (po anaerobnem in aerobnem čiščenju). V ta namen smo pregledali podatke, ki smo jih pridobili od upravljavca komunalne čistilne naprave Laško, podjetja WTE d.o.o.³⁷. V naslednji tabeli (*Tabela 14*) so podane povprečne vrednosti parametrov odpadne vode na iztoku iz komunalne čistilne naprave za obdobje prvih treh mesecev leta 2006, mejne vrednosti za iztok v vode po Uredbi o emisiji snovi pri odvajanju odpadnih vod iz objektov in naprav za proizvodnjo piva in slada⁶ (Ur. List RS št. 10/99 in 110/01) in vrednosti iz poglavja o najboljših razpoložljivih tehnologijah za sektor FDM v BREF dokumentu⁵.

Iz tabele je razvidno, da je kvaliteta čiščene pivovarniške vode usklajena s kriteriji, razen v primeru celotnega fosforja. Celotni fosfor presega mejne vrednosti iz uredbe in priporočene vrednosti iz BREF dokumenta⁵, njegova povprečna koncentracija znaša 25,4 mg/l. Situacija je takšna zato, ker kemijsko čiščenje (obarjanje) fosforja, ki je v okviru komunalne čistilne naprave predvideno, še ni v uporabi, tisto, ki ga občasno izvajajo v anaerobni čistilni napravi (dodajanje FeCl₃ v rezervoar za kondicioniranje), pa ne zadošča.

Tako čiščena voda iz komunalne čistilne naprave izteka v reko Savinjo.

Tabela 14: Vrednosti parametrov v odpadni vodi na iztoku iz komunalne čistilne naprave^{37,6,5(str.600)}

Parameter	Vrednost na iztoku iz komunalne čistilne [mg/l]	Mejna vrednost iz uredbe	Vrednost iz BREFA
KPK	34	120	< 125 mg/l
BPK5	4	20	< 25 mg/l
Amonij	0,27	10	
Nitrat	0,58		
Nitrit	0,05		
Celoten dušik	7,32		< 10
Celotni fosfor	25,43	2 1 (c)	0,4-5
pH	7,7	6,5 - 9	pH 6-9
Usedljive snovi	0,1	0,3	

(c) velja za odvajanje odpadne vode na občutljivih območjih, kot so določena v uredbi o emisiji snovi pri odvajanju odpadnih vod iz komunalnih čistilnih naprav (Uradni list RS, št. 35/96, 90/98 in 31/01).

4. ZAKLJUČKI

V teoretičnem delu smo najprej pregledali porabo sveže vode in nastajanje odpadne vode pivovarski industriji. Ko smo splošne podatke primerjali s tistimi iz Pivovarne Laško d.d., smo ugotovili precejšnjo usklajenost. Pri porabi sveže vode se pivovarna uvršča med povprečne porabnice v tej dejavnosti in je njeno delovanje usklajeno z priporočili za najboljše razpoložljive postopke iz BREF dokumenta.

Največji vir nastanka v pivovarniških odpadnih vodah predstavlja čiščenje opreme, najbolj pa odpadno vodo obremenjuje proizvodnja oziroma varjenje piva. Podatki o parametrih odpadne vode iz različnih porabnikov v Pivovarni Laško d.d. (proizvodnja, kotlovnica, hlajenje) kažejo usklajenost z mejnimi vrednostmi za iztok v kanalizacijo.

V okviru pregleda integriranih metod preprečevanja porabe vode in emisij, smo po pričakovanjih ugotovili, da Pivovarna Laško d.d. uporablja večino najboljših razpoložljivih tehnologij.

Za še boljše rezultate bi lahko v prihodnosti uvedli še nekatere izboljšave, npr:

- vpeljava podrobnejših meritev količin porabe vode in odpadnih vod
- izvedba water pinch analize ali uporaba matematične optimizacije za ugotavljanje možnosti ponovne uporabe odpadne vode
- recikliranje vode od izpiranja sladice
- uporaba druge metode filtracije ali optimizacija obstoječe.

V eksperimentalnem delu smo z meritvami potrdili pričakovanja, da pivovarna onesnažuje vodo predvsem s KPK in BPK₅. Za čiščenje teh dveh parametrov je pivovarna zgradila anaerobno čistilno napravo. Ugotovili smo, da je anaerobna čistilna naprava učinkovita, saj je bil povprečni učinek čiščenja na kemijsko potrebo po kisiku v času našega spremljanja 83% (za nefiltriran vzorec 80%). Pivovarniška odpadna voda je tako na vtoku v anaerobno čistilno napravo vsebovala povprečno 2798 mg/l KPK, po koncu čiščenja pa le še 463 mg/l. Učinek čiščenja na BPK₅ je bil še boljši, in sicer 88 %. Povprečna vrednost BPK₅ v odpadni vodi na vtoku na anaerobno čistilno napravo je bila 1456 mg/l na iztoku, po čiščenju pa 181 mg/l.

Učinek čiščenja in vrednosti izstopnega KPK in BPK₅ so bili v času našega spremljanja usklajeni s podatki iz literature, mejnimi vrednostmi za vtok v kanalizacijo in zahtevami iz BREF dokumenta o najboljših razpoložljivih tehnologijah, kar je razvidno iz tabele (Tabela 15).

Pri spremljanju obratovalnih pogojev se je potrdil podatek iz literature, da na delovanje anaerobne čistilne naprave vpliva med drugim tudi stopnja onesnaženosti čiščene odpadne vode, nihanja pH in prisotnost usedljivih snovi v odpadni vodi. Ko je bila odpadna voda bolj obremenjena s KPK in BPK₅, se je v reaktorju pojavilo neravnovesje, ki se je pokazalo v povečanih koncentracijah hlapnih organskih kislin in končno v učinku čiščenja na KPK in BPK₅. Ko se je v odpadni vodi iz pivovarn pojavila velika količina usedljivih snovi, se je poslabšal predvsem učinek čiščenja na KPK pri nefiltriranem vzorcu. Rezultati so pokazali tudi, da je v odpadni vodi dovolj hranil (P, N) za učinkovito biološko čiščenje, tako da jih ni potrebno dodajati. Ugotovili smo tudi, da

v vstopni odpadni vodi niso prisotni sulfati v tej meri, da bi povzročili inhibicijo anaerobnih procesov in poslabšali odstranjevanje organskih snovi. Potrdila se je pomembna vloga mešalno izravnalnega bazena, saj so bila nihanja merjenih parametrov pred vtokom vanj velika, na njegovem iztoku pa so se uravnala.

Tabela 15: Vrednosti KPK in BPK₅ na vtoku in iztoku, učinek čiščenja anaerobne čistilne naprave in primerjava z mejnimi vrednostmi in vrednostmi iz BREF dokumenta^{6,5}

	Izmerjena povprečna vrednost (lastni rezultati)	Mejne vrednosti	Vrednosti iz BREF dokumenta
KPK			
Vtok na ČN	2798 mg/l	/	1800 – 3000 mg/l
Iztok iz ČN	463 mg/l	120 mg/l	500 – 1000 mg/l
Učinek čiščenja	83%	/	75 – 85%
BPK₅			
Vtok na ČN	1456 mg/l	/	1000 – 1500 mg/l
Iztok iz ČN	181 mg/l	20 mg/l	/
Učinek čiščenja	88%	/	/

Iz dobljenih podatkov iz komunalne aerobne čistilne naprave je razvidno, da je kvaliteta očiščene pivovarniške vode, po anaerobni in aerobni obdelavi usklajena s kriteriji, razen v primeru celotnega fosforja. Celotni fosfor presega mejne vrednosti iz uredbe in priporočene vrednosti iz BREF dokumenta, ker kemijsko čiščenje (obarjanje) fosforja, ki je v okviru komunalne čistilne naprave predvideno, še ni v uporabi.

Tako čiščena voda iz čistilne naprave izteka v reko Savinjo. Na podlagi podatkov o parametrih odpadne vode po obdelavi in o onesnaženosti reke, lahko ugotovimo, da Pivovarna Laško d.d. zaenkrat prekomerno prispeva k onesnaženju z emisijami fosforjevih spojin.

Razen pri problemu fosforjevih spojin, ki je relativno lahko rešljiv, lahko ugotovimo, da je delovanje Pivovarne Laško d.d. na področju preprečevanja in nadzorovanja onesnaževanja vod usklajeno z kriteriji, ki jih za pridobitev IPPC dovoljenja predpisuje IPPC direktiva in relevanten referenčni dokument. Za še boljše stanje, poleg prej omenjenih ukrepov za zmanjševanje porabe in onesnaževanja vode, predlagamo da se čim prej uvede obarjanje fosforjevih spojin in da se v prihodnje merjenje parametrov na čistilni napravi izvaja po ISO standardih. Prav tako predlagamo, da pivovarna svoje izsledke o uporabljenih tehnologijah, ki prispevajo k zmanjševanju onesnaževanja vode, posreduje drugim pivovarnam doma in v Evropi.

S tem diplomskim delom smo poskušali narediti celovit pregled ravnanja z vodo v pivovarni. Izbira teme diplomskega dela je nastala v dogovoru s Pivovarno Laško d.d., na podlagi pisnega poizvedovanja o morebitni problematiki iz področja okolja. Izsledke teoretičnega dela diplomske naloge bodo tako lahko uporabili pri pripravi vloge za IPPC dovoljenje, izsledki eksperimentalnega dela pa bodo dali informacijo o učinkovitosti čistilne naprave in izboljšali vpogled v njen sistem delovanja. Ker gre za novo napravo (zgrajena v letu 2005, trenutno v fazi poskusnega obratovanja), so izkušnje z njo omejene, in ker podobne čistilne naprave v slovenski industriji ni, je vsak prispevek k izboljšanju razumevanja njenega delovanja dragocen, ker lahko pripomore k boljšemu upravljanju in posledično boljši učinkovitosti čiščenja odpadnih vod.

5 VIRI

1. Svetovni dan varstva okolja. Novice, 3.6.2005, Statistični Urad Republike Slovenije.
http://www.stat.si/novice_poglej.asp?ID=581 (28. maj 2006).
2. Lallana, C., Krinner W.J., Estrela, T., Nixon, S., Leonard, J., Berland, J.M. 2001. Sustainable water use in Europe. Part 2. Demand management. Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities: 94 str.
3. Kotronarou, A., Iacovidou-Anastasiadou, K. 2001. Integrated pollution control, compliance and enforcement of EU environmental legislation to industries (IPPC and non IPPC) of the food production/processing sector. Final report. Athens. National Observatory of Athens, Hellenic Ministry for the Environment, Physical Planning and Public Works:44 str.
http://ec.europa.eu/environment/impel/pdf/food_report_main.pdf (3. jun. 2006)
4. Direktiva Sveta 96/61/ES o celovitem preprečevanju in nadzoru onesnaževanja.
<http://eippcb.jrc.es/pages/Directive.htm> (8. okt. 2006)
5. Reference document on best available techniques in the food, drink and milk industries, Integrated pollution prevention and control, 2006. European commission, Directorate-general JRC, Institute for prospective technological.
http://okolje.arso.gov.si/ippc/bref/20060118_080244_fdm_final_0106.pdf (4. apr. 2006)
6. Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadnih vod iz objektov in naprav za proizvodnjo piva in slada (Ur.l. RS, št. 10/1999 in 110/2001).
7. Program prilagajanja zahtevam za pridobitev okoljevarstvenega dovoljenja. 2004. Pivovarna Laško, d.d.: 68 str. (Interni dokument).
8. Fillaudeau, L., Blanpain-Avet, P., Daufin, G. Water, Wastewater and waste management in brewing industries. *Journal of cleaner production* 14, 5. (2006) 463-471.
9. How beer is made. The brewers of Europe.
http://www.brewersofeurope.org/asp/facts_figures/ff_how_beer.asp (25. jul. 2006)
10. Monitoring kakovosti površinskih vodotokov v Sloveniji v letu 2004. 2006. Agencija Republike Slovenije za okolje: 65.
http://www.arso.gov.si/podro~cja/vode/poro~cila_in_publikacije/povrsinski_2004.pdf
11. Uredba o kemijskem stanju površinskih vod (Ur. L. RS, št. 11/02).

12. Monitoring kakovosti površinskih vodotokov v Sloveniji v letu 2003. 2005. Agencija Republike Slovenije za okolje: 74 str

http://www.arso.gov.si/podrocja/vode/porocila_in_publikacije/porocilo_reke_2003.pdf (19. apr. 2006)
13. Pollution Prevention and Abatement Handbook 1998: Toward cleaner production. 1999. Washington, The World Bank Group: 457.

http://www-wds.worldbank.org/external/default/WDSContentServer/IW3P/IB/1999/06/03/000094946_99040905052283/Rendered/PDF/multi0page.pdf (25. jul. 2006)
14. Meritve v proizvodnji. 2006. Pivovarna Laško, interni vir.
15. Poročilo o obratovalnem monitoringu odpadnih vod za leto 2005 za podjetje Pivovarna Laško, d.d. 2006. Zavod za zdravstveno varstvo Maribor. 16 str.
16. Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadnih vod iz naprav za hlajenje ter naprav za proizvodnjo pare in vroče vode (Ur.l. RS, št. 28/2000).
17. Pregrad, B., Musil, V. 1999. Tehnologija in integrirano varstvo okolja. Dotis učbenika iz leta 1995. Maribor, Univerza v Mariboru, Ekonomsko-poslovna fakulteta: 303 str.
18. Yoo, C.K., Lee, T.Y., Il, M., Jung, J.H., Han, C.H., Lee, I. Water Reuse Network Design in Process Industries: State of the art. Monograph. Eco-Industrial Park Workshop: 9.

<http://www.kiche.or.kr/files/2006SS2.pdf> (25. jul. 2006)
19. Guidance Note for Establishing BAT in the Brewing Industry. 2002. The Brewers of Europe.

<http://www.brewersofeurope.org/docs/publications/guidance.pdf> (25. jul. 2006)
20. CIAA Background Document for the Technical Working Group on the Food and Drink BAT Reference Document Rev. 7. 2002. CIAA.

<http://72.14.221.104/search?q=cache:krYY0JCISbUJ:www.ciaa.be/documents/positions/ippc/ch1.pdf+CIAA+background+document+for+the+technical+working+group+on+the+food+and+drink+BAT+reference+document&hl=sl&ct=clnk&cd=1> (25. jul. 2006)
21. ETBPP: Reducing the Water and Effluent Costs in Breweries. 1998. Environwise (UK) and Dames and Moore Ltd: 42.

<http://www.p2pays.org/ref/23/22892.pdf> (25. jul. 2005)
22. Korsström, E., Lampi, M., Best available techniques (BAT) for the Nordic dairy industry. 2001. Nordic Council of Ministers. TemaNord 2001: 586.

<http://www.norden.org/pub/ebook/2001-586.pdf> (25. jul. 2005)

23. Grady, C.P., Daigger, G.T., Lim, H.C. 1999. Biological wastewater treatment. 2nd edition. New York, Marcel Dekker, Inc.: 1076.
24. Roš, M. 2001. Biološko čiščenje odpadne vode. 1.natis. Ljubljana, GV založba: 243 str.
25. Field, J., Sierra, R. Anaerobic granular sludge bed technology pages. 2002. (24. avg. 2005).
<http://www.uasb.org/discover/agsb.htm> (15. sept. 2006)
26. Čistilna naprava Laško. Postrojenje za predhodno obdelavo pivovarniških odpadnih vod. Navodila za uporabo. 2005. Riše H. Laško, Pivovarna Laško d.d.: 114 str. (Interni dokument).
27. Poslovnik za obratovanje in vzdrževanje. Navodila za uporabo. Čistilna naprava Laško. 2005. WTE: 59 str. (Interni dokument)
28. Roš, M., Drolc, A. 2004. Navodila za vaje pri predmetih Onesnaževanje in zaščita voda. Nova Gorica, Politehnika Nova Gorica: 54 str.
29. Working procedure LCK 014 COD cuvette test. HACH LANGE d.o.o. (17. okt. 2005).
http://www.hach-lange.de/shop/action_q/download%3Bdocument/DOK_ID/12694/type/pdf/lkz/DE/spkz/de/TOKEN/MZBm8jqjwXdUsZ9RXoEVZHhLS34/M/MldajQ/AD_014_M_Druckf_blaue.pdf (25. jul. 2005)
30. Working procedure LCK 114 COD cuvette test. HACH LANGE d.o.o. (17. okt. 2005).
http://www.hach-lange.de/shop/action_q/download%3Bdocument/DOK_ID/12697/type/pdf/lkz/DE/spkz/de/TOKEN/MZBm8jqjwXdUsZ9RXoEVZHhLS34/M/G18VdQ/AD_114_K_Druckf_burgund.pdf (25.7.2005)
31. Working procedure LCK 555 BOD5 cuvette test. HACH LANGE d.o.o.. (17. okt. 2005).
http://www.hach-lange.de/shop/action_q/download%3Bdocument/DOK_ID/12722/type/pdf/lkz/DE/spkz/de/TOKEN/MZBm8jqjwXdUsZ9RXoEVZHhLS34/M/AtD2fg/AE_555_K_Druckf_burgund.pdf (25.7.2005)
32. Working procedure LCK 555 BOD5 – BioKit. HACH LANGE d.o.o. (19. apr. 1999).
http://www.hach-lange.de/shop/action_q/download%3Bdocument/DOK_ID/4460/type/pdf/lkz/DE/spkz/de/TOKEN/MZBm8jqjwXdUsZ9RXoEVZHhLS34
33. Working procedure LCK 365 Organic acid cuvette test. HACH LANGE d.o.o. (18. okt. 2005).

http://www.hach-lange.de/shop/action_q/download%3Bdocument/DOK_ID/12971/type/pdf/lkz/DE/spkz/de/TOKEN/MZBm8jqjwXdUsZ9RXoEVZHhLS34/M/_c55-w/AD_365_E_Druckf_burgund.pdf (25. jul. 2005)

34. Working procedure LCK 350 Phosphate cuvette test, DosiCap Zip. HACH LANGE d.o.o. (18. okt. 2005).

http://www.hach-lange.de/shop/action_q/download%3Bdocument/DOK_ID/12961/type/pdf/lkz/DE/spkz/de/TOKEN/MZBm8jqjwXdUsZ9RXoEVZHhLS34/M/daNFnw/AD_350_I_Druckf_schwarz.pdf (25. jul. 2005)

35. Working procedure LCK 353 Sulphate cuvette test. HACH LANGE d.o.o. (18. okt. 2005).

http://www.hach-lange.de/shop/action_q/download%3Bdocument/DOK_ID/12963/type/pdf/lkz/DE/spkz/de/TOKEN/MZBm8jqjwXdUsZ9RXoEVZHhLS34/M/RzPPMA/AD_353_I_Druckf_blau.pdf (25. jul. 2005)

36. Pivovarna Laško d.d. – obratovalni monitoring odpadnih vod za marec 2006. 2006. Zavod za zdravstveno varstvo Maribor: 5 str.

37. Rezultati obratovalnih parametrov Čistilne naprave Strensko (1.1. – 31.3. 2006). 2006. Laško, WTE d.o.o. (Interni vir).

PRILOGE

Priloga A: Rezultati

Tabela a: Rezultati MM1

Datum	pH avtomatska meritev	pH ročna meritev	KPK nefiltriran vzorec [mg/l]	KPK filtriran vzorec [mg/l]	BPK ₅ [mg/l]	Usedljive snovi [ml/l]
1.1.	6,5	6,2	735	682		1,2
2.1.	7,2	7,0	703	613		0,8
3.1.	7,6	7,4	600	545		1,4
4.1.	6,6	7,6	4516	3394		11,0
5.1.	7,0	7,2	3314	2983		6,0
6.1.	7,2	7,0	2747	2548		5,8
7.1.	9,6	7,2	907	799		2,1
8.1.	4,2	7,0	2781	2421		4,5
9.1.	7,3	5,9	745	541		3,5
10.1.	7,2	7,1	5565	4950		3,8
11.1.	6,7	7,2	3375	3172		4,0
12.1.	6,7	7,4	2970	2619		7,0
13.1.	6,3	7,0	3197	2954		4,1
14.1.	6,9	10,6	2246	1894		8,3
15.1.	6,9	7,4	6424	5267		12,0
16.1.	6,6	6,5	3288	2783		110,0
17.1.	5,7	6,8	4371	3785		4,0
18.1.	6,6	6,7	3338	2142		2,4
19.1.	3,2	6,7	3807	3513	1852	14,0
20.1.	6,5	10,2	3610	3500		4,5
21.1.	5,9	7,0	2904	2819		2,8
22.1.	7,5	7,1	3321	2987		16,0
23.1.	6,5	6,5	3705	2712		65,0
24.1.	6,4	7,1	4134	2606		13,0
25.1.	6,7	7,1	4075	3174		1,8
26.1.	7,4	8,4	4461	4067	2125	8,0
27.1.	6,4	7,0	4338	2813		8,2
28.1.	6,9	7,2	3373	3023		10,3
29.1.	6,1	7,1	3053	2713		10,0
30.1.	8,4	7,4	795	695		6,0
31.1.	6,1	8,1	4225	2635		4,2
1.2.	6,6	7,3	4011	3576		4,8
2.2.	6,4	7,1	2976	2442	1489	6,5
3.2.	6,7	7,2	3855	3384		4,5
4.2.	8,7	9,0	3912	3698		2,0

se nadaljuje

nadaljevanje

Datum	pH avtomatska meritev	pH ročna meritev	KPK nefiltriran vzorec [mg/l]	KPK filtriran vzorec [mg/l]	BPK ₅ [mg/l]	Usedljive snovi [ml/l]
5.2.	6,6	7,0	934	829		1,5
6.2.	6,1	6,8	1455	909		3,8
7.2.	9,5	6,8	3755	3350		8,0
8.2.	5,8	6,9	3427	3114		6,0
9.2.	9,0	6,5	2859	2742	1355	5,0
10.2.	6,4	6,9	2787	2653		4,8
11.2.	5,9	6,2	2741	2591		4,2
12.2.	6,4	6,8	2702	2520		3,0
13.2.	6,3	6,8	2532	2178		5,4
14.2.	7,8	7,3	5931	5764		9,0
15.2.	7,3	7,7	2856	2654		5,8
16.2.	6,0	7,1	3095	2974	1331	8,0
17.2.	8,8	7,0	2894	2656		14,0
18.2.	6,3	7,1	563	471		5,8
19.2.	6,8	6,9	405	379		1,9
20.2.	9,3	6,9	4651	1814		20,0
21.2.	8,8	8,9	2919	2196		8,0
22.2.	6,7	8,6	2846	1845		5,0
23.2.	9,1	7,6	3476	2989	1555	6,0
24.2.	8,5	9,5	3829	3200		6,0
25.2.	8,4	7,1	4658	3956		8,0
26.2.	8,8	7,5	4528	4444		5,0
27.2.	6,6	7,3	4439	4274		2,1
28.2.	6,2	7,2	5500	4738		16,0
1.3.	7,7	6,9	3874	3471		8,0
2.3.	3,6	6,5	8368	7744	2168	12,0
3.3.	6,4	7,3	6187	5739		18,0
4.3.	7,4	7,7	955	780		10,0
5.3.						
6.3.	6,9	7,4				25,0
7.3.	5,9	8,1	5305	3912		8,0
8.3.	7,1	7,3	4116	3741		12,0
9.3.	6,7	7,1	4019	3395	766	12,0
10.3.	6,4	6,6	2687	2386		11,0
11.3.	6,4	6,9	2444	2313		8,0
12.3.	10,4	8,4	964	806		3,5
13.3.	6,3	7,7	303	217		22,0
14.3.	6,2	7,7	3472	2509		6,0
15.3.	8,2	7,1	2139	2079		12,0
16.3.	7,0	7,7	2909	1501		8,0

se nadaljuje

nadaljevanje

Datum	pH avtomatska meritev	pH ročna meritev	KPK nefiltriran vzorec [mg/l]	KPK filtriran vzorec [mg/l]	BPK ₅ [mg/l]	Usedljive snovi [ml/l]
17.3.	11,0	6,4	2887	2268	1244	8,5
18.3.	10,0	7,6	1611	811		7,9
19.3.						
20.3.	6,3	6,8	1800	1380		6,0
21.3.	7,5	7,0	3503	3149		56,0
22.3.	6,7	7,0	1564	1559		39,0
23.3.	6,8	6,7	4142	3712	1453	14,0
24.3.	6,5	6,6	2459	2240		8,0
25.3.	11,5	6,8	1972	1337		10,0
26.3.	6,9	6,8	1863	1321		6,0
27.3.	6,1	7,2	3688	3313		17,0
28.3.	6,3	7,3	2774	2616		9,0
29.3.	8,5	7,0	1775	1579		8,0
30.3.	6,1	6,7	1757	1572		7,5
31.3.	7,9	7,9	2035	1662		21,0
Povprečne vrednosti:	7,1	7,3	3100	2630	1534	10,6

Tabela b: Rezultati na MM2

Dat.	V [m ³]	pH avtomatska meritev	pH ročna meritev	KPK nefiltriran [mg/l]	KPK filtriran [mg/l]	BPK ₅ [mg/l]	PO ₄ ⁻ P [mg/l]	SO ₄ [mg/l]	Organske kisline [mg/l]	Used. snovi [ml/l]
1.1.	1985	6,6	5,4	2397	2303				611	0,9
2.1.	1544	6,9	5,5	2315	2229				617	0,7
3.1.	1214	6,5	5,9	1913	1868				470	0,5
4.1.	2364	7,3	6,3	3113	2318				379	2,0
5.1.	3077	6,5	5,6	2827	2542		23,7	141	577	2,1
6.1.	3757	6,3	5,3	2837	2268				750	1,2
7.1.	2970	6,2	5,2	2853	2536				746	1,0
8.1.	2085	6,1	5,2	3023	2439				747	1,5
9.1.	1366	6,3	5,2	2495	2373				746	1,2
10.1	1864	6,1	5,1	4183	3854				736	1,9
11.1	2167	6,0	4,9	3768	3516				755	1,4
12.1	2351	6,0	4,9	3341	2427		27,1	141	748	1,5
13.1	2735	6,1	5,0	3718	3444				823	1,5
14.1	2948	7,0	6,0	3460	3230				666	1,6
15.1	2467	6,9	5,8	3273	3088				742	1,3

se nadaljuje

nadaljevanje

Dat.	V [m ³]	pH avtomatska meritev	pH ročna meritev	KPK nefiltriran [mg/l]	KPK filtriran [mg/l]	BPK ₅ [mg/l]	PO ₄ ⁻ P [mg/l]	SO ₄ [mg/l]	Organske kislinae [mg/l]	Usedljive snovi [ml/l]
16.1.	1992	6,8	6,7	2999	2720				742	1,5
17.1.	2199	6,4	5,3	3719	3227				769	1,8
18.1.	2331	6,5	5,1	3473	2977				668	2,2
19.1.	2584	6,3	5,0	3572	3061	1684	30,5	122	705	3,5
20.1.	2936	6,8	5,6	3367	3004				656	2,5
21.1.	3003	6,6	5,7	3357	3017				686	2,0
22.1.	2322	6,6	5,8	2854	2734				697	2,1
23.1.	1629	6,6	5,4	3006	2745				685	2,2
24.1.	1909	6,4	5,2	3180	2872				628	2,3
25.1.	2030	6,3	5,1	2620	2124				578	1,5
26.1.	2481	6,4	5,2	3721	3137	2318	29,4	113	566	1,8
27.1.	2935	6,2	5,1	3209	3196				595	2,2
28.1.	3255	6,3	5,3	3198	2920				611	2,0
29.1.	2491	6,7	5,2	3194	2798				598	2,3
30.1.	1980	6,3	5,3	2900	2685				589	2,5
31.1.	2671	9,0	5,6	3375	3255				553	2,0
1.2.	3115	6,6	5,5	3288	3081				687	1,4
2.2.	3227	6,6	5,3	3309	3000	1450	29,7	138	697	1,0
3.2.	3484	6,3	5,3	3243	3090				685	1,3
4.2.	3195	6,3	5,5	3315	3126				674	1,2
5.2.	2278	6,6	5,4	2516	2312				620	1,2
6.2.	1491	8,9	5,3	3162	2961				607	1,4
7.2.	1955	6,6	5,3	3725	3315				641	1,6
8.2.	1874	6,4	5,4	3623	3307				662	1,4
9.2.	1550	6,2	5,0	3777	2883	1795	25,1	126	674	1,9
10.2.	2745	6,2	5,1	3579	3051				662	1,6
11.2.	3212	6,7	5,2	3038	2702				641	1,4
12.2.	2697	6,5	5,2	3018	2770				637	1,4
13.2.	2334	6,2	5,2	2889	2445				619	1,4
14.2.	2724	6,2	5,3	4701	3225				651	1,8
15.2.	2729	6,2	5,3	3468	3078				666	1,6
16.2.	3257	6,3	5,3	3442	3093	1356	38,7	126	659	1,0
17.2.	3938	6,7	5,4	3241	2943				657	1,3
18.2.	2802	6,5	5,3	3048	2762					1,5
19.2.	1950	6,4	5,4	3029	2788					1,6
20.2.	1482	7,2	5,5	2568	2336				524	1,4
21.2.	1712	7,5	6,1	2241	2074				445	1,8
22.2.	1939	7,4	6,0	2238	1908				400	1,0
23.2.	2518	6,9	5,7	2638	2392	1294	31,3	106	459	1,0
24.2.	3644	6,6	5,5	2956	2698				539	0,8

se nadaljuje

nadaljevanje

Dat.	V [m ³]	pH avtomatska meritev	pH ročna meritev	KPK nefiltriran [mg/l]	KPK filtriran [mg/l]	BPK ₅ [mg/l]	PO ₄ ⁻ P [mg/l]	SO ₄ [mg/l]	Organske kislinae [mg/l]	Usedljive snovi [ml/l]
25.2.	4016	6,2	5,3	3404	3100				606	0,9
26.2.	2990	6,3	5,2	3469	3204				692	0,8
27.2.	2984	6,2	5,2	3418	3106				669	1,3
28.2.	3719	6,2	5,1	4176	2274				784	1,8
1.3.	3005	6,9	4,8	4349	3858				875	1,9
2.3.	3444	5,8	4,8	4392	2315	1840	38,0	115	720	1,9
3.3.	3838	6,7	4,9	4857	4395				795	2,0
4.3.	3198	6,0	4,9	4536	3902				810	1,9
5.3.	2292	4,8	6,0	4647	4227				805	1,8
6.3.	2197	6,2	4,9	3909	3459				960	0,6
7.3.	2522	6,1	5,0	4633	3829				806	2,2
8.3.	3195	6,6	5,3	2661	1977				501	3,6
9.3.	3787	6,4	5,2	4203	3654	823	28,8	136	695	3,0
10.3.	3988	6,5	5,2	3775	3170				734	3,0
11.3.	2965	6,5	5,1	3463	3463				780	2,8
12.3.	2276	7,0	5,3	3210	3210				741	2,1
13.3.	1864	6,7	5,4	2945	2945				677	1,6
14.3.	2274	7,3	5,6	3076	2787				575	1,5
15.3.	2914	7,3	5,6	2648	2525				525	1,9
16.3.	3144	7,4	5,7	2829	1294				519	1,7
17.3.	3871	7,4	5,8	2736	2465	734	33,3	124	362	1,3
18.3.	2990	7,5	5,9	2681	2305				412	1,9
19.3.	1930	7,3	5,9	2485	2212				453	1,8
20.3.	1515	7,5	5,7	2061	1729				531	2,5
21.3.	2085	7,4	6,1	2990	1772				521	10,0
22.3.	2577	7,3	6,0	1536	1186				467	13,0
23.3.	2687	7,1	5,8	3541	2867	1268	26,2	78	483	12,0
24.3.	3016	6,7	5,7	3379	2938				648	6,0
25.3.	3111	6,1	5,5	2947	2615				638	6,0
26.3.	2594	5,8	5,4	2948	2614				658	7,0
27.3.	2114	5,5	5,2	3457	1709				625	2,8
28.3.	2633	5,7	5,4	3412	3176				624	3,0
29.3.	3703	5,9	5,5	2605	2379				541	1,8
30.3.	2891	6,3	5,2	2829	2572		20,8	98	617	1,7
31.3.	2878	8,5	5,6	2610	2351				606	2,0
P.v.:	2630	6,6	5,4	3224	2798	1456	29,4	120	641	2,2

Tabela c: Rezultati na MM3

Datum	pH avtomatska meritev	pH ročna meritev	KPK nefiltriran vzorec [mg/l]	KPK filtriran vzorec [mg/l]	Organske kisline [mg/l]	Usedljivost snovi [ml/l]
1.1.	6,6	6,6				0,7
2.1.	6,6	6,7				0,8
3.1.	6,6	6,7				0,7
4.1.	6,6	6,7				0,9
5.1.	6,6	6,8	1252	1053	472,0	1,1
6.1.	6,6	6,7				1,1
7.1.	6,6	6,7				1,0
8.1.	6,6	6,3				1,2
9.1.	6,6	6,5				1,2
10.1.	6,6	6,6				1,4
11.1.	6,6	6,4				1,0
12.1.	6,6	6,4	1215	1035	312,0	1,1
13.1.	6,7	6,7				0,9
14.1.	6,6	6,7				0,9
15.1.	6,6	6,6				1,0
16.1.	6,6	6,7				1,1
17.1.	6,6	6,7				1,1
18.1.	6,6	6,7				1,5
19.1.	6,6	6,7	1317	1117	354,0	1,6
20.1.	6,6	6,7				1,6
21.1.	6,6	6,7				1,5
22.1.	6,6	6,7				1,4
23.1.	6,6	6,6				2,0
24.1.	6,6	6,6				1,8
25.1.	6,6	5,6				2,0
26.1.	7,1	6,3	1288	1117	334,0	1,5
27.1.	6,6	6,6				1,3
28.1.	6,6	6,6				1,2
29.1.	6,6	6,6				1,0
30.1.	6,6	6,6				2,2
31.1.	6,6	6,7				1,7
1.2.	6,6	6,7				1,5
2.2.	6,6	6,7	1114	643	303,0	1,3
3.2.	6,6	6,7				1,3
4.2.	6,6	6,7				1,2
5.2.	6,6	6,7				1,1
6.2.	6,6	6,7				1,5
7.2.	6,6	6,7				1,6
8.2.	6,5	6,6				1,4

se nadaljuje

nadaljevanje

Datum	pH avtomatska meritev	pH ročna meritev	KPK nefiltriran vzorec [mg/l]	KPK filtriran vzorec [mg/l]	Organske kisline [mg/l]	Usedljivost snovi [ml/l]
9.2.	6,5	6,7	1249	946	276,0	1,0
10.2.	6,5	6,6				0,4
11.2.	6,5	6,6				1,2
12.2.	6,5	6,6				1,1
13.2.	6,5	6,7				1,2
14.2.	6,5	6,7				1,9
15.2.	6,5	6,6				1,7
16.2.	6,6	6,6	1324	1146	214,0	1,1
17.2.	6,5	6,6				1,5
18.2.	6,5	6,6				1,5
12.2.	6,5	6,6				1,1
13.2.	6,5	6,7				1,2
14.2.	6,5	6,7				1,9
15.2.	6,5	6,6				1,7
16.2.	6,5	6,6	1324	1146	214,0	1,1
17.2.	6,5	6,6				1,5
18.2.	6,5	6,6				1,5
19.2.	6,5	6,5				1,4
20.2.	6,5	6,7				1,1
21.2.	6,5	6,6				0,8
22.2.	6,7	6,7				0,7
23.2.	6,6	6,7	992	815	197,0	0,7
24.2.	6,6	6,8				0,8
25.2.	6,6	6,7				0,8
26.2.	6,6	6,7				0,9
27.2.	6,6	6,6				1,4
28.2.	6,6	6,7				1,8
1.3.	6,5	6,6				1,9
2.3.	6,5	6,6	1874	1551	459,0	1,9
3.3.	6,5	6,6				2,0
4.3.	6,5	6,6				1,9
5.3.	6,0	6,3				1,8
6.3.		11,2				0,6
7.3.	6,5	6,6				2,2
8.3.	6,5	6,6				3,6
9.3.	6,5	6,7	1664	1313	353,0	3,0
10.3.	6,5	6,7				3,0
11.3.	6,5	6,7				2,8

se nadaljuje

nadaljevanje

Datum	pH avtomatska meritev	pH ročna meritev	KPK nefiltriran vzorec [mg/l]	KPK filtriran vzorec [mg/l]	Organske kisline [mg/l]	Usedljivost snovi [ml/l]
12.3.	6,5	6,5				2,1
13.3.	6,5	6,6				1,6
14.3.	6,5	6,6				1,5
15.3.	6,5	6,7				1,9
16.3.	6,6	6,6				1,7
17.3.	6,5	6,5	1197	1015	200,0	1,3
18.3.	6,5	6,6				1,9
19.3.	6,5	6,6				1,8
20.3.	6,5	6,6				2,5
21.3.	6,5	6,5				10,0
22.3.	6,5	6,5				13,0
23.3.	6,5	6,6	1580	1184	315,0	12,0
24.3.	6,5	6,6				6,0
25.3.	6,5	6,5				6,0
26.3.	6,5	6,5				7,0
27.3.	6,6	6,6				2,8
28.3.	6,6	6,6				3,0
29.3.	6,5	6,6				1,8
30.3.	6,6	6,6	1283	1059	314,0	1,7
31.3.	6,6	6,6				2,0
Povp. vrednosti:	6,6	6,7	1335	1076	315,6	2,0

Tabela d: Rezultati na MM4

Datum	T [°C]	pH ročna meritev	KPK nefiltriran [mg/l]	KPK filtriran [mg/l]	BPK ₅ [mg/l]	PO ₄ -P [mg/l]	SO ₄ [mg/l]	Org. kisline [mg/l]	Used. snovi [ml/l]
1.1.	23,0	7,2	437	333				93	0,8
2.1.	22,9	7,2	401	306				80	0,7
3.1.	22,2	7,3	357	285				84	0,3
4.1.	23,2	7,2	373	287				115	0,5
5.1.	24,2	7,2	505	412		24,3	113	245	0,8
6.1.	23,6	7,1	618	535				309	0,8
7.1.	23,8	7,2	623	517				284	0,9
8.1.	24,0	7,1	507	453				223	0,9
9.1.	22,3	7,1	588	434				174	0,8

se nadaljuje

nadaljevanje

Datum	T [°C]	pH ročna meritev	KPK nefiltriran [mg/l]	KPK filtriran [mg/l]	BPK ₅ [mg/l]	PO ₄ -P [mg/l]	SO ₄ [mg/l]	Org. kisline [mg/l]	Used. snovi [ml/l]
10.1.	22,1	7,1	540	409				219	0,8
11.1.	21,6	7,2	647	502				216	0,8
12.1.	21,3	7,1	622	507		28,2	116	194	0,8
13.1.	23,0	6,9	654	497				182	0,7
14.1.	23,1	7,1	672	518				169	0,6
15.1.	22,9	7,2	611	477				162	0,8
16.1.	22,6	7,3	588	467				149	0,5
17.1.	22,4	7,2	563	451				145	0,6
18.1.	22,3	7,2	694	559				221	1,0
19.1.	22,8	7,2	696	501	124	33,2	113	202	0,9
20.1.	22,6	7,2	640	476				174	0,9
21.1.	24,0	7,1	552	492				187	0,8
22.1.	24,1	7,0	513	562				192	0,8
23.1.	21,0	7,1	687	489				205	0,8
24.1.	21,2	7,1	675	468				165	1,8
25.1.	20,4	7,1	674	470				163	1,6
26.1.	21,2	7,0	604	487	496	39,0	104	189	0,9
27.1.	23,0	7,1	685	496				177	0,8
28.1.	23,6	7,2	641	449				169	0,7
29.1.	23,7	7,1	646	466				163	0,6
30.1.	22,5	7,2	613	476				157	1,0
31.1.	23,4	7,2	675	601				153	0,8
1.2.	23,4	7,2	612	498				164	0,8
2.2.	23,0	7,2	635	500	169	32,8	111	168	0,6
3.2.	23,9	7,2	612	489				160	0,8
4.2.	24,0	7,3	628	512				165	0,7
5.2.	24,0	7,1	571	523				157	0,7
6.2.	20,4	7,2	542	463				150	0,6
7.2.	22,7	7,2	610	439				167	0,9
8.2.	24,4	7,2	597	445				178	0,8
9.2.	23,4	7,3	632	472	250	30,0	114	183	1,3
10.2.	23,6	7,2	514	398				171	0,2
11.2.	24,2	7,2	543	402				174	0,5
12.2.	24,3	7,2	518	387				167	0,4
13.2.	22,7	7,2	517	375				168	0,5
14.2.	22,5	7,2	623	469				176	0,9
15.2.	22,6	6,7	744	569				192	1,5
16.2.	23,2	7,2	610	530	83	43,5	102	184	0,7

se nadaljuje

nadaljevanje

Datum	T [°C]	pH ročna meritev	KPK nefiltriran [mg/l]	KPK filtriran [mg/l]	BPK ₅ [mg/l]	PO ₄ -P [mg/l]	SO ₄ [mg/l]	Org. kislina [mg/l]	Used. snovi [ml/l]
17.2.	23,2	7,2	673	557				196	0,6
18.2.	24,0	7,2	585	531					0,8
19.2.	23,6	7,2	504	462					0,8
20.2.	23,2	7,2	585	427				118	0,6
21.2.	22,9	7,2	488	344				124	0,5
22.2.	23,3	7,2	450	312				83	0,5
23.2.	23,9	7,3	445	316	86	33,3	90	85	0,4
24.2.	24,0	7,3	512	362				107	0,3
25.2.	24,6	7,3	639	490				175	0,4
26.2.	24,7	7,3	791	613				239	0,5
27.2.	23,6	7,2	728	579				226	0,9
28.2.	23,4	7,3	766	602				249	1,2
1.3.	22,1	7,2	945	730				302	1,6
2.3.	23,6	7,2	885	641	231	38,1	117	279	1,5
3.3.	23,4	7,2	969	715				313	1,9
4.3.	24,6	7,3	893	692				273	1,8
5.3.	24,6	7,1	779	645				280	1,8
6.3.	24,2	6,6	584	526				256	0,5
7.3.	22,0	7,2	1047	802				276	1,6
8.3.	23,2	7,2	1090	702				232	3,6
9.3.	23,0	7,2	858	566	188	35,5	136	228	3,2
10.3.	22,0	7,2	713	598				331	2,5
11.3.	23,5	7,2	679	564				222	1,9
12.3.	23,3	7,2	631	523				197	1,4
13.3.	21,7	7,2	720	439				190	1,7
14.3.	22,0	7,2	555	383				159	0,9
15.3.	23,0	7,1	515	386				163	1,0
16.3.	23,4	7,2	540	401				157	1,0
17.3.	23,8	7,2	542	359	69	31,1	104	97	0,6
18.3.	24,0	7,2	448	372				112	0,8
19.3.	24,0	7,2	489	398				125	0,8
20.3.	22,3	7,3	580	333				113	2,4
21.3.	23,2	7,1	602	287				145	4,0
22.3.	23,3	7,0	793	282				171	10,0
23.3.	23,7	7,1	820	308	109	27,0	113	141	10,0
24.3.	23,4	7,0	889	339				221	8,0
25.3.	24,7	7,0	843	322				119	6,0
26.3.	24,4	7,1	657	295				114	8,0
27.3.	23,1	7,2	562	295				138	2,2

se nadaljuje

nadaljevanje

Datum	T [°C]	pH ročna meritev	KPK nefiltriran [mg/l]	KPK filtriran [mg/l]	BPK ₅ [mg/l]	PO ₄ -P [mg/l]	SO ₄ [mg/l]	Org. kislina [mg/l]	Used. snovi [ml/l]
28.3.	24,2	7,2	636	344				149	3,0
29.3.	23,1	7,2	601	324				148	2,0
30.3.	23,2	7,3	534	285		23,8	95	110	1,1
31.3.	24,0	7,2	520	346				134	1,4
P.v.:	23,2	7,2	632	463	181	32,3	110	179	1,5

Tabela e: Učinek čiščenja KPK (pivovarniška anaerobna čistilna naprava)

Datum	VTOK (MM2)		IZTOK (MM4)		Učinkovitost čiščenja	
	KPK _{vn}	KPK _{vf}	KPK _{in}	KPK _{if}	μ _n [%]	μ _f [%]
01.01.2006	2397	2303	437	333	82	86
02.01.2006	2315	2229	401	306	83	86
03.01.2006	1913	1868	357	285	81	85
04.01.2006	3113	2318	373	287	88	88
05.01.2006	2827	2542	505	412	82	84
06.01.2006	2837	2268	618	535	77	76
07.01.2006	2853	2536	623	517	78	80
08.01.2006	3023	2439	507	453	83	81
09.01.2006	2495	2373	588	434	76	82
10.01.2006	4183	3854	540	409	87	89
11.01.2006	3768	3516	647	502	83	86
12.01.2006	3341	2427	622	507	81	79
13.01.2006	3718	3444	654	497	82	86
14.01.2006	3460	3230	672	518	81	84
15.01.2006	3273	3088	611	477	81	85
16.01.2006	2999	2720	588	467	80	83
17.01.2006	3719	3227	563	451	85	86
18.01.2006	3473	2977	694	559	80	81
19.01.2006	3572	3061	696	501	81	84
20.01.2006	3367	3004	640	476	81	84
21.01.2006	3357	3017	552	492	84	84
22.01.2006	2854	2734	513	562	82	79
23.01.2006	3006	2745	687	489	77	82
24.01.2006	3180	2872	675	468	79	84
25.01.2006	2620	2124	674	470	74	78
26.01.2006	3721	3137	604	487	84	84

se nadaljuje

nadaljevanje

Datum	VTOK (MM2)		IZTOK (MM4)		Učinkovitost čiščenja	
	KPK _{vn}	KPK _{vf}	KPK _{in}	KPK _{if}	μ _f [%]	μ _f [%]
27.01.2006	3209	3196	685	496	79	84
28.01.2006	3198	2920	641	449	80	85
29.01.2006	3194	2798	646	466	80	83
30.01.2006	2900	2685	613	476	79	82
31.01.2006	3375	3255	675	601	80	82
01.02.2006	3288	3081	612	498	81	84
02.02.2006	3309	3000	635	500	81	83
03.02.2006	3243	3090	612	489	81	84
04.02.2006	3315	3126	628	512	81	84
05.02.2006	2516	2312	571	523	77	77
06.02.2006	3162	2961	542	463	83	84
07.02.2006	3725	3315	610	439	84	87
08.02.2006	3623	3307	597	445	84	87
09.02.2006	3777	2883	632	472	83	84
10.02.2006	3579	3051	514	398	86	87
11.02.2006	3038	2702	543	402	82	85
12.02.2006	3018	2770	518	387	83	86
13.02.2006	2889	2445	517	375	82	85
14.02.2006	4701	3225	623	469	87	85
15.02.2006	3468	3078	744	569	79	82
16.02.2006	3442	3093	610	530	82	83
17.02.2006	3241	2943	673	557	79	81
18.02.2006	3048	2762	585	531	80	81
19.02.2006	3029	2788	504	462	83	83
20.02.2006	2568	2336	585	427	77	82
21.02.2006	2241	2074	488	344	78	83
22.02.2006	2238	1908	450	312	80	84
23.02.2006	2638	2392	445	316	83	87
24.02.2006	2956	2698	512	362	83	87
25.02.2006	3404	3100	639	490	81	84
26.02.2006	3469	3204	791	613	77	81
27.02.2006	3418	3106	728	579	79	81
28.02.2006	4176	2274	766	602	82	74
01.03.2006	4349	3858	945	730	78	81
02.03.2006	4392	2315	885	641	80	72
03.03.2006	4857	4395	969	715	80	84
04.03.2006	4536	3902	893	692	80	82
05.03.2006	4647	4227	779	645	83	85
06.03.2006	3909	3459	584	526	85	85
07.03.2006	4633	3829	1047	802	77	79

se nadaljuje

nadaljevanje

Datum	VTOK (MM2)		IZTOK (MM4)		Učinkovitost čiščenja	
	KPK _{vn}	KPK _{vf}	KPK _{in}	KPK _{if}	μ _n [%]	μ _f [%]
08.03.2006	2661	1977	1090	702	59	64
09.03.2006	4203	3654	858	566	80	85
10.03.2006	3775	3170	713	598	81	81
11.03.2006	3463	3463	679	564	80	84
12.03.2006	3210	3210	631	523	80	84
13.03.2006	2945	2945	720	439	76	85
14.03.2006	3076	2787	555	383	82	86
15.03.2006	2648	2525	515	386	81	85
16.03.2006	2829	1294	540	401	81	69
17.03.2006	2736	2465	542	359	80	85
18.03.2006	2681	2305	448	372	83	84
19.03.2006	2485	2212	489	398	80	82
20.03.2006	2061	1729	580	333	72	81
21.03.2006	2990	1772	602	287	80	84
22.03.2006	1536	1186	793	282	48	76
23.03.2006	3541	2867	820	308	77	89
24.03.2006	3379	2938	889	339	74	88
25.03.2006	2947	2615	843	322	71	88
26.03.2006	2948	2614	657	295	78	89
27.03.2006	3457	1709	562	295	84	83
28.03.2006	3412	3176	636	344	74	89
29.03.2006	2605	2379	601	324	77	86
30.03.2006	2829	2572	534	285	81	89
31.03.2006	2610	2351	520	346	80	85
Skupna pov. vr.:	3224	2798	632	463	80	83

Legenda:

KPK_{vn} = Kemijska potreba po kisiku v pivovarniških odpadnih vodah na vtoku (MAB) na pivovarniški del ČN - nefiltriran vzorec [mg/l]

KPK_{vf} = Kemijska potreba po kisiku v pivovarniških odpadnih vodah na vtoku (MAB) na pivovarniški del ČN - filtriran vzorec [mg/l]

KPK_{in} = Povprečna kemijska potreba po kisiku na iztoku (BIOBED) iz pivovarniškega dela ČN - nefiltriran vzorec [mg/l]

KPK_s = Kemijska potreba po kisiku na iztoku (BIOBED) iz pivovarniškega dela ČN - filtriran vzorec [mg/l]

μ_n = Učinek čiščenja - nefiltriran vzorec [%]

μ_f = Učinek čiščenja - filtriran vzorec [%]

Tabela f : Učinek čiščenja BPK₅ (pivovarniška anaerobna čistilna naprava)

Datum	VTOK (MM2)	IZTOK (MM4)	Učinek čiščenja
	BPK _{5v}	BPK _{5i}	μ _n
01.01.2006			
02.01.2006			
03.01.2006			
04.01.2006			
05.01.2006			
06.01.2006			
07.01.2006			
08.01.2006			
09.01.2006			
10.01.2006			
11.01.2006			
12.01.2006			
13.01.2006			
14.01.2006			
15.01.2006			
16.01.2006			
17.01.2006			
18.01.2006			
19.01.2006	1684	124	93
20.01.2006			
21.01.2006			
22.01.2006			
23.01.2006			
24.01.2006			
25.01.2006			
26.01.2006	2318	496	79
27.01.2006			
28.01.2006			
29.01.2006			
30.01.2006			
31.01.2006			
01.02.2006			
02.02.2006	1450	169	88
03.02.2006			
04.02.2006			
05.02.2006			
06.02.2006			
07.02.2006			
08.02.2006			
09.02.2006	1795	250	86

se nadaljuje

nadaljevanje

Datum	VTOK (MM2)	IZTOK (MM4)	Učinek čiščenja
	BPK _{5v}	BPK _{5i}	μ_n
10.02.2006			
11.02.2006			
12.02.2006			
13.02.2006			
14.02.2006			
15.02.2006			
16.02.2006	1356	83	94
17.02.2006			
18.02.2006			
19.02.2006			
20.02.2006			
21.02.2006			
22.02.2006			
23.02.2006	1294	86	93
24.02.2006			
25.02.2006			
26.02.2006			
27.02.2006			
28.02.2006			
01.03.2006			
02.03.2006	1840	231	87
03.03.2006			
04.03.2006			
05.03.2006			
06.03.2006			
07.03.2006			
08.03.2006			
09.03.2006	823	188	77
10.03.2006			
11.03.2006			
12.03.2006			
13.03.2006			
14.03.2006			
15.03.2006			
16.03.2006			
17.03.2006	734	69	91
18.03.2006			
19.03.2006			
20.03.2006			
21.03.2006			

se nadaljuje

nadaljevanje

Datum	VTOK (MM2)	IZTOK (MM4)	Učinek čiščenja
	BPK _{5v}	BPK _{5i}	μ _n
22.03.2006			
23.03.2006	1268	109	91
24.03.2006			
25.03.2006			
26.03.2006			
27.03.2006			
28.03.2006			
29.03.2006			
30.03.2006			
31.03.2006			
Skupna	1456	181	88

Legenda:

BPK_{5v} = Biokemijska potreba po kisiku v pivovarniških odpadnih vodah na vtoku (MAB) na pivovarniški del ČN [mg/l]

BPK_{5i} = Biokemijska potreba po kisiku v pivovarniških odpadnih vodah na iztoku (BIOBED) iz pivovarniškega dela ČN [mg/l]

μ = Učinek čiščenja [%]

Tabela g: Skupni učinek čiščenja KPK

Datum	Komunalne Vode (KV)		Pivovarniške Vode (PV)		Vtok (KV)	Vtok (PV)	Povp. vtok	Skupni iztok	Učinek čiščenja
	V _k [m ³]	Q _k [m ³ /h]	V _p [m ³]	Q _p [m ³ /h]	KPK _k	KPK _p	KPK _{pov}	KPK _s	V _k [m ³]
01. 01.06						333			
02. 01.06						306			
03. 01.06						285			
04. 01.06						287			
05. 01.06	423	17,63	2156	89,84	128	412	365,41	16	96%
06. 01.06	542	22,58	1710	71,24		535			
07. 01.06	630	26,25	1819	75,77		517			
08. 01.06	508	21,17	2005	83,53		453			
09. 01.06	226	9,42	1417	59,04		434			
10. 01.06	155	6,46	1065	44,38		409			
11. 01.06	179	7,46	1101	45,86		502			

se nadaljuje

nadaljevanje

Datum	Komunalne Vode (KV)		Pivovarniške Vode (PV)		Vtok (KV)	Vtok (PV)	Povp. vtok	Skupni iztok	Učinek čiščenja
	V _k [m ³]	Q _k [m ³ /h]	V _p [m ³]	Q _p [m ³ /h]	KPK _k	KPK _p	KPK _{pov}	KPK _s	V _k [m ³]
12. 01.06	175	7,29	1121	46,71	360	507	487,16	17	97%
13. 01.06	132	5,5	1298	54,07		497			
14. 01.06	349	14,54	1365	56,87		518			
15. 01.06	443	18,46	1408	58,68		477			
16. 01.06	151	6,29	1640	68,31		467			
17. 01.06	91	3,79	1888	78,68		451			
18. 01.06	149	6,21	1903	79,29		559			
19. 01.06	117	4,88	1760	73,35	521	501	502,25	28	94%
20. 01.06	169	7,04	1580	65,85		476			
21. 01.06	361	15,04	1487	61,94		492			
22. 01.06	447	18,63	1703	70,96		562			
01. 12.59	160	6,67	1892	78,84		489			
24. 01.06	115	4,79	1989	82,88		468			
25. 01.06	240	10	1502	62,57		470			
26. 01.06	118	4,92	1437	59,89	251	487	469,08	20	96%
27. 01.06	116	4,83	1634	68,06		496			
28. 01.06	336	14	1984	82,69		449			
29. 01.06	400	16,67	2020	84,18		466			
30. 01.06	141	5,88	1773	73,88		476			
31. 01.06	52	2,17	1921	80,05		601			
01. 02.06	154	6,42	2512	104,67		498			
02. 02.06	102	4,25	2594	108,08	375	500	495,49	22	96%
03. 02.06	92	3,83	2235	93,13		489			
04. 02.06	420	17,5	1956	81,5		512			
05. 02.06	418	17,42	1857	77,38		523			
06. 02.06	147	6,13	2471	102,96		463			
07. 02.06	203	8,46	2921	121,71		439			
08. 02.06	398	16,58	2058	85,75		445			
09. 02.06	187	7,79	800	33,33	168	472	414,41	27	94%
10. 02.06	298	12,42	645	26,88		398			
11. 02.06	496	20,67	728	30,33		402			
12. 02.06	405	16,88	838	34,92		387			
13. 02.06	123	5,13	1589	66,21		375			
14. 02.06	297	12,38	2706	113,17		469			
15. 02.06	175	7,29	2966	123,58		569			
16. 02.06	177	7,38	3084	128,5	250	530	514,79	24	95%
17. 02.06	329	13,71	1266	52,75		557			
18. 02.06	548	22,83	2383	99,29		531			
19. 02.06	482	20,08	2750	114,58		462			

se nadaljuje

nadaljevanje

Datum	Komunalne Vode (KV)		Pivovarniške Vode (PV)		Vtok (KV)	Vtok (PV)	Povp. vtok	Skupni iztok	Učinek čiščenja
	V _k [m ³]	Q _k [m ³ /h]	V _p [m ³]	Q _p [m ³ /h]	KPK _k	KPK _p	KPK _{pov}	KPK _s	V _k [m ³]
20. 02.06	348	14,5	2703	112,63		427			
21. 02.06	204	8,5	2943	122,63		344			
22. 02.06	179	7,46	2672	111,33		312			
23. 02.06	64	2,67	2411	100,46	270	316	314,81	24	92%
24. 02.06	474	19,75	2724	113,5		362			
25. 02.06	422	17,58	2208	92		490			
26. 02.06	396	16,5	1959	81,63		613			
27. 02.06	216	9	1823	75,96		579			
02. 03.06	288	12	2333	97,21	282	641	601,55	33	95%
03. 03.06	236	9,83	2088			715			
04. 03.06	481	20,04	2114			692			
05. 03.06						645			
06. 03.06	381	15,88	1639			526			
07. 03.06	164	6,83	2304			802			
08. 03.06	243	10,13	2342			702			
09. 03.06	412	17,17	1644	68,5	389	566	530,53	55	90%
10. 03.06	606	25,25	1377			598			
11. 03.06	1.062	44,25	1219			564			
12. 03.06	960	40	1154			523			
13. 03.06	95	3,96	1129			439			
14. 03.06	143	5,96	1165			383			
15. 03.06	199	8,29	1484			386			
16. 03.06	226	9,42	1653			401			
17. 03.06	259	10,79	1960	81,67	76	359	325,97	73	78%
18. 03.06	551	22,96	2143			372			
19. 03.06	524	21,83	1685			398			
20. 03.06	152	6,33	1522			333			
21. 03.06	139	5,79	1981			287			
22. 03.06	341	14,21	2209			282			
23. 03.06	309	12,88	1918	79,92	306	308	307,72	72	77%
24. 03.06	419	17,46	1411			339			
25. 03.06	560	23,33	1174			322			
26. 03.06	499	20,79	1175			295			
27. 03.06	175	7,29	1577			295			
28. 03.06	152	6,33	2027			344			
29. 03.06	290	12,08	2282			324			
30. 03.06	439	18,29	2476	103,17	752	285	355,32	51	86%
31. 03.06	411	17,13	2008			346			
Povp. vr.:	303	12,63	1851	79,48	318	463	437,27	35,54	91%

Legenda:

V_p = Dnevni dotok pivovarniških odpadnih vod na komunalni del ČN [m^3]

V_k = Dnevni dotok komunalnih odpadnih vod na komunalni del ČN [m^3]

Q_p = Pretok pivovarniških odpadnih vod na vtoku na komunalni del ČN [m^3/h]

Q_k = Pretok komunalnih odpadnih vod na vtoku na komunalni del ČN [m^3/h]

KPK_k = Kemijska potreba po kisiku v komunalnih odpadnih vodah na vtoku na komunalni del ČN [mg/l]

KPK_p = Kemijska potreba po kisiku v pivovarniških odpadnih vodah na iztoku iz pivovarniškega dela ČN [mg/l]

KPK_{pov} = Povprečna kemijska potreba po kisiku na vtoku na komunalni del ČN [mg/l]

KPK_s = Kemijska potreba po kisiku na iztoku iz komunalnega dela ČN [mg/l]

μ = Učinek čiščenja [%]

Tabela h: Skupni učinek čiščenja BPK_5

Datum	Komunalne Vode (KV)		Pivovarniške Vode (PV)		Vtok (KV)	Vtok (PV)	Povp. vtok	Skupni iztok	Učinek čiščenja
	$V_k[m^3]$	$Q_k[m^3/h]$	$V_p[m^3]$	$Q_p[m^3/h]$	BPK_{5k}	BPK_p	BPK_{pov}	BPK_s	$V_k[m^3]$
01. 01.06									
02. 01.06									
03. 01.06									
04. 01.06									
05. 01.06	423	17,63	2156	89,84	78			4,0	
06. 01.06	542	22,58	1710	71,24					
07. 01.06	630	26,25	1819	75,77					
08. 01.06	508	21,17	2005	83,53					
09. 01.06	226	9,42	1417	59,04					
10. 01.06	155	6,46	1065	44,38					
11. 01.06	179	7,46	1101	45,86					
12. 01.06	175	7,29	1121	46,71	107			5,0	
13. 01.06	132	5,5	1298	54,07					
14. 01.06	349	14,54	1365	56,87					
15. 01.06	443	18,46	1408	58,68					
16. 01.06	151	6,29	1640	68,31					
17. 01.06	91	3,79	1888	78,68					

se nadaljuje

nadaljevanje

Datum	Komunalne Vode (KV)		Pivovarniške Vode (PV)		Vtok (KV)	Vtok (PV)	Povp. vtok	Skupni iztok	Učinek čiščenja
	V _k [m ³]	Q _k [m ³ /h]	V _p [m ³]	Q _p [m ³ /h]	BPK _{5k}	BPK _p	BPK _{pov}	BPK _s	V _k [m ³]
18. 01.06	149	6,21	1903	79,29					
19. 01.06	117	4,88	1760	73,35	186	124	128	6,0	95%
20. 01.06	169	7,04	1580	65,85					
21. 01.06	361	15,04	1487	61,94					
22. 01.06	447	18,63	1703	70,96					
23. 01.06	160	6,67	1892	78,84					
24. 01.06	115	4,79	1989	82,88					
25. 01.06	240	10	1502	62,57					
26. 01.06	118	4,92	1437	59,89		496			
27. 01.06	116	4,83	1634	68,06					
28. 01.06	336	14	1984	82,69					
29. 01.06	400	16,67	2020	84,18					
30. 01.06	141	5,88	1773	73,88					
31. 01.06	52	2,17	1921	80,05					
01. 02.06	154	6,42	2512	104,67					
02. 02.06	102	4,25	2594	108,08	122	169	167	4,0	98%
03. 02.06	92	3,83	2235	93,13					
05. 02.06	418	17,42	1857	77,38					
06. 02.06	147	6,13	2471	102,96					
07. 02.06	203	8,46	2921	121,71					
08. 02.06	398	16,58	2058	85,75					
09. 02.06	187	7,79	800	33,33	36	250	210	2,0	99%
10. 02.06	298	12,42	645	26,88					
11. 02.06	496	20,67	728	30,33					
12. 02.06	405	16,88	838	34,92					
13. 02.06	123	5,13	1589	66,21					
14. 02.06	297	12,38	2706	113,17					
15. 02.06	175	7,29	2966	123,58					
16. 02.06	177	7,38	3084	128,5		83			
17. 02.06	329	13,71	1266	52,75					
18. 02.06	548	22,83	2383	99,29					
19. 02.06	482	20,08	2750	114,58					
20. 02.06	348	14,5	2703	112,63					
21. 02.06	204	8,5	2943	122,63					
22. 02.06	179	7,46	2672	111,33					
23. 02.06	64	2,67	2411	100,46		86			
24. 02.06	474	19,75	2724	113,5					
25. 02.06	422	17,58	2208	92					
26. 02.06	396	16,5	1959	81,63					
27. 02.06	216	9	1823	75,96					

se nadaljuje

nadaljevanje

Datum	Komunalne vode (KV)		Pivovarniške vode (PV)		Vtok (KV)	Vtok (PV)	Povp. vtok	Skupni iztok	Učinek čiščenja
	$V_k[m^3]$	$Q_k[m^3/h]$	$V_p[m^3]$	$Q_p[m^3/h]$	BPK_{5k}	BPK_p	BPK_{pov}	BPK_s	$V_k[m^3]$
28. 02.06	94	3,92	1728	72					
01. 03.06	266	11,08	2012						
02. 03.06	288	12	2333	97,21	34	231	209	2,0	99%
03. 03.06	236	9,83	2088						
04. 03.06	481	20,04	2114						
05. 03.06									
06. 03.06	381	15,88	1639						
07. 03.06	164	6,83	2304						
08. 03.06	243	10,13	2342						
09. 03.06	412	17,17	1644	68,5	37	188	158	2,0	99%
10. 03.06	606	25,25	1377						
11. 03.06	1.062	44,25	1219						
12. 03.06	960	40	1154						
13. 03.06	95	3,96	1129						
14. 03.06	143	5,96	1165						
15. 03.06	199	8,29	1484						
16. 03.06	226	9,42	1653						
17. 03.06	259	10,79	1960	81,67	35	69	65	6,0	91%
18. 03.06	551	22,96	2143						
19. 03.06	524	21,83	1685						
20. 03.06	152	6,33	1522						
21. 03.06	139	5,79	1981						
22. 03.06	341	14,21	2209						
23. 03.06	309	12,88	1918	79,92	34	109	99	4,0	96%
24. 03.06	419	17,46	1411						
25. 03.06	560	23,33	1174						
26. 03.06	499	20,79	1175						
27. 03.06	175	7,29	1577						
28. 03.06	152	6,33	2027						
29. 03.06	290	12,08	2282						
30. 03.06	439	18,29	2476	103,17					
31. 03.06	411	17,13	2008						

Legenda:

V_p = Dnevni dotok pivovarniških odpadnih vod na komunalni del ČN [m^3]

V_k = Dnevni dotok komunalnih odpadnih vod na komunalni del ČN [m^3]

Q_p = Pretok pivovarniških odpadnih vod na vtoku na komunalni del ČN [m^3/h]

Q_k = Pretok komunalnih odpadnih vod na vtoku na komunalni del ČN [m^3/h]

BPK_{5k} = Biokemijska potreba po kisiku v komunalnih odpadnih vodah na vtoku na komunalni del ČN [mg/l]

BPK_{5p} = Biokemijska potreba po kisiku v pivovarniških odpadnih vodah na iztoku iz pivovarniškega dela ČN [mg/l]

BPK_{5pov} = Povprečna biokemijska potreba po kisiku na vtoku na komunalni del ČN [mg/l]

BPK_{5s} = Biokemijska potreba po kisiku na iztoku iz komunalnega dela ČN [mg/l]

μ = Učinek čiščenja [%]