UNIVERZA V NOVI GORICI
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

UPORABA PIVOVARNIŠKE KVASINE KOT ENERGETSKEGA SUBSTRATA V UASB REAKTORJU

DIPLOMSKO DELO

Ana RAKIĆ

Mentor: doc. dr. Gregor Drago Zupančič

Nova Gorica, 2011

ZAHVALA

Zahvaljujem se doc. dr. Gregorju Zupančiču za trud in pomoč pri nastajanju diplomskega dela, za koristne nasvete pri delu v laboratoriju in posredovanje literature. Zahvaljujem se tudi vsem sodelavcem Laboratorija za okoljske vede in inženirstvo Kemijskega inštituta v Ljubljani, da so me prijazno sprejeli in mi bili v pomoč v laboratoriju, posebej ge. Špeli Božič.

Posebna zahvala gre vsem tistim, ki so me podpirali v času študija in pri nastajanju diplomskega dela.

Hvala vsem!

POVZETEK

Pri proizvodnji piva nastajajo tudi precejšnje količine organskih odpadkov, ki so primerni za pridobivanje bioplina in posledično zmanjšujejo energijske potrebe v pivovarni. Cilj naloge je bil preučiti možnost ravnanja z odpadno pivovarniško kvasino kot energenta za pridobivanje bioplina z anaerobno obdelavo v UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reaktorju. Želeli smo ugotoviti, ali se lahko z dodatkom kvasine v odpadno vodo poveča produkcija bioplina in kakšna bi bila izvedljivost takšnega procesa. Izvedli smo jar test (preskus v čašah) in preskus s pilotnim UASB reaktorjem, kjer smo uporabili 3 različne pivovarniške substrate: odpadno vodo, odpadno vodo z 0,7 % kvasino in odpadno vodo z 1 % kvasino. Rezultate testov smo ekstrapolirali na pogoje modelne anaerobne čistilne naprave. Ugotovili smo, da se dodatek kvasine obnaša kot dodatek substrata, aktivnost kvasa pa nima vpliva na razgradnjo v substratih. Pri obdelavi odpadne vode smo določili specifično proizvodnjo bioplina (SPB), ki je znašala 0,338 ± 0,036 (10,7 %) m^3/kg KPK. Pri obdelavi odpadne vode z dodano kvasino (0,7 in 1 %) smo dosegli maksimalno SPB 0,425 m^3/kg KPK, povprečna SPB pa je znašala 0,345 ± 0,032 (9,2 %) m^3/kg KPK. SPB kvasine je bila 0,461 ± 0,027 (5,9 %) m^3/kg organske snovi. Produkcija bioplina se je povečala do 60 %, učinek razgradnje organskih snovi je bil ca. 90 %. Dodatek kvasine v pivovarniško odpadno vodo pozitivno pripomore k bilanci uporabe obnovljive energije v pivovarni, ker lahko zviša delež zamenjave metana z zemeljskim plinom s 3,87 ± 0,07 % na 9,51 ± 0,09 % letno, kar prinaša tudi pozitivne ekonomske učinke.

Ključne besede: anaerobna razgradnja, obnovljivi viri energije, pivovarniška kvasina, proizvodnja bioplina, UASB

ABSTRACT

In brewing process large amounts of organic wastes are generated, ideal for biogas production, which can reduce the energy demands of the brewery. Our goal was to examine the possibility of handling waste brewery yeast as an energy substrate for biogas production in an Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactor. We wanted to determine whether the yeast addition in wastewater increases biogas production and the feasibility of such a process. We performed jar test and test with a pilot scale UASB reactor where three different brewery substrates were used: wastewater, wastewater with 0.7 % yeast and wastewater with 1 % yeast. Test results were extrapolated to conditions of model anaerobic wastewater treatment plant. We found that yeast can be added to the substrate, and that the activity of the yeast has no influence on the degradation of the mixture. In a pilot plant reactor we determined specific biogas productivity (SBP) of the wastewater, which was 0.338 ± 0.036 (10.7 %) m^3/kg COD. In wastewater with 0.7 % and 1 % added yeast we achieved a maximum SBP of 0.425 m^3/kg COD, with average SBP of 0.345 ± 0.032 (9.2 %) m^3/kg COD. SBP of yeast was 0.461 ± 0.027 (5.9 %) m^3/kg volatile solids. Biogas production was increased up to 60 % and degradation efficiency of organic matter was approx. 90 %. Addition of yeast positively affects the balance of renewable energy use in the brewery, it increases the share of natural gas exchange with biogas from 3.87 ± 0.07 % to 9.51 ± 0.09 % on annual basis, which also presents considerable economic benefits.

Key words: anaerobic digestion, biogas production, brewery yeast, renewable energy recovery, UASB

KAZALO VSEBINE

1 UVOD ... 1

1.1 Predstavitev problema ... 1

1.2 Cilj diplomskega dela ... 1

2 TEORETIČNI DEL ... 3

2.1 Splošno o modelni pivovarni ... 3

2.2 Opis tehnologije proizvodnje piva ... 3

2.3 Dodatek kvasine in ravnanje z odpadno kvasino ... 5

2.4 Pivovarniška odpadna voda ... 5

2.5 Ravnanje z odpadno vodo in odpadki v pivovarniški industriji ... 6

2.6 Ravnanje z odpadno vodo in odpadki v modelni pivovarni ... 7

2.7 Primerjava aerobnega in anaerobnega postopka ... 9

2.8 Anaerobna čistilna naprava ... 9

2.8.1 Mikrobiološki in biokemijski procesi v anaerobni čistilni napravi ... 10

2.8.2 Parametri, ki se spremljajo pri delovanju anaerobne čistilne naprave ... 12

2.9 Tehnični opis delovanja modelne anaerobne čistilne naprave za pivovarniške odpadne vode ... 15

2.9.1 Bobnasto sito (filtrirna naprava) ... 16

2.9.2 Mešalni in izravnalni rezervoar ... 17

2.9.3 Rezervoar za kondicioniranje ... 17

2.9.4 UASB reaktor ... 18

2.10 Stanje na modelni anaerobni čistilni napravi ... 20

3 MATERIALI IN METODE ... 22

3.1 Jar test ... 22

3.2 Pilotni laboratorijski preskus ... 23

3.3 Izračun vpliva dodajanja kvasine na modelno čistilno napravo ... 25

3.4 Analizne metode in procesni parametri ... 30

3.4.1 Kemijska potreba po kisiku ... 30

3.4.2 Suspendirane in hlapne suspendirane snovi ... 31

3.4.3 Določanje hlapnih maščobnih kislin ... 32

3.4.4 Izračun organske obremenitve reaktorja ... 33

3.4.5 Izračun specifične proizvodnje bioplina in učinek razgradnje po KPK ... 34

4 REZULTATI IN RAZPRAVA ... 35

4.1 Rezultati jar testa ... 35

4.2 Rezultati pilotnega laboratorijskega preskusa ... 43

4.3 Rezultati vpliva dodajanja kvasine na modelno anaerobno čistilno napravo ... 45

4.4 Predlog in ocena izvedljivosti procesa pridobivanja bioplina iz pivovarniške kvasine ... 47

5 ZAKLJUČKI ... 48

6 VIRI ... 49

SEZNAM SLIK

Slika 1: Proces proizvodnje piva (http://beerbeer.org) 4
Slika 2: Nastajanje organskih obremenitev, trdnih snovi in odpadne vode v proizvodnem procesu pivovarn (Environmental Technology …, 1998) 8
Slika 3: Lokacija aerobne in modelne anaerobne čistilne naprave 10
Slika 4: Anaerobna razgradnja organskih snovi in vrste mikroorganizmov 11
Slika 5: Izmerjene povprečne mesečne temperature pivovarniške odpadne vode v mešalno-izravnalnem bazenu 13
Slika 6: Shema anaerobne čistilne naprave za predhodno obdelavo pivovarniških odpadnih vod (http://www.sdzvdrustvo.si/si/VD%2008Referati/Predavanja/04%20Klemencic%20%20predavanja.pdf) 16
Slika 7: Shema Biobed UASB reaktorja (Čistilna naprava Laško, 2005) 19
Slika 8: Fotografija čaš, ki smo jih uporabili za jar test 23
Slika 9: Shema pilotne laboratorijske čistilne naprave.....24
Slika 10: Anaerobna bakterijska masa pilotnega UASB reaktorja 24
Slika 11: Laboratorijski digestorij, v katerem smo izvajali analizo kemijske potrebe po kisiku 31
Slika 12: Znižanje KPK (%) vzorcev neobdelane pivovarniške odpadne vode in neobdelane kvasine 35
Slika 13*:* Znižanje KPK (%) vzorcev neobdelane pivovarniške odpadne vode in sterilizirane kvasine 37
Slika 14: Znižanje KPK (%) vzorcev sterilizirane pivovarniške odpadne vode in neobdelane kvasine 37
Slika 15*:* Znižanje KPK (%) vzorcev sterilizirane pivovarniške odpadne vode in sterilizirane kvasine 38
Slika 16*:* Koncentracije skupnih hlapnih maščobnih kislin v vzorcih neobdelane pivovarniške odpadne vode in neobdelane kvasine 39
Slika 17*:* Koncentracije skupnih hlapnih maščobnih kislin v vzorcih neobdelane pivovarniške odpadne vode in sterilizirane kvasine 40
Slika 18*:* Koncentracija skupnih hlapnih maščobnih kislin v vzorcih sterilizirane pivovarniške odpadne vode in surove kvasine 41
Slika 19*:* Koncentracija skupnih hlapnih maščobnih kislin v vzorcih sterilizirane pivovarniške odpadne vode in sterilizirane kvasine 41
Slika 20: Primerjava vsebnosti KPK odpadne vode na vtoku in iztoku iz pilotnega reaktorja43
Slika 21: OOR in SPB za pilotni reaktor 44
Slika 22: Učinek razgradnje po KPK (KPK_{degrad}) in OOR za pilotni reaktor 44
Slika 23: Dnevna vsebnost KPK za pivovarniško odpadno vodo in pivovarniško odpadno vodo z dodano kvasino 45
Slika 24: OOR za pivovarniško odpadno vodo in pivovarniško odpadno vodo z dodano kvasino 46
Slika 25: Bioplin, pridobljen iz pivovarniške odpadne vode in bioplin, pridobljen iz pivovarniške odpadne vode z dodano kvasino 46
Slika 26: Zamenjava metana z zemeljskim plinom iz pivovarniške odpadne vode in zamenjava metana z zemeljskim plinom iz pivovarniške odpadne vode z dodano kvasino...47

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Značilnosti surove pivovarniške odpadne vode (Reference document on best available tehniques ..., 2006: 204) 6
Tabela 2: Parametri in njihove vrednosti, ki so bili predvideni ob zagonu modelne anaerobne čistilne naprave, instalirani v modelni pivovarni 20
Tabela 3: Izmerjene vrednosti parametrov na modelni anaerobni čistilni napravi v spremljanem obdobju 21
Tabela 4: Vzorci za izvedbo jar testa 23
Tabela 5: Retencijski časi analiziranih hlapnih maščobnih kislin 32
Tabela 6: Začetne in končne meritve ter rezultati testa 42

1 UVOD

V današnjem času si številne države po svetu prizadevajo za zmanjšanje onesnaževanja okolja, emisij toplogrednih plinov in za preprečevanje globalnih klimatskih sprememb. (Ne)posredno s temi težavami so povezani globalna odvisnost od fosilnih goriv in naraščanje njihovih cen ter naraščajoče potrebe po energetskih virih. Z določbami sprejetega Kjotskega protokola je evropska energetska politika uvedla mnogo strožje standarde, ki so v zadnjih letih spodbudili raziskave o možnostih izkoriščanja in uporabe obnovljivih virov energije, saj je v nasprotju s fosilnimi gorivi, energija iz biomase obnovljiva in pripomore k zmanjševanju emisij toplogrednih plinov. Anaerobna presnova je primer izkoriščanja obnovljivega vira energije, saj je primerna za ravnanje z različnimi organskimi odpadki, ki se pri tem procesu pretvorijo v mešanico metana in ogljikovega dioksida, ki ju skupaj imenujemo bioplin. Anaerobna razgradnja vključuje združbo mikroorganizmov, ki v okolju brez prisotnosti kisika pretvorijo organsko snov v bioplin in ogljikov dioksid (Mohana in sod., 2008). To je proces, ki poteka v mnogih naravnih okoljih, uporabljamo pa ga za proizvodnjo bioplina v hermetično zaprtih rezervoarjih, imenovanih tudi fermentorji ali bioreaktorji. Zanimanje in število raziskav o tehnologijah za pretvorbo surovin v bioplin naraščata ne samo zaradi potrebe nadomeščanja fosilnih goriv, temveč tudi zaradi okoljsko primernejših rešitev ravnanja z odpadki.

1.1 Predstavitev problema

Pri proizvodnji piva nastajajo tudi precejšnje količine organskih odpadkov v obliki odpadne vode in trdni obliki, ki so primerni za anaerobni postopek obdelave s hkratnim pridobivanjem bioplina (Zupančič in sod., 2008). Za preučevanje ravnanja z odpadno snovjo bomo izbrali eno izmed večjih slovenskih pivovarn, ki letno proizvede poleg drugih stranskih produktov tudi 3050 ton odpadne kvasine (prirast kvasovk), ki v proizvodnji nastaja pri fermentaciji pivine. Običajno ravnanje s pivovarniško kvasino zajema postopek sušenja in nato prodajo kot prehransko dopolnilo v prehrambeni industriji (Fillaudeau in sod., 2006). Problem pri trenutnem ravnanju s pivovarniško kvasino je v energijsko izjemno potratnem sušenju. Možnost energijsko manj zahtevne predelave je anaerobna presnova kvasine v pivovarniški anaerobni čistilni napravi, saj kvasina pomešana in razredčena s pivovarniško odpadno vodo vsebuje več kot 95 % organskih snovi, zato je izjemno dober substrat za pridobivanje bioplina (Zupančič, 2007). Klasičen koncept obdelave pivovarniških odpadnih vod temelji na UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reaktorju (Agler in sod., 2010). UASB sistem se uporablja za obdelavo močno obremenjenih odpadnih vod, uspešnost čiščenja pa je odvisna od aktivne biomase (granul) in njenega zadrževanja v reaktorju (Mohana in sod., 2008). V reaktorju se večina organskega substrata pretvori v uporabni bioplin, ki ga nato dobavljajo pivovarni za nadomestilo zemeljskemu plinu, potrebnemu za proizvodni proces. Z anaerobno obdelavo se občutno zmanjša kemijska potreba po kisiku (KPK) odpadne vode na vtoku v komunalno čistilno napravo, zato se lahko proizvede do petkratna količina energije, ki je potrebna za celoten postopek čiščenja pivovarniških odpadnih vod (Agler in sod., 2010). Bioplin, ki se ga proizvede pri obdelavi odpadne vode, običajno nadomesti 10 % zemeljskega plina v pivovarni.

1.2 Cilj diplomskega dela

Cilj diplomskega dela bo preučiti možnost ravnanja z odpadno pivovarniško kvasino kot energenta za pridobivanje bioplina z anaerobno obdelavo v UASB reaktorju. Naša naloga bo uspešno predelati pivovarniško odpadno vodo, ki smo ji dodali kvasino, v bioplin, s čimer bi

se povečala obremenitev anaerobnega reaktorja in proizvodnja bioplina. Predvidevamo, da bodo rezultati pokazali, ali lahko z dodatkom kvasine v UASB reaktor povečamo produkcijo bioplina in kakšna bi bila ekonomičnost takšnega procesa.

Najprej bomo izvedli jar test (test v čašah) z različno obdelano in neobdelano pivovarniško odpadno vodo ter različno obdelano (pripravljeno) pivovarniško kvasino, s čimer bomo določili vpliv dodajanja kvasine na pivovarniške odpadne vode. S tem bi določili posledice dodajanja kvasine v odpadno vodo pred obdelavo te mešanice v UASB reaktorju. Za približevanje realnim pogojem delovanja pivovarniške anaerobne čistilne naprave bomo pri nadaljnjem raziskovalnem delu uporabili 12 L pilotni UASB reaktor. S pilotnim preskusom v UASB reaktorju bomo določili specifično proizvodnjo bioplina iz kvasine, uspešnost anaerobne pretvorbe kvasine v bioplin in količino ter sestavo proizvedenega bioplina. Pridobljeni rezultati bodo podlaga za ekstrapolacijo na pivovarniški anaerobni čistilni napravi, kjer bomo izračunali energijske bilance proizvodnje in uporabe bioplina v pivovarniški industriji.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Splošno o modelni pivovarni

V diplomsko delo smo v raziskovalne namene vključili eno izmed slovenskih pivovarn (modelna pivovarna), ki letno proizvede 100.000.000 litrov pivine, iz katere se nato proizvaja pivo in druge pivske pijače. Največja dnevna proizvodna zmogljivost je 800 t. Letna količina odpadne vode, ki nastaja pri tem, znaša okvirno 420.000 m³.

S proizvodnjo piva so v modelni pivovarni začeli leta 1825. Na današnji lokaciji potekata proizvodnja in polnjenje piva od leta 1938. V proizvodnem delu modelne pivovarne so naslednji obrati: varilnica, klet, polnilnica in skladišče. V obratu proizvodnje piva so: dve varilnici s kapacitetama 8800 in 4800 hL proizvedene pivine na dan, 60 fermentorjev z volumnom 500 do 4000 hL, dva filtra za pivo s kapacitetama 450 in 600 hL/h ter stabilizacijski filter (Cepuš, 2006). V modelni pivovarni je skladišče surovin s sprejemnimi rampami. V polnilnici je 15 tlačnih rezervoarjev za hranjenje prefiltriranega piva pred polnjenjem. V polnilnih halah deluje 5 polnilnih linij za polnjenje piva v stekleno embalažo in pločevinke s 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 na uro in polnilna linija za polnjenje naravne negazirane vode v PET (polietilen teraftalat) plastenke in stekleničke s kapaciteto 12.000 plastenk na uro. V sklopu polnilnice je postavljeno še skladišče končnih izdelkov.

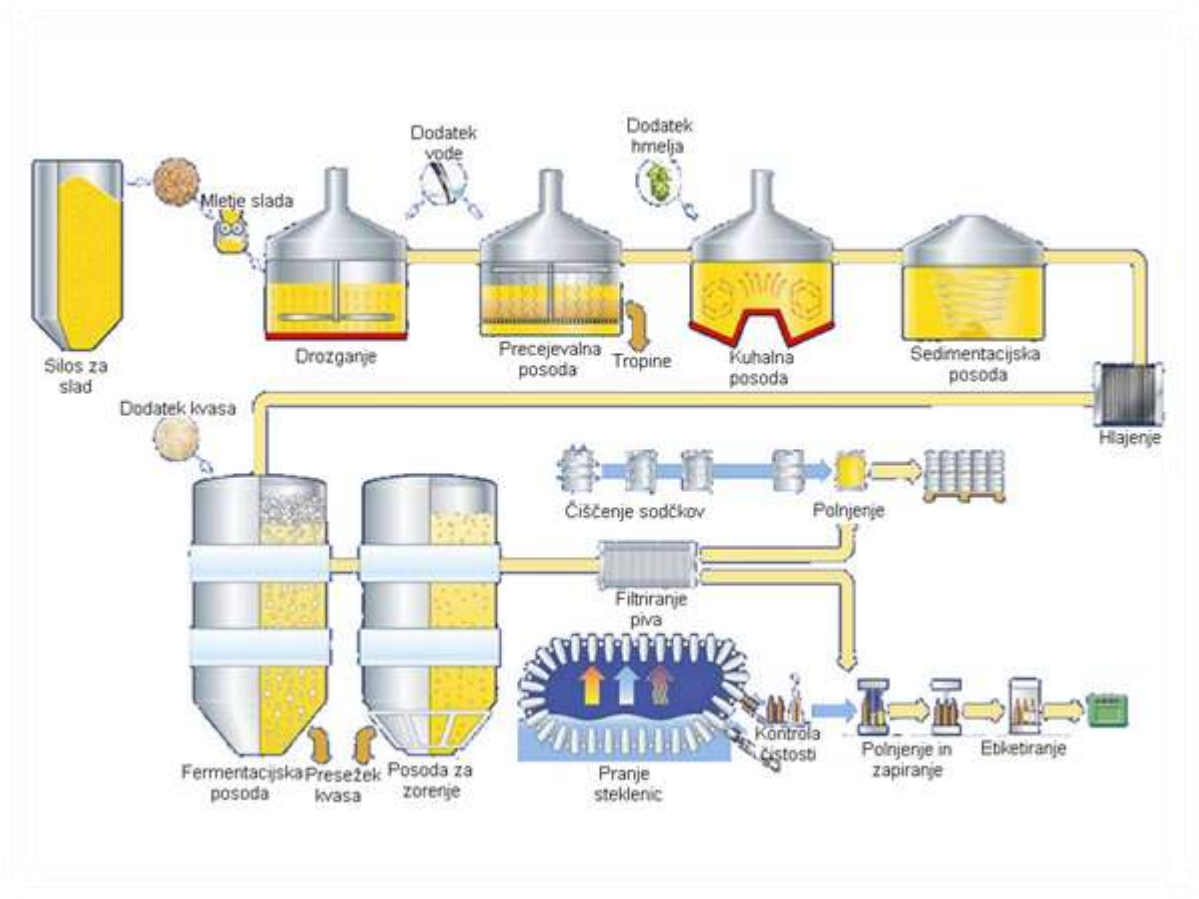
Leta 2003 se je vsa proizvodna oprema v modelni pivovarni nadomestila z novo, moderno tehnološko opremo, ki z visoko stopnjo avtomatizacije zagotavlja konstantno, kontrolirano in varno proizvodnjo piva.

2.2 Opis tehnologije proizvodnje piva

Pivovarji za proizvodnjo piva uporabljajo najboljše tehnike, ki zagotavljajo kakovost proizvodov in stroškovno učinkovitost.

Za nastanek piva so potrebni štirje sledeči kemijski in biokemijski procesi: drozganje, kuhanje, fermentacija in zorenje.

Osnovne surovine pri proizvodnji piva so kakovostna voda, ječmen, hmelj in pivski kvas. Na sliki (***Slika 1***) je prikazan proces proizvodnje piva. Surovine se predhodno očistijo, stehtajo in zmeljejo. Zdrobljenim surovinam se nato doda vročo vodo. To fazo imenujemo drozganje, mešanico vode in ječmenovega slada pa drozga. V drozgalni posodi se s pomočjo segrevanja do temperature 73° C ustvari optimalne pogoje za delovanje encimov in s tem za razgradnjo škroba v sladu do topnih sladkorjev, glukoze in maltoze. Tako nastane fermentabilni substrat za proces alkoholnega vrenja ali t.i. sladica. V precejevalni posodi se sladico loči od netopnih delov slada, kjer ostajajo tudi pivske tropine, ki se jih nato uporablja za živalsko krmo (Repe, 1993; Zupančič in sod., 2008).



Slika 1: Proces proizvodnje piva (http://beerbeer.org)

Sledi kuhanje v kuhalni posodi, kjer se doda hmelj. Le-ta pri kuhanju sprosti aromatične in grenke snovi, stabilizira pivo in zgosti beljakovine (Rivera in sod., 2009). Tako se pridobi pivino, ki se jo nato prečrpava v sedimentacijsko posodo, kjer izpade vroča usedlina. Pivino se nato ohladi na 6–8° C in prezrači s sterilnim zrakom, da se v njej raztopi kisik, potreben za delovanje kvasovk.

Ohlajeno in prezračeno pivino se črpa v fermentacijske posode, kjer se doda kvas za začetek alkoholnega vrenja, ki poteka pri določenih temperaturah. V modelni pivovarni za fermentacijo uporabljajo kvasovke nizkotemperaturnega vretja, katerih optimalno delovanje je pri temperaturi 13–14° C. Kvasovke razgrajujejo sladkorje v pivini, pri čemer nastajata ogljikov dioksid in alkohol. Sproščen CO_2 se zbira, obdeluje in porabi za vzdrževanje atmosfere brez kisika pri proizvodnji piva. Sprošča se tudi toplota, zato je potrebno za vzdrževanje želenih temperatur pivo med vrenjem hladiti. Preden se vretje konča, se količina kvasa dva do trikrat poveča in se useda na dno fermentorja. Ko se večina sladkorja v pivini razgradi, se proces fermentacije konča (Repe, 1993).

Po končanem alkoholnem vretju se pivo v posodi ohladi. Suspendiran kvas v pivu flokulira in sedimentira, kvasna masa pa se nato izčrpa z dna posode. Z namenom da se prekine proces alkoholnega vretja, se pivo še dodatno ohladi do -1° C. Sledi zorenje v zorilnih posodah pod nizkim tlakom atmosfere CO_2, ki traja tri do štiri tedne. Po končanem zorenju se z dna zorilne posode izčrpa še preostanek kvasa, nato pa se pivo ponovno ohladi, s čimer se izločijo beljakovinsko polifenolni kompleksi in izboljša se koloidna stabilnost.

Dobljeno pivo je še vedno bolj ali manj motno. Za doseganje njegove bistrosti in daljše obstojnosti se še dodatno filtrira (Repe, 1993). S tem se odstranijo ostanki kvasa,

višjemolekularne beljakovine in ostali trdni delci, ki povzročajo motnost. Filtracija se izvaja s pomočjo filtrov, kjer se kot filtracijsko sredstvo uporablja diatomejska zemlja. Pivo se nato prefiltrira še preko svečnega filtra, kjer se kot filtracijsko sredstvo uporablja PVPP (polivinil polipiroliden), ki ima adsorbcijsko sposobnost za topne in netopne taninske snovi. S tem se izboljša koloidna stabilnost piva (Cepuš, 2006).

Tlačne posode so namenjene skladiščenju piva za polnjenje v različne embalaže. Prefiltrirano pivo se v teh posodah skladišči največ štiri dni pod tlakom CO_2, od tod pa se vodi v polnilnico, kjer se pasterizira in polni v steklenice, pločevinke ali sode.

2.3 Dodatek kvasine in ravnanje z odpadno kvasino

Kvasovke so mikroskopsko majhne enocelične glivice iz družine *Sacchromycetaceae*, rodu *Saccharamyces* (Repe, 1993), ki povzročajo fermentacijo sladkorjev iz pivine v ogljikov dioksid in alkohol. Zaradi tega procesa se na dnu zorilne in fermentacijske posode useda odvečni (prirasli) kvas.

Fermentacija piva nizkotemperaturnega vretja poteka v dveh korakih. V primarni fermentaciji je porabljene 90 % vse fermentabilne snovi. Nenadna ohladitev posod proces fermentacije ustavi, zato pride do flokulacije neraztopljenih delcev in sedimentacije kvasa. Dno fermentacijske posode, napolnjeno s kvasom in mladim pivom, ustvari okrog 1–2 % izgube pri produkciji piva (Fillaudeau in sod., 2006). Na koncu druge fermentacije in zorenja se za razliko od prve presežek kvasa naravno useda. Kvas iz varjenja predstavlja 1,5–3 % izgube proizvedenega piva (Fillaudeau in sod., 2006).

Ločevanje kvasine od piva v pivovarni po fermentaciji in zorenju piva poteka tako, da se najprej kvasino izčrpa iz posod in se jo shrani pred postopkom zgoščevanja ter sušenja. Ločevanje deluje na principu tangencialne membranske filtracije. Prefiltrirano pivo se zbira v posebnih posodah in posreduje naprej v proizvodnjo, kvasino pa se zgosti do 20 % suhe snovi in se jo suši na valjčnem sušilniku kvasa (Cepuš, 2006). Ločeni kvas se ponovno uporabi za fermentacijo, višek pa se posuši in proda za živalsko krmo ali kot prehrambeni dodatek (Cepuš, 2006; Zupančič in sod., 2008).

Problem pri trenutnem ravnanju s pivovarniško kvasino je v energijsko potratnem sušenju. Možnost energijsko manj zahtevne predelave je anaerobna presnova kvasine v pivovarniški anaerobni čistilni napravi, saj kvasina pomešana in razredčena s pivovarniško odpadno vodo vsebuje več kot 95 % organskih snovi, zato je izjemno dober substrat za pridobivanje bioplina (Zupančič in sod., 2008).

2.4 Pivovarniška odpadna voda

Pivovarniška odpadna voda je odpadna voda živilske industrije in je močno organsko obremenjena, zato je smiselna njena predhodna anaerobna obdelava pred dovajanjem v klasično komunalno čistilno napravo (Klemenčič in Vojvodič, 2008; Zupančič in sod., 2008). Količina nastale odpadne vode v pivovarstvu je neposredno povezana s porabo vode in je enaka količini porabljene vode, zmanjšane za količino proizvedenega piva, nastalih hlapov in vode, prisotne v stranskih produktih ter trdnem odpadnem materialu (Reference document on best available tehniques ..., 2006: 203).

Tabela 1: Značilnosti surove pivovarniške odpadne vode (Reference document on best available tehniques ..., 2006: 204)

Parameter	**Vrednost**
BPK_5[1] (mg/L)	1000–1500
KPK[2] (mg/L)	1800–3000
Suspendirane trdne snovi (mg/L)	10–60
Celotni dušik (mg/L)	30–100
Celotni fosfor (mg/L)	30–100
pH	3–13

[1]biološka potreba po kisiku; [2]kemijska potreba po kisiku

Surova odpadna voda iz pivovarn običajno vsebuje parametre v vrednostih kot prikazuje tabela (***Tabela 1***). Suspendirane trdne snovi v odpadni vodi izvirajo iz odvajanja stranskih produktov, diatomejske zemlje in iz ostankov papirnatih nalepk pri pranju steklenic. Dušikove spojine pridejo v odpadno vodo z detergenti, sladom in dodatki. Vir fosforjevih spojin so lahko uporabljena čistilna sredstva. Do nihanj v pH-vrednosti lahko pride zaradi uporabe kislin in baz za čiščenje opreme in povratnih steklenic. V zelo nizkih koncentracijah se pojavljajo težke kovine. V strojih, posebno v tekočih trakovih, so lahko viri niklja in kroma. Razmerje KPK/BPK je običajno med 1,5 in 1,7, kar pove, da je odpadna voda lahko biorazgradljiva (Reference document on best available tehniques ..., 2006: 465).

Značilnost pivovarniških odpadnih vod so časovna nihanja organskih obremenitev posameznih iztokov ne glede na kontinuirano obratovanje proizvodnje. Prav tako so značilna nihanja pretoka pivovarniške odpadne vode. Najvišji pretok odpadne vode lahko znaša 2,5–3,5-krat toliko kot povprečni tok. Povečani pretoki odpadne vode trajajo običajno kratek čas. Nihanja v varilnici in predelavi piva se običajno pojavljajo v povezavi s čiščenjem, v polnilnici pa ob zapiranju linij, ko se praznijo pasterizatorji in pralni stroji. Prav tako se lahko pojavljajo veliki pretoki odpadne vode med izpiranjem filtrov pivine.

Vire odpadne vode iz modelne pivovarne v grobem delimo na tehnološke in komunalne odpadne vode, odpadne vode iz obtočnega hladilnega sistema in odpadne vode iz kotlovnice.

Tehnološke (industrijske) in komunalne odpadne vode so največji vir odpadne vode v pivovarnah. Količina tehnološke odpadne vode iz polnilnice je navadno precej večja kot iz proizvodnje piva, a je prva manj obremenjena z organskimi snovmi. Odpadna voda iz faze vrenja in filtriranja piva, ki znaša približno samo 3 % celotne količine odpadnih vod, je po drugi strani obremenjena kar s 97 % celotnega bremena BPK_5 (Pollution Prevention handbook, 1998). Industrijske odpadne vode v modelni pivovarni 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 in sezonsko (Cepuš, 2006).

Hladilne odpadne vode iz modelne pivovarne se iztekajo v bližnji vodotok. Tehnološke in komunalne odpadne vode ter odpadne vode iz kotlovnice se vodijo na anaerobno industrijsko in nato še na klasično komunalno čistilno napravo ter se po obdelavi izlivajo v bližnji vodotok (Klemenčič in Vojvodič, 2008).

2.5 Ravnanje z odpadno vodo in odpadki v pivovarniški industriji

Ravnanje z vodo in odpadki, ki nastajajo v proizvodnji, je vse bolj pomemben stroškovni faktor in vidik pri procesnem vodenju pivovarn. Vsaka pivovarna teži k zmanjševanju porabe sveže in nastajanju odpadne vode, predvsem zaradi manjših stroškov porabe ter vse večjega

pritiska okoljske zakonodaje. Povečujejo se tudi stroški obdelave odpadne vode in odlaganja odpadkov (Fillaudeau in sod., 2006). Zadnja leta se pojavljajo tudi težnje in temu primerna učinkovita orodja za zmanjševanje odpadnih snovi v njihovem izvoru, preden zapustijo proizvodni proces, kar se lahko doseže z minimalizacijo, ponovno rabo in recikliranjem le-teh (Rivera in sod., 2009).

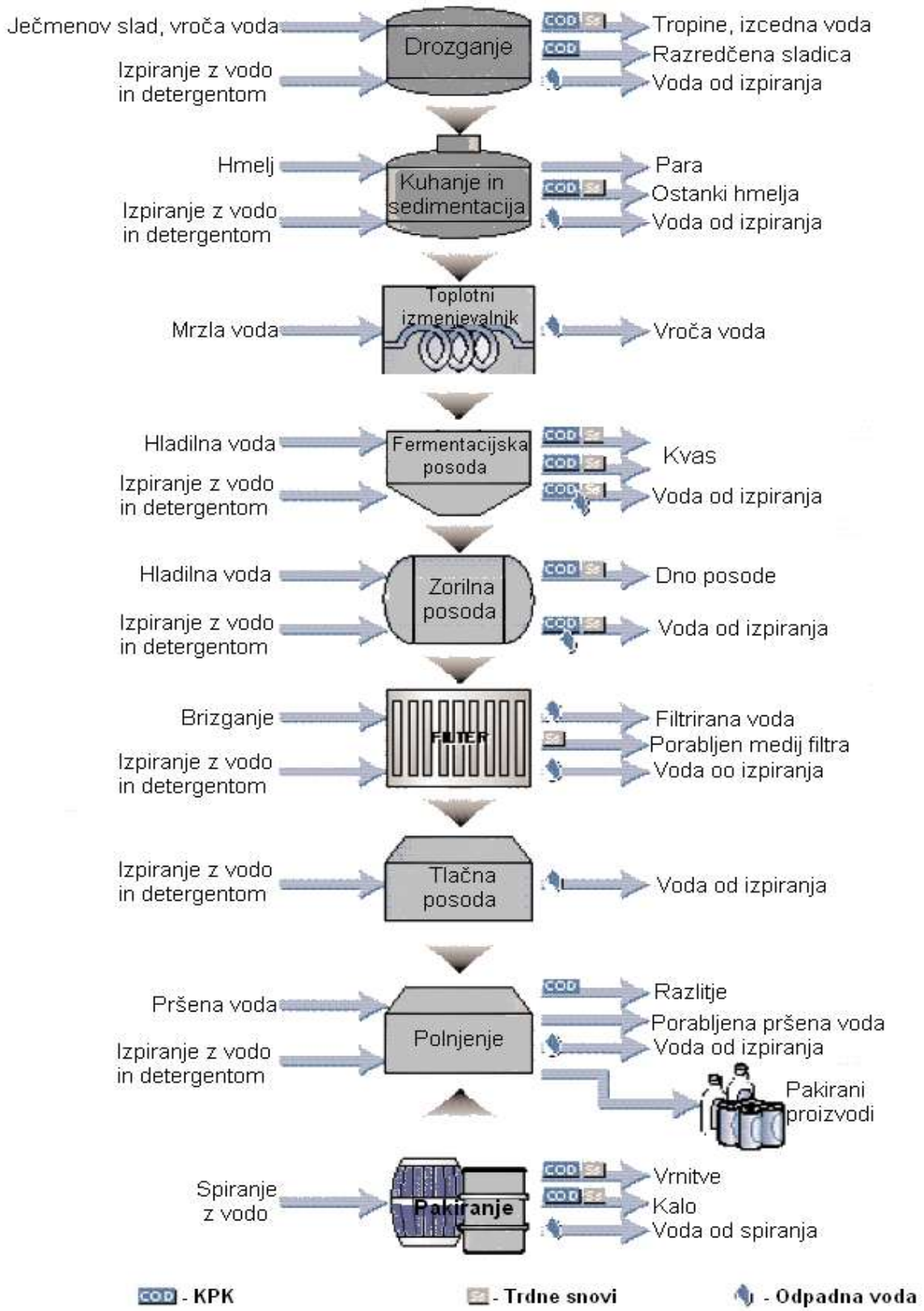
Da bi bila pivovarna pri razvoju dejavnosti in med obratovanjem najučinkovitejša in najnaprednejša, se v sklopu integriranega varstva okolja uporablja najboljše razpoložljive tehnologije (angl. best available techniques – BAT). Gre za praktično ustreznost določenih metod in načeloma za osnovo mejnih vrednosti emisij, ki je namenjena za preprečevanje in zmanjševanje emisij in vplivov na okolje ter celoto (Cepuš, 2006). Vpeljani referenčni dokumenti o BAT omogočajo izmenjavo informacij o kriterijih za določanje BAT za različne gospodarske sektorje. Najboljše razpoložljive tehnologije za pivovarsko industrijo 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 Tehniques in the Food, Drink and Milk Industries). Dokument vsebuje splošne najboljše razpoložljive postopke in tehnike za celoten sektor kot tudi za posamezne dejavnosti.

2.6 Ravnanje z odpadno vodo in odpadki v modelni pivovarni

V pivovarstvu je ciljno zmanjševanje porabe sveže vode in zmanjševanje nastajanja odpadne vode ter njene obremenjenosti. Tako se ves čas izvajajo ukrepi za zmanjševanje količine in onesnaževanja odpadnih vod tudi s ponovno rabo in recikliranjem odpadne vode in odpadkov (Klemenčič in Vojvodič, 2008). Poraba vode, odpadna voda in komponente ločevanja trdno-tekočih faz tako predstavljajo ugodne ekonomske in okoljske učinke v pivovarski industriji. V diplomskem delu smo se osredotočili predvsem na ravnanje s pivovarniško kvasino in njeno razgradnjo v modelni anaerobni čistini napravi. Trenutno ravnanje s pivovarniško kvasino v modelni pivovarni in njenim presežkom je opisano v podpoglavju 2.3.

Pri proizvodnji piva (Fillaudeau in sod., 2006) pride do treh postopkov ločevanja trdne in tekoče faze: pri precejanju sladice, sedimentaciji pivine in bistrenju piva. V precejevalni posodi se s precejanjem drozge loči sladica od filtrirnega sloja, ki ga sestavljajo ostanki slada in plevic. V sedimentacijski posodi se loči pivino od usedline, tako da se pivino z veliko tangencialno hitrostjo dovaja v sedimentacijsko posodo, kjer se v središču posode ustvari stožec oborine, ki se jo nato odstrani. Pri bistrenju piva se motni delci, beljakovine, tanini, hmeljne smole in kvasovke usedejo na dno posode ter se odstranijo.

Skozi proces proizvodnje in polnjenja piva (***Slika 2***) voda prejme veliko snovi, kot so ostanki piva od varjenja, tropine, del odvečnega kvasa, ostanki čistilnih sredstev sistema in drugega čiščenja, odpadna voda iz pranja steklenic, ki vsebuje netopne snovi, kot so ostanki etiket, topne substance, kot so adhezivi, lužino, soli kovin, sledi olja in maščob iz mazalnih sredstev, ostanke piva iz povratne embalaže, kot so steklenice in sodi, ostanke piva pri čiščenju filtrov in podobno (Klemenčič in Vojvodič, 2008). V pivovarni je delno urejeno predčiščenje z usedalnim bazenom, vračanjem lužine iz pralnih strojev in nevtralizacijskim bazenom (nevtralizacija vseh izrabljenih čistilnih sredstev). Postopki čiščenja celotne opreme proizvodnje temeljijo na avtomatiziranem CIP (Cleaning in Place) sistemu – zaprtih krogotokih in večkratne uporabe pralnih sredstev. Urejen je tudi odvoz porabljenega medija filtra (diatomejske zemlje), sušenje odpadne kvasine (krmila, farmacija) in odvoz tropin, ki vsebujejo v glavnem celulozo in nekaj beljakovin (za krmila). Vsi ukrepi so znatno znižali organsko obremenitev odpadnih vod.



Slika 2: Nastajanje organskih obremenitev, trdnih snovi in odpadne vode v proizvodnem procesu pivovarn (Environmental Technology …, 1998)

Porabljena voda v pivovarniškem proizvodnem procesu prejme tudi znatno količino organskih snovi (značilen visok KPK), katerim bi lahko pripisali večjo ekonomsko vlogo. Snovi, ki povzročajo organsko obremenitev (predvsem tropine in kvasina), se v procesu

odstranjujejo, reciklirajo in/ali ponovno uporabijo. Ne glede na vse ukrepe najboljših razpoložljivih tehnologij še vedno doteka na anaerobno čistilno napravo organsko visoko obremenjena, a lahko razgradljiva odpadna voda, iz katere se na tem mestu pridobiva bioplin. Le-ta se porabi za proizvajanje toplotne energije v proizvodnem procesu piva.

2.7 Primerjava aerobnega in anaerobnega postopka

Biološka metoda čiščenja odpadnih vod se deli na aerobni in anaerobni postopek (Leitão in sod., 2006). Princip anaerobnega postopka se bistveno razlikuje od aerobnega. Medtem ko se pri slednjem predelujejo nečistoče v blatu (proizvaja se biomasa), se pri anaerobnem postopku odpadne snovi, pomešane z ustreznim medijem (največkrat odpadna voda), uporabljajo za ustvarjanje energenta. Medtem ko v aerobnih napravah nastaja blato čistilnih naprav, ki ga je treba nato proti plačilu odstraniti, nastaja v anaerobnih napravah bioplin, ki ga lahko uporabimo za proizvodnjo energije. Izkušnje pri anaerobni obdelavi različnih odplak so še vedno neprimerljivo skromnejše v primerjavi z aerobnimi tehnikami.

Prednosti anaerobnega sistema pred aerobnim so: manjša poraba električne energije, tvori se zelo majhna količina odvečnega blata, udeleženi mikrobni proces ima skromne potrebe po hranilih, proces lahko kratkotrajno preobremenimo in proizvodnja bioplina (Mohana in sod., 2008).

Pomanjkljivosti so se pokazale predvsem pri tem, da je anaerobni proces dokaj občutljiv na nekatere strupene spojine (npr. triklorometan, tetraklorometan, cianid, formaldehid in druge) in pri dolgotrajnem zagonu. Pri tem procesu tudi ni mogoče biološko odstraniti dušika in fosforja.

2.8 Anaerobna čistilna naprava

Temeljni cilj diplomskega dela je predelava odpadne kvasine v bioplin na anaerobni čistilni napravi. Opisi, značilnosti in ostali parametri delovanja anaerobne čistilne naprave se v tem poglavju in podpoglavjih nanašajo na modelno pivovarno. Opisu anaerobne čistilne naprave sledi opis mikrobioloških in kemijskih procesov v napravi, nato pa opis parametrov, ki so pomembni za optimalno delovanje anaerobne čistilne naprave.

Modelna anaerobna čistilna naprava je v lasti modelne pivovarne, aerobna čistilna naprava pa je v lasti tamkajšnje občine, z njima pa upravlja koncesijsko podjetje. Anaerobno čiščenje pivovarniških odpadnih vod se uporablja le za predhodno čiščenje in predstavlja dopolnitev konvencionalnemu aerobnemu postopku čiščenja. V aerobni napravi se poleg pivovarniških odpadnih vod obdelujejo tudi komunalne odpadne vode lokalnega izvora, tako da modelna pivovarna za čiščenje svojih odpadnih vod plačuje ustrezen prispevek. Napravi sta locirani (***Slika 3***) ob odlagališču odpadkov v majhnem zaselku, ki leži v oddaljenosti 4 kilometre od pivovarne. Obe napravi, zmogljivosti 75.000 PE (anaerobni del) in 38.000 PE (aerobni del), sta bili zgrajeni leta 2005. Od leta 2006 sta v rednem obratovanju in preko monitoringa izkazujeta visoke učinke čiščenja tako pivovarniških (do 90 %) kot komunalnih odpadnih vod (do 98 %) (Klemenčič in Vojvodič, 2008).

Slika 3: Lokacija aerobne in modelne anaerobne čistilne naprave

2.8.1 Mikrobiološki in biokemijski procesi v anaerobni čistilni napravi

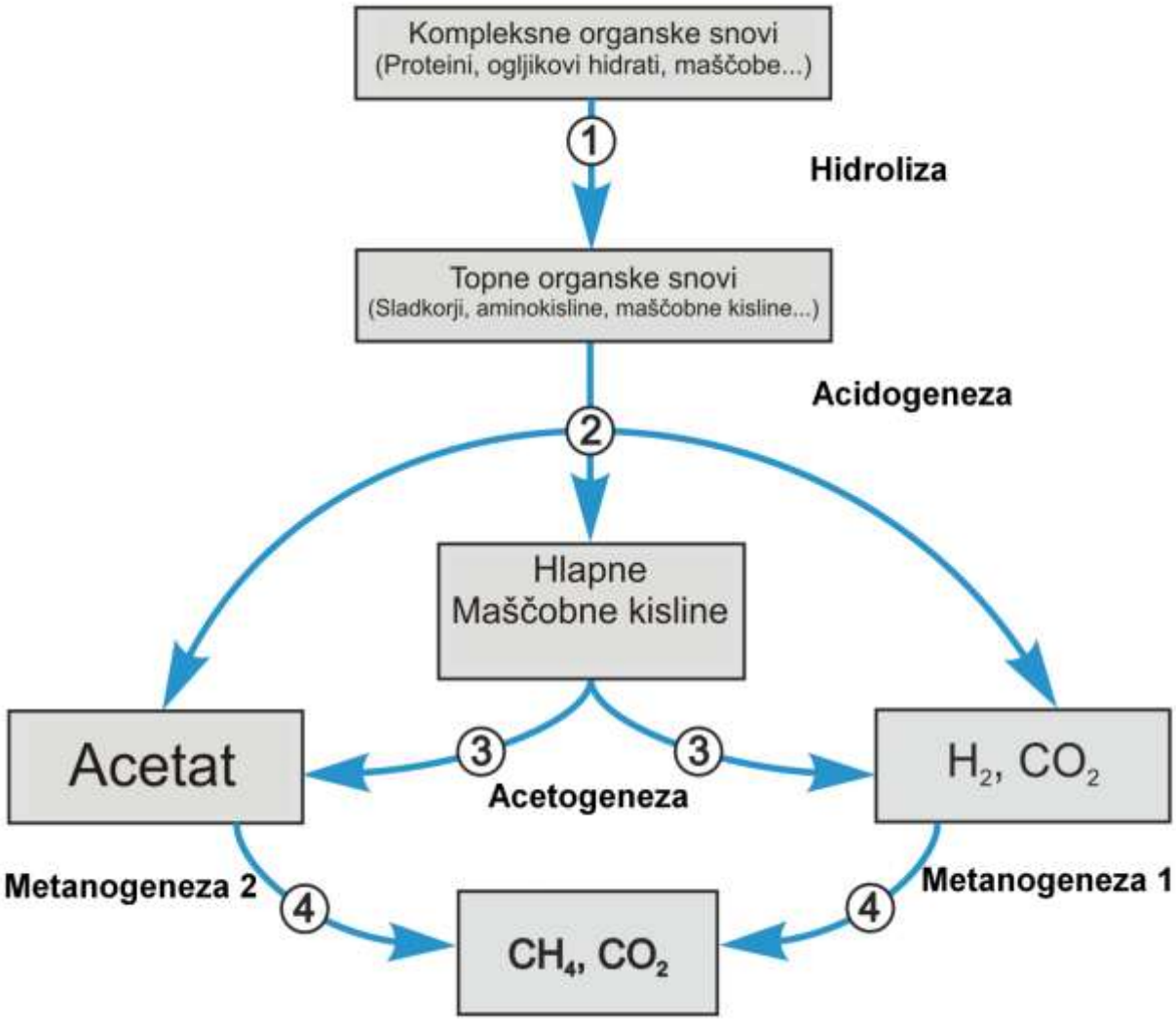
Anaerobno čiščenje odpadnih voda je biološka metoda, ki predstavlja kompleksen ekosistem fiziološko različnih skupin mikroorganizmov, ki sodelujejo v tem procesu brez prisotnosti kisika (Mohana in sod., 2008). Mikrobiološke združbe, ki sodelujejo v anaerobnih procesih, spadajo med prokarionte (bakterije in arheje) in evkarionte (protozoji, glive). V anaerobnem procesu razgradnje so najpomembnejše hidrolitične in fermentativne bakterije, acetogene ter metanogene arheje. Pri tem procesu nastajata metan in ogljikov dioksid (Mohana in sod., 2008).

Anaerobna razgradnja organske snovi (***Slika 4***) je štiristopenjski proces, ki je sestavljen iz hidrolize, acidogeneze, acetogeneze in metanogeneze. Vsako fazo opravi druga populacija bakterij oz. arhej. Produkt vsake populacije predstavlja substrat za naslednjo populacijo.

V prvi fazi pride do procesa hidrolize, kjer se dolge organske molekule (proteini in polisaharidi) s pomočjo eksoencimov, ki jih izločajo bakterije, razgradijo do topnih monomerov (glukoza, pentoza, heksoza, aminokisline in alkoholi) (Deublein in Steinhauser, 2010). V fazi zakisanja (acidogeneze) t.i. kislinske bakterije tvorijo iz nastalih monomerov ocetno kislino in hlapne maščobne kisline (ocetna, propionska, maslena, valerianska, mlečna, mravljična ...). Najbolj pomembne hidrolizne in fermentativne reakcije se izvajajo s pomočjo striktnih anaerobov, kot so *Bacteroides, Clostridia in Bifidobacteria* (Cepuš, 2006).

V fazi acidogeneze se aminokisline, enostavni sladkorji in maščobne kisline pretvorijo v acetat, CO_2 in H_2 (70 %), prav tako v hlapne maščobne kisline in alkohole (30 %) (Al Seadi in sod., 2010). Pomembno vlogo pri reakcijah nastajanja acetata in CO_2 ima parcialni tlak vodika. Do nastajanja ocetne kisline v tej fazi pride samo, če je parcialni tlak H_2 nižji kot 10^{-3} – 10^{-4} bar (Cepuš, 2006; Deublein in Steinhauser, 2010). Zato je treba nastali H_2 takoj odstraniti, da njegov parcialni tlak pade, tako se namreč propionska kislina lahko spremeni v

ocetno kislino. V nasprotnem primeru, ko je parcialni tlak vodika visok, se pojavi propionat, kar zavira acetogenezo. To pomeni, da višje organske kisline ne morejo reagirati (obogatitev propionske kisline) in ponovno izstopijo iz sistema kot KPK (Cepuš, 2006). Acidogena faza vključuje fakultativne anaerobe različnih vrst, kot so *Ruminococcus, Butyribacterium, Propionibacterium, Eubacterium, Lactobacillus, Streptococcus, Pseudomonas* in druge, ki s porabo kisika iz substrata zaščitijo na kisik občutljive metanogene arheje (Deublein in Steinhauser, 2010).



Legenda: 1, 2 hidrolitične in fermentativne bakterije; 3 acetogene bakterije, ki proizvajajo vodik in acetogene bakterije, ki porabljajo vodik; 4 metanogene arheje.

Slika 4: Anaerobna razgradnja organskih snovi in vrste mikroorganizmov

Acetogene bakterije v fazi acetogeneze lahko delujejo le pri zelo nizkem parcialnem tlaku vodika, ob tem pa proizvajajo vodik. Metanogene arheje pa lahko preživijo le pri visokem parcialnem tlaku vodika, ob tem porabljajo vodik, ki ga proizvajajo acetogene bakterije in s tem ohranjajo nizek parcialni tlak vodika. Tako acetogene bakterije živijo z metanogenimi arhejami v sožitju (Deublein in Steinhauser, 2010). Pri nizkem parcialnem tlaku vodika tvorijo acetogene bakterije predvsem H_2, CO_2 in acetat, ki predstavljajo substrate za metanogene arheje. Kadar je parcialni tlak vodika višji, se tvorijo butanojska, heksanojska, propanojska,

pentanojska kislina in etanol, ki jih acetogene bakterije ne morejo predelati. Acetogene bakterije vključujejo različne rodove, kot so *Acetobacterium, Acetoanaerobium, Acetogenium, Butribacterium, Clostridium* in druge (Deublein in Steinhauser, 2010).

Zadnja in najpomembnejša faza anaerobne razgradnje je metanogeneza. V tem procesu funkcionirajo metanogeni mikroorganizmi, ki predstavljajo končni člen anaerobne prehranjevalne verige. Metanogene arheje uporabljajo le določene substrate, kot so acetat ali H_2/CO_2, metanol, metilamine in CO. Metanogene mikroorganizme ločimo glede na substrat, ki ga uporabljajo, v dve skupini, in sicer acetoklastne in vodikogenotrofne arheje (Deublein in Steinhauser, 2010). Pomembnejša v anaerobni razgradnji je acetoklastična metanogeneza, kjer se ocetna kislina s pomočjo nekaterih bakterij spremeni v bioplin. Acetoklastična metanogeneza vključuje dva pomembna rodova arhej, in sicer *Methanosarcina* in *Methanosaeta*. Približno 90 % bioplina se proizvede iz acetata, ostali del pa iz H_2/CO_2.

2.8.2 Parametri, ki se spremljajo pri delovanju anaerobne čistilne naprave

Na anaerobno razgradnjo vplivajo okoljski dejavniki, kot so temperatura, pH-vrednost in inhibitorne substance. Najpomembnejša sta vpliva temperature in pH-vrednosti, ki sta povezana z delovanjem anaerobne biomase in hitrostjo razgradnje substrata. Pomembne so tudi inhibitorne substance, ki zavirajo potek anaerobne razgradnje.

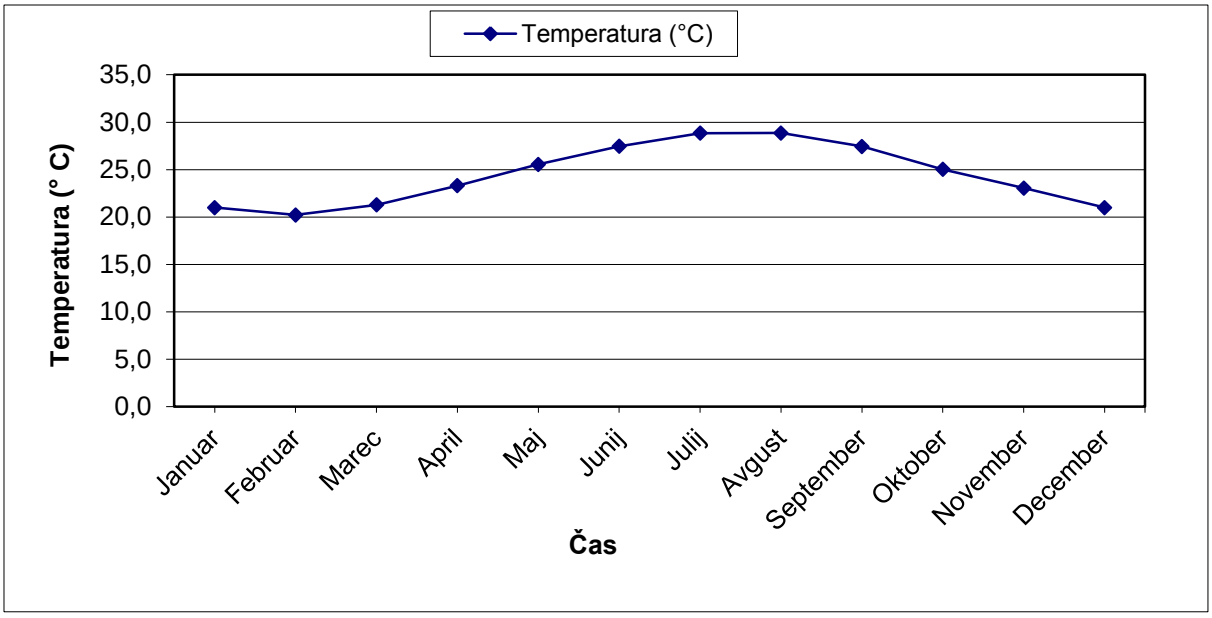
- Temperatura

Hitrost razgrajevanja pri anaerobnem čiščenju odpadnih vod je v veliki meri odvisna od temperature, kar je posebej pomembno za nastajanje metana. Pri anaerobni razgradnji lahko posamezni mikroorganizmi optimalno delujejo le v določenem temperaturnem območju. Tako je optimalno temperaturno območje delovanja mezofilnih mikroorganizmov med 30° C in 40° C, termofilnih mikroorganizmov pa med 50° C in 60° C. Mezofilne bakterije so tolerantnejše za temperaturne spremembe od termofilnih bakterij (Leitão in sod., 2006). Pri višji temperaturi je stopnja anaerobne razgradnje večja, s tem se tudi zmanjša zadrževalni čas v reaktorju.

Pri anaerobnih mikrobnih procesih se ne sprošča dovolj toplote, ki bi zagotavljala toplotno avtonomijo procesa, zato je potrebno anaerobne reaktorje dogrevati s toplotnim izmenjalnikom, ki je vgrajen v sistem cevnega razvoda za cirkulacijo kondicioniranja. Odpadno vodo, ki vstopa v reaktor, toplotni menjalnik dogreje s temperature 27° C na 32° C. Za regulacijo temperature odpadne vode, ki priteka v reaktor, je vgrajeno temperaturno tipalo, ki preko računalnika omogoča prikaz temperature, registracijo temperature, alarm ob minimalni temperaturi in regulacijo pretoka ogrevane vode s pomočjo vklopa in izklopa črpalk.

Optimalna temperatura v reaktorju je med 32° C in 37° C. Pri temperaturah višjih od 41° C se mikroorganizmi uničijo. Pri temperaturah med približno 26° C in 30° C je hitrost anaerobne razgradnje sicer omejena, največkrat pa ni potrebno kontinuirano ogrevanje odpadne vode. Pri temperaturah pod 10° C se proces ustavi, toda mikroorganizmi se zlahka reaktivirajo s ponovnim dvigom temperature.

Temperaturna nihanja za 2° C tako nimajo večjega vpliva na potek anaerobne razgradnje mikroorganizmov. Negativne posledice na aktivnosti in zmogljivosti biološke mase imajo lahko večja odstopanja temperature od predvidene.



Slika 5: Izmerjene povprečne mesečne temperature pivovarniške odpadne vode v mešalno-izravnalnem bazenu

Na sliki (***Slika 5***) je prikazana temperatura pivovarniške odpadne vode, ki so jo na modelni anaerobni čistilni napravi spremljali celo leto. Uporabljene so povprečne mesečne vrednosti. Povprečna letna vrednost izmerjene temperature je 24° C.

- pH-vrednost in alkalnost

Spremljanje pH je pomemben kontrolni mehanizem za zagotavljanje optimalnega delovanja anaerobnega reaktorja. Pri anaerobnem procesu nastajanja metana je optimalno delovanje reaktorja v pH območju med 6,8 in 7,4. V tem območju je hitrost anaerobne razgradnje maksimalna. Nižja pH-vrednost pomeni zmanjšanje hitrosti produciranja metana in poslabšanje učinkovitosti reaktorja. Pri višjih pH-vrednostih pa pride do povišanih koncentracij amonija, kar lahko povzroča inhibicijo (Chen in sod., 2007).

Deloma se pH uravnava preko dikarbonatnega puferskega sistema. Pri večjih nihanjih se pH uravnava z zmanjševanjem organske obremenitve in dodajanjem kemikalij (NaOH ali HCl). Prevelika nihanja pH povzročajo motnje v procesu delovanja anaerobnega reaktorja, ki se lahko kažejo kot zmanjšanje njegove učinkovitosti.

- Inhibitorne substance

V odpadni vodi so lahko prisotne organske in anorganske snovi, ki delujejo zavirajoče (inhibitorno) na anaerobni proces (Kroeker in sod., 1979). Vpliv inhibicije se pokaže pri previsokih koncentracijah amoniaka, hlapnih maščobnih kislin, sulfidov in težkih kovin (Chen in sod. 2007; Kroeker in sod., 1979). Poleg koncentracije je zaviranje anaerobne razgradnje odvisno tudi od zmožnosti prilagoditve posamezne skupine mikroorganizmov na inhibitorno substanco. Inhibicija anaerobne razgradnje s temi snovmi se običajno kaže v zmanjšanju produkcije bioplina in povečanju koncentracije hlapnih maščobnih kislin, medtem ko se pri toksičnosti teh snovi metanogena aktivnost popolnoma ustavi (Chen in sod. 2007; Kroeker in sod., 1979). Proces inhibicije se najprej pokaže na počasi rastočih metanogenih arhejah, kar pomeni, da je celoten anaerobni proces odvisen od le-teh (Klašnja in Šćiban, 2000). Vloga nekaterih inhibitornih substanc je opisana v nadaljevanju.

- Sulfati

Če je odpadna voda obremenjena z znatnimi koncentracijami sulfata, se v anaerobnem reaktorju lahko pojavljajo sulfat reducirajoče bakterije.

Sulfat sam ne škoduje anaerobnemu procesu, nanj pa vpliva, zato ker predstavlja elektronski akceptor za sulfat reducirajoče bakterije, ki tako tekmujejo z metanogenimi arhejami za razpoložljive elektrone v organskih spojinah. Posledica je zmanjšanje proizvodnje metana, tako pa se poslabša tudi učinkovitost odstranjevanja KPK.

- Hlapne maščobne kisline

V fazi acetogeneze se hlapne maščobne kisline (propanojska, butanojska, pentanojska …) s pomočjo acetogenih bakterij spreminjajo v ocetno kislino. Te kisline predstavljajo glavni substrat za metanogene arheje (Klašnja in Šćiban, 2000). Do njihovega kopičenja v reaktorju prihaja zaradi nestabilnosti anaerobnega procesa (prisotnost toksičnih snovi, spremembe okoljskih dejavnikov, omejitev hranil). Navodila za obratovanje modelne anaerobne čistilne naprave na iztoku iz čistilne naprave zahtevajo vrednosti hlapnih maščobnih kislin, ki so manjše od 240 mg/L. Povečane koncentracije teh kislin pomenijo neravnovesje sistema, slabša se tudi delovanje anaerobnega reaktorja. Koncentracije hlapnih maščobnih kislin vplivajo na potek anaerobnega procesa v različni meri, saj je lahko ista koncentracija le-teh za nek reaktor optimalna in hkrati zavirajoča za drugega (Al Seadi in sod., 2010).

Pri povišani koncentraciji hlapnih maščobnih kislin v reaktorju lahko pride do znatnega upada delovanja metanogenih bakterij in končno do uničenja celotne aktivne biomase. Adsorbcija hlapnih maščobnih kislin na površini blatne posteljice (delno) onemogoča sproščanje mehurčkov bioplina, zato se pojavi flotacija agregiranih granul (Leitão in sod., 2006).

Povečana stopnja organske obremenitve lahko poveča rast acidogenih bakterij, ki proizvajajo hlapne maščobne kisline. V tem primeru je rast acidogenih bakterij hitrejša od rasti metanogenov, zato se neravnovesje mikrobioloških pogojev kaže tudi v znižanju pH-vrednosti sistema. V tem primeru so potrebni takojšnji ukrepi, še preden pride do znatnega upada pH-vrednosti, saj se v nasprotnem primeru lahko anaerobni proces v reaktorju ustavi. Tako je za vzdrževanje nizkih (neškodljivih) koncentracij hlapnih maščobnih kislin pomembno tudi vzdrževanje pH-vrednosti. V pH območju 7–8 redko prihaja do inhibicije s hlapnimi maščobnimi kislinami, tako da so njihove povečane koncentracije posledica in ne vzrok inhibicije metanogeneze (Klašnja in Šćiban, 2000).

- Amonijev dušik in amonijev ion

Amonijev dušik je v odpadni vodi lahko že prisoten ali pa se tvori kot rezultat razpada organskih snovi, ki vsebujejo dušik (npr. proteini). Amonijev dušik je eden izmed nutrientov in stimulatorjev bakterijske rasti, a le pri nizkih koncentracijah. Previsoka koncentracija amoniaka (NH_3) je vzrok zaviranja anaerobnega procesa, zato je potrebno obdržati koncentracijo skupnega amonija (v ionski in raztopljeni plinski obliki) pod 2500 mg/L (Vavilin in sod., 1995; Chen in sod., 2007). Vrednosti nad omenjeno koncentracijo imajo lahko toksičen učinek. Metanogene arheje so še posebej občutljive na inhibicijo z amoniakom (Al Seadi in sod., 2010), medtem ko amonijev ion praktično nima škodljivega učinka na anaerobni proces. Dejavniki, ki vplivajo na zaviranje anaerobnega procesa z amoniakom, so koncentracija amoniaka, temperatura, pH, prisotnost nekaterih drugih ionov (npr. Na^+, Ca^{2+} in Mg^{2+}) in prilagoditev metanogenih arhej na povišano koncentracijo (Chen in sod., 2007). Delež amoniaka v odpadni vodi narašča s pH in temperaturo, saj ta dejavnika povečujeta njegovo frakcijo. Amoniak v vodi disociira v amonijev ion (NH_4^+), na razmerje med

amoniakom in amonijevim ionom vpliva pH-vrednost, pod pH=7 je ves v ionski obliki, nad pH=11,5 pa je ves raztopljen v plinasti obliki.

- Hranila

Rast bakterij se vzdržuje z dodajanjem hranljivih snovi – makrohranil, predvsem dušika. Izkušnje z odpadnimi vodami v pivovarnah so kljub temu pokazale, da koncentracija dušika največkrat zadošča potrebam mikroorganizmov, zato ga ni treba dodajati. Reaktor deluje optimalno, ko ima odpadna voda razmerje KPK : N : P = 350 : 5 : 1 za odpadno vodo brez kislinske predstopnje in KPK : N : P = 800 : 5 : 1 za odpadno vodo s kislinsko predstopnjo. Potreba po fosforju je precej manjša od potrebe po dušiku. Poleg makrohranil je treba metanogenim arhejam dodajati tudi mikrohranila, kot so železo, kobalt, nikelj, žveplo, molbiden, baker, cink in selen (Cepuš, 2006). V primeru pomanjkanja hranil v substratu se presnova mikroorganizmov upočasni ali ustavi.

- Fosfati

Zaradi počasne rasti mikrobov v anaerobnem reaktorju ne prihaja do odstranjevanja fosforja. Spremljanje in merjenje koncentracije fosfatov je kljub temu potrebno, ker nam pove, ali je prisotna zadostna količina fosforja za optimalno biološko delovanje.

2.9 Tehnični opis delovanja modelne anaerobne čistilne naprave za pivovarniške odpadne vode

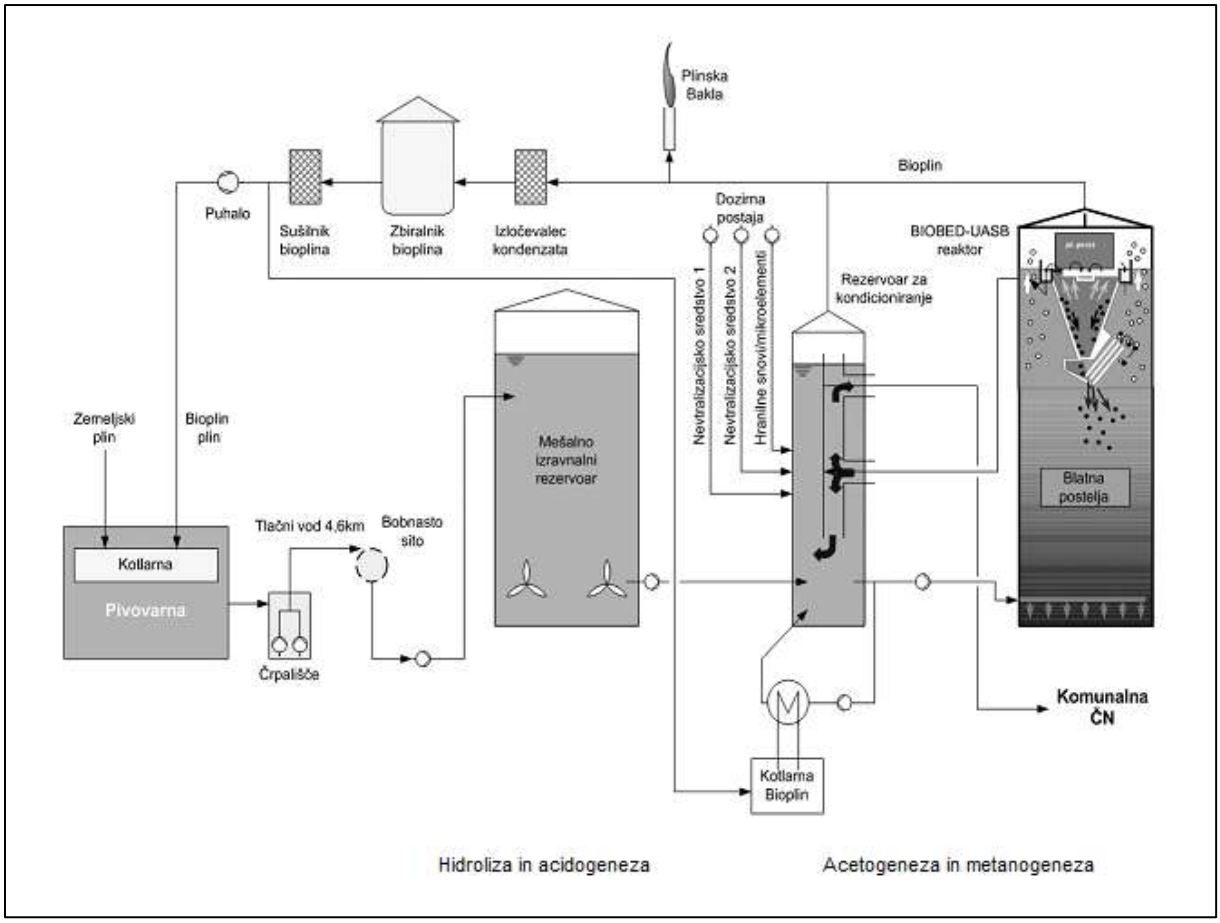
Pivovarniške odpadne vode v glavnem vsebujejo substance, ki so lahko razgradljive. Klasičen koncept predčiščenja pivovarniških odpadnih vod temelji na UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reaktorju (Agler in sod., 2010). UASB sistem se uporablja za obdelavo močno obremenjenih odpadnih vod, uspešnost čiščenja je odvisna od aktivne biomase (granul) in njenega zadrževanja v reaktorju (Mohana in sod., 2008). Proizvedeni bioplin dobavljajo modelni pivovarni za nadomestilo zemeljskemu plinu. Količina bioplina, ki se jo proizvede pri obdelavi odpadne vode, običajno lahko nadomesti do 10 % zemeljskega plina v pivovarni.

Shema celotnega postopka v anaerobni napravi za predhodno obdelavo pivovarniških odpadnih vod je prikazana na sliki (***Slika 6***). Po mehanskem čiščenju v bobnastem situ priteče odpadna voda v mešalno-izravnalni rezervoar. Cilj tega rezervoarja je čim bolj enakomerno dovajanje odpadne vode v rezervoar za kondicioniranje in reaktor, z namenom optimizacije obratovalnih pogojev in količine pridobljenega plina (Klemenčič in Vojvodič, 2008).

V postopku kondicioniranja se z uravnavanjem pH-vrednosti, dodajanjem mikroelementov in hranilnih snovi odpadna voda optimizira za potrebe reaktorja. Dejanski postopek čiščenja se odvija v reaktorju, kjer bakterije in arheje predelujejo organske snovi v odpadni vodi v bioplin. Pri tem postopku se proizvede več energije, kot je zanj potrebno, tako da je možno bioplin dobavljati modelni pivovarni za pokrivanje energijskih-toplotnih potreb.

Iz kondicionirnega reaktorja se odpadno vodo preko dotočnega razdelilnega sistem spelje v spodnji del UASB reaktorja. Dovodni razdelilni sistem sestavljajo dovodne razdelilne cevi, na katerih so nameščene razpršilne šobe. Odpadna voda teče skozi blatno posteljico, pri čemer se razgradljive sestavine pretvorijo v bioplin. V zgornjem delu reaktorja so nameščeni trije izločevalniki, ki ločijo bioplin, peletno blato in odpadno vodo. Do slednjega pride zaradi dviga vode, kar povzroča cirkulacijo v izločevalnik. Bioplin, ki preide v plinski prostor, se preko

cevnega razvoda odvede iz reaktorja. Očiščena odpadna voda zapušča reaktor preko izločevalnikov. Del preostale mešanice vode in blata preide v ločevalnik, od koder se blato useda, delno pa se ponovno vrača v prostor reaktorja.



Slika 6: Shema anaerobne čistilne naprave za predhodno obdelavo pivovarniških odpadnih vod (http://www.sdzvdrustvo.si/si/VD%2008Referati/Predavanja/04%20Klemencic%20%20 predavanja.pdf)

Del odpadne vode iz UASB reaktorja kroži nazaj v rezervoar za kondicioniranje, kar poviša alkalnost kislinsko obdelane odpadne vode v kondicionerju. S tem se zmanjša količina natrijevega luga, ki se dodaja zaradi nevtralizacije. Predobdelana pivovarniška odpadna voda se nato preko kanalizacijskega sistema združi z komunalno odpadno vodo iz prispevnega območja bližnje občine in se dovaja v komunalno čistilno napravo.

V naslednjih podpoglavjih so podrobneje opisani posamezni sestavni deli modelne anaerobne čistilne naprave in njihovo delovanje ter značilnosti.

2.9.1 Bobnasto sito (filtrirna naprava)

Pivovarniška odpadna voda se iz modelne pivovarne na napravo preko centralne črpalne postaje črpa po tlačnem cevovodu. Iz odpadne vode je treba najprej odstraniti trdne snovi. V ta namen je vgrajeno bobnasto sito z razmiki med režami v višini 0,25 mm. Iz vode se na situ odstranijo trdne snovi, ki se nato zbirajo v kontejnerjih, od koder jih odpeljejo na nadaljnjo obdelavo. Odpadna voda se po obdelavi v filtrirni napravi preko črpalk vodi v mešalno-izravnalni rezervoar.

2.9.2 Mešalni in izravnalni rezervoar

Po mehanskem čiščenju pride odpadna voda v mešalno-izravnalni rezervoar. Njegova prostornina znaša 4000 m³ in pri povprečnem dotoku 1370 m³/dan se lahko odpadna voda v njem zadržuje v povprečju 3 dni, tako da nastane enakomerna mešanica. Mešalni in izravnalni bazen služi izravnavi nihanj v količinah odpadne vode ter nihanj v njeni sestavi. Pod optimalnimi pogoji se v mešalno-izravnalnem bazenu ustvari bolj izenačena organska obremenitev odpadne vode, kar pozitivno vpliva na zagotavljanje obratovalne zanesljivosti anaerobnega reaktorja. Za dosego homogenizacije vsebine so v mešalnem in izravnalnem bazenu vgrajena tri potopna mešala. Rezervoar je pokrit in priključen na sistem odvoda plinov.

Zaradi daljšega zadrževalnega časa se lahko v mešalnem in izravnalnem bazenu izvedeta že prvi dve fazi štiristopenjskega anaerobnega procesa razgradnje. Na poti do naslednje, vendar biološke stopnje čiščenja, kondicioniranja, se odpadna voda z dovodne temperature 21–27° C ogreje na 32° C. V protitoku je vodena topla voda s temperaturo 80° C preko toplotnega izmenjevalca iz kotlarne, kjer jo pridobijo z izgorevanjem dela proizvedenega bioplina. Da bi zagotovili segrevanje vode tudi takrat, ko bioplina ni na voljo (na primer pri ustavitvi naprave), je kotel opremljen z gorilcem za dva kurilna medija, v katerem se po potrebi uporabi tudi kurilno olje (Klemenčič in Vojvodič, 2008).

V rezervoarju za kondicioniranje se ustvarjajo optimalni pogoji za anaerobne mikroorganizme. Izvaja se doziranje natrijevega luga (NaOH) ali kisline (HCl) za prilagoditev pH-vrednosti, po potrebi se dodajajo tudi potrebne hranilne snovi. Istočasno se preko nastavljenega recirkulacijskega dovoda delno obdelano odpadno vodo pomeša z delom surove vode in delom predhodno anaerobno obdelane odpadne vode za nadaljnjo obdelavo glede alkalnosti in koncentracije.

Dotočna količina do rezervoarja za kondicioniranje se lahko poljubno nastavi, pri čemer se upošteva, da lahko samo ena, po možnosti čim bolj stalna pretočna količina, zagotavlja dobro stopnjo obdelave odpadne vode. Tako se lahko npr. pri obratovanju ob koncu tedna količino dotoka zniža.

Dotok odpadne vode do rezervoarja za kondicioniranje se vrši skozi protitočni toplotni izmenjevalec, v katerem se toplota odpadne vode, ki se nahaja na iztoku reaktorja, prenese na hladnejši dotok. Za kontrolo temperaturne razlike vode med dotokom in odtokom skozi toplotni izmenjevalec so predvidene lokalne meritve temperature.

2.9.3 Rezervoar za kondicioniranje

Rezervoar za kondicioniranje je ozka, visoka posoda, v kateri je dodatno vgrajen distributor (»Splitter Pipe«), ki zagotavlja enakomerno porazdelitev odtočne vode iz reaktorja v kondicioniranje. Zaradi hidrostatičnih razmer v rezervoarju za kondicioniranje in konstantnega nivoja se del odpadne vode iz UASB reaktorja odvaja preko toplotnega izmenjevalca v cevni razvod, ki je speljan v komunalno čistilno napravo. Za preprečevanje uhajanja plina iz rezervoarja za kondicioniranje je v odvodu vgrajen sifon. Izravnavanje vsebine rezervoarja za kondicioniranje se izvaja s pomočjo potopnega motornega mešala. V cevovodu, ki vodi k rezervoarju za kondicioniranje, je instaliran merilnik pretoka. Za kontrolo parametrov odpadne vode pa je v cevovodu vgrajen merilnik pH-vrednosti.

Preostali del vode recirkulira v rezervoarju za kondicioniranje ter se pomeša in izenači s hidrolizirano odpadno vodo iz mešalno-izravnalnega rezervoarja. Pri kontinuiranem polnjenju rezervoarja za kondicioniranje z odpadno vodo iz mešalno-izravnalnega rezervoarja je dovedena količina v sorazmerju z odvedeno količino odpadne vode, ki preko toplotnega

izmenjevalca odteka v komunalno čistilno napravo. Za kontinuirano kontrolo nivoja je v rezervoarju za kondicioniranje vgrajen merilnik nivoja.

V sistemu cevnega razvoda za cirkulacijo kondicioniranja je vgrajen toplotni izmenjevalnik. Ogrevna voda iz toplovodnega kotla vrši dogrevanje odpadne vode na primerno temperaturo. Za optimalno aktivnost bakterij pri anaerobni razgradnji se odpadno vodo v reaktorju ogreva na 32° C. Za regulacijo temperature odpadne vode v polnilnem sistemu do UASB reaktorja je vgrajeno temperaturno tipalo, ki preko računalnika omogoča registracijo temperature.

V rezervoarju za kondicioniranje se ustvarjajo optimalni pogoji za anaerobne bakterije in arheje. Izvaja se doziranje natrijevega luga (NaOH) ali kisline (HCl) za prilagoditev pH-vrednosti, po potrebi se dodajajo tudi potrebne hranilne snovi. Kemikalije za kondicioniranje se dodajajo v tisto področje rezervoarja za kondicioniranje, kjer se vrši intenzivno mešanje dodanih snovi z odpadno vodo. Istočasno se preko nastavljenega recirkulacijskega dovoda delno obdelano odpadno vodo pomeša z delom surove vode in delom predhodno anaerobno obdelane odpadne vode za nadaljnjo obdelavo. Odvod bioplina iz tega rezervoarja je speljan preko plinskega razvoda do hranilnika bioplina. V plinskem prostoru na vrhu rezervoarja se iz varnostnih razlogov kontrolira tlak. Odtok anaerobne naprave je speljan iz distributorja (»Splitter Pipe«) do komunalne čistilne naprave.

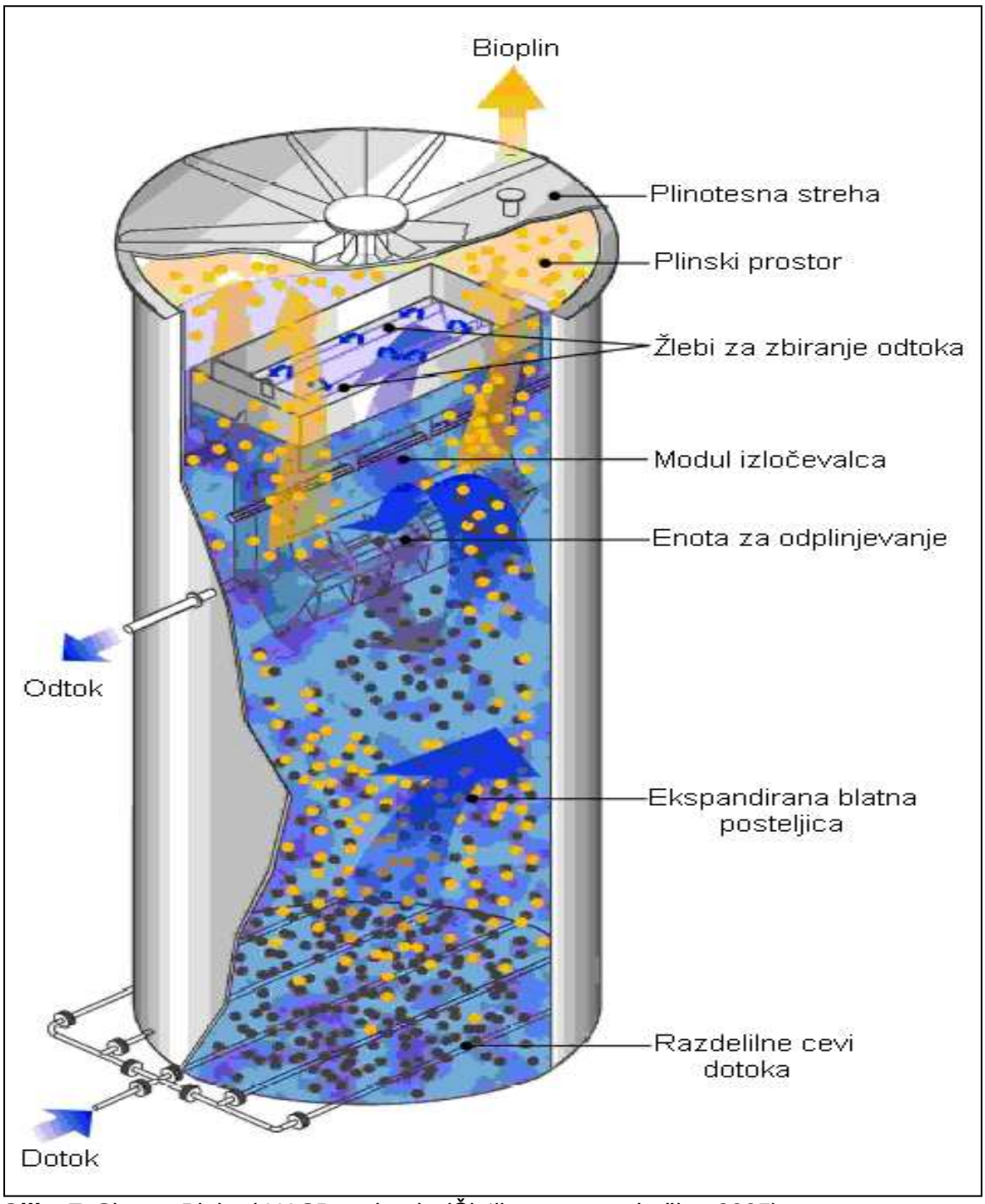
2.9.4 UASB reaktor

Iz rezervoarja za kondicioniranje se odpadna voda dovaja v UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) oz. Biobed UASB reaktor. Biobed postopek je nadgradnja Biothane UASB postopka, ki ga je v 70. letih prejšnjega stoletja v sodelovanju z Univerzo za agronomijo Wageningen razvil nizozemski proizvajalec sladkorja »Centrale Suiker Maatschappij« (C.S.M.), in je postal najbolj uporabljan postopek za anaerobno predobdelavo organsko visoko obremenjenih odpadnih vod (Zoutberg in de Been, 1997; Mohana in sod., 2008).

UASB reaktor sodi med anaerobne reaktorje z granulirano biomaso, v njih se koncentrira plast (odeja ali posteljica) granul anaerobne bakterijske mase. Granule predstavljajo krogličasto aglomeracijo anaerobnih mikroorganizmov s premerom 1–5 mm na anorganskem jedru (Hulshoff Pol in sod., 2004). Sprimejo se v velike, goste, usedljive delce, ki dovoljujejo zelo visoke koncentracije trdnih snovi (50–100 g/L). Na dnu reaktorja je nameščen dovodni razdelilni sistem, tako da je na obeh straneh speljan skozi reaktor. Takšna postavitev zagotavlja enakomerno porazdelitev toka po preseku. Na vsakem razdelilniku je nastavek za izpiranje, ki je zaprt s krogelno pipo. Tako se lahko vsak razdelilnik priključi na sistem ročnega izpiranja. Reaktor se polni s kontinuiranim volumskim pretokom, ki je bistveno večji od dejanske količine odvoda. Razlika med količino odvedene in polnilne odpadne vode (recirkulacija) se dovaja iz odtoka reaktorja v kondicioner. V razvodu sta vgrajena merilnika za merjenje količine pretoka ter pH-vrednosti in temperature odpadne vode.

Odpadna voda teče skozi reaktor od spodaj navzgor (***Slika 7***). V spodnjem delu reaktorja se granule zelo zgostijo, tako da nastane plast, v kateri poteka intenzivna obdelava odpadne vode. Pri tem gre za proces nastajanja bioplina, kjer anaerobne bakterije in arheje biološko razgradljiv KPK pretvorijo v metan (Mohana in sod., 2008). Nad plastjo granul nastane še nekoliko redkejši del, ki ga tvorijo kosmi blata. V UASB reaktorju očiščena odpadna voda vsebuje višjo kapaciteto pufernega sredstva zaradi spremembe sestave odpadne vode. Preko recirkulacijskega toka se ta odpadna voda v rezervoarju za kondicioniranje lahko uporabi za povišanje pH-vrednosti. V zgornjem delu reaktorja so nameščeni trije ločilniki za ločevanje bioplina, tekočine in trdne snovi. Na granule pripeti plinski mehurčki omogočajo gibanje granul proti površju reaktorja, kjer se v enoti za odplinjevanje (***Slika 7***) plinski mehurčki ločijo. Delci biomase tako padajo nazaj v plast granul, s čimer se omogoči tudi mešanje. Na takšen način je omogočena ohranitev granul (zadrževanje blatne posteljice) in

izločitev bioplina. V zgornjem delu reaktorja (nad vodno gladino) se bioplin namensko odvede. Predelana voda se zbira v nazobčanih žlebovih in se odvede v distributor rezervoarja za kondicioniranje.



Slika 7: Shema Biobed UASB reaktorja (Čistilna naprava Laško, 2005)

Glavni produkt anaerobne razgradnje je bioplin. Pridobljeni bioplin vsebuje 70–75 % metana (CH_4), 20–25 % ogljikovega dioksida (CO_2), 0,2–0,5 % žveplovodika (H_2S) in manj kot 1 % ostalih plinov (H_2, N_2, NH_3) (Zupančič in sod, 2008). Bioplin se zbira v glavi UASB reaktorja in se z generiranim nadtlakom od 50 do 70 mbar vodi do hranilnika bioplina. V plinovodu je vgrajen merilnik količine plina.

Bioplin se pri procesni temperaturi približno 30° C uparja v 100 % nasičeno paro in pri ohladitvi kondenzira. Tako se v pridobljenem bioplinu nahaja še zelo veliko vlage. Kondenzat se zbira v kondenznem izločevalcu. Preko kondenznega voda se ga spelje v rezervoar kondenzata, od tod pa se vodi v komunalno čistilno napravo na nadaljnjo obdelavo. Bioplin za plinsko baklo se odvzema pred izločevalnikom kondenzata. Plinska bakla se uporabi za sežiganje bioplina v primeru presežka proizvodnje le-tega.

Bioplin se vodi v zbiralnik preko modula za obdelavo, kjer teče skozi kolono napolnjeno z NaOH. V tej koloni se odstrani H_2S več kot 99 %, kar prepreči korozivno delovanje bioplina pri kasnejši uporabi, in del CO_2, kar poveča kurilnost bioplina. Povprečna sestava bioplina po obdelavi je 85–92 % metana in do 15 % CO_2. S pomočjo finega filtra se izloči preostale delce, ki so v bioplinu še prisotni. Nato se bioplin vodi v sušilnik, kjer se presežek vlage ohladi na temperaturo rosišča 2–4° C. Končno se ga preko puhal dovaja k različnim porabnikom za dogrevanje dotočne odpadne vode ali neposredno za izgorevanje v kotlovnici modelne pivovarne.

UASB reaktor modelne anaerobne čistilne naprave je dimenzioniran na 16 kg/m^{3}d KPK. V modelni pivovarni je bila izbrana zadostna varnostna rezerva, tako da reaktor deluje v povprečju z obremenitvijo 4 kg/m^{3}d KPK. Volumen modelnega reaktorja je 750 m^3. Pri anaerobni obdelavi pivovarniških odpadnih vod nastaja tudi presežno blato. Specifična proizvodnja blata pri anaerobni obdelavi odpadnih vod v modelnem UASB reaktorju znaša povprečno 0,24 m^3/d. Koncentracija nastalega blata je približno 100 g/L, kar znaša približno 100 m^3 nastalega blata letno glede na razgrajeni KPK. Odstranjevanje presežnega blata se izvaja enkrat letno.

2.10 Stanje na modelni anaerobni čistilni napravi

Postopek anaerobne obdelave pivovarniške odpadne vode z UASB reaktorjem je idealna rešitev glede na značilnosti odpadne vode iz proizvodnje. Pri optimalnih pogojih in stopnji razgradljivosti KPK 75–90 % lahko organska obremenitev reaktorja znaša 10–20 kg/m^{3}d KPK. Varno obratovanje naprave, zasnovane in izvedene z veljavnimi varnostnimi predpisi, je zagotovljeno s poznavanjem delovanja in učinkovitosti vseh sestavnih delov in celotnega sistema. Tabela (***Tabela 2***) prikazuje vrednosti parametrov, ki so bile predvidene ob zagonu modelne anaerobne čistilne naprave. Pri takšnih karakteristikah odpadne vode je stopnja učinkovitosti anaerobne obdelave lahko do 90 %.

Tabela 2: Parametri in njihove vrednosti, ki so bili predvideni ob zagonu modelne anaerobne čistilne naprave, instalirani v modelni pivovarni

Parameter	**Vrednost**
Količina vode max. (m^3/d)	3200
Količina vode min. (m^3/h)	150
KPK max. (mg/L)	3750
BPK_5 max. (mg/L)	2665
Celotni vezani dušik (meritve) (mg/L)	48
Celotni fosfor (meritve) (mg/L)	28
Temperatura odpadne vode (° C)	10–40
Trdne snovi (mg/L)	80–700

V tabeli (***Tabela 3***) so podane povprečne letne vrednosti in maksimalne letne vrednosti parametrov, ki so bile izmerjene na modelni anaerobni čistilni napravi.

Modelna pivovarna iz odpadne vode trenutno na leto pridobi 290.800 m^3 metana, za potrebe segrevanja le-te v anaerobnem procesu pa letno porabi 146.390 m^3 metana. Tolikšna

proizvodnja metana zadostuje 50,3 % moči, ki se porabi za segrevanje tako UASB reaktorja kot tudi rezervoarja za kondicioniranje. Prilagoditev količine in dinamike dodajanja kvasine v pivovarniško odpadno vodo bo pomenila večjo organsko obremenitev, vendar na tak način lahko povečamo tudi produkcijo bioplina.

Tabela 3: Izmerjene vrednosti parametrov na modelni anaerobni čistilni napravi v spremljanem obdobju

Parameter	**Vrednost**
Količina odpadne vode (m^3/d)	1140
Količina odpadne vode max. (m^3/d)	2408
Zadrževalni čas (h)	20
Zadrževalni čas max. (h)	159
KPK – obremenitev (kg/m^3d)	4,0
KPK – obremenitev max. (kg/m^3d)	12,0
Količina bioplina (m^3/d)	1022
Količina bioplina max. (m^3/d)	3035
Temperatura odpadne vode v mešalno-izravnalnem bazenu (° C)	24,4
Temperatura max. odpadne vode v mešalno-izravnalnem bazenu (° C)	29,0

3 MATERIALI IN METODE

Metode raziskovalnega dela smo razdelili v tri sklope. V prvem sklopu smo določili vpliv mešanja kvasine in pivovarniške odpadne vode, upoštevajoč, da je od modelne pivovarne do modelne anaerobne čistilne naprave 4 kilometre razdalje in da se odpadna voda v mešalno-izravnalnem rezervoarju lahko zadržuje do štiri dni pred anaerobno razgradnjo. V ta namen smo izvedli jar test (test v čašah), s kombinacijo mešanic sterilizirane ali surove pivovarniške odpadne vode ter sterilizirane in surove pivovarniške kvasine, na podlagi česar smo določili stopnjo razgradnje v kontaktnem času kvasine in odpadne vode pred obdelavo te mešanice v UASB reaktorju. V drugem delu smo izvedli pilotni laboratorijski preskus z UASB reaktorjem, na podlagi katerega smo ocenili specifično proizvodnjo bioplina iz kvasine v odpadni pivovarniški vodi. Kvasina v pivovarniški odpadni vodi vpliva na koncentracijo KPK mešanice, tako da smo obravnavali tudi stopnjo organske obremenitve UASB reaktorja in učinek razgradnje po KPK. V zadnjem sklopu smo določili potencialno pridelavo bioplina iz odpadne kvasine pomešane s pivovarniško odpadno vodo v danih pogojih modelne anaerobne čistilne naprave, za kar smo uporabili podatke monitoringa modelne anaerobne čistilne naprave. Na podlagi rezultatov iz jar testa, rezultatov pilotnega laboratorijskega preskusa in podatkov monitoringa smo nazadnje ekstrapolirali rezultate na modelno anaerobno čistilno napravo z izračunom energijske bilance proizvodnje in uporabe bioplina v pivovarniški industriji.

3.1 Jar test (test v čašah)

Test smo izvedli z namenom ugotoviti, kako dodatek kvasine v odpadno vodo vpliva na razgradnjo te mešanice. Za izvedbo jar testa smo uporabili sterilizirano in surovo kvasino ter sterilizirano in surovo odpadno vodo. Kvasino smo sterilizirali na dva načina, in sicer v avtoklavu 1 uro pri temperaturi 130° C in z dodajanjem NaOH (200 g/L) do pH-vrednosti nad 11. Odpadno vodo smo prav tako sterilizirali v avtoklavu 1 uro pri temperaturi 130° C.

Vzorce za test smo pripravili v litrskih čašah. Pripravili smo različne kombinacije vzorcev surove, sterilizirane odpadne vode in sterilizirane kvasine z NaOH (0,7 % in 1 %), sterilizirane kvasine v avtoklavu (0,7 % in 1 %) ter surove kvasine. Tako smo pripravili 12 kombinacij mešanic. Tabela (***Tabela 4***) prikazuje kombinacije sestav vzorcev, ki smo jih pripravili za izvedbo jar testa.

V testih smo uporabili dve koncentraciji kvasine. 0,7 % mešanica kvasine in odpadne vode odgovarja razmerju med celotno letno količino proizvedene kvasine in odpadne vode v modelni pivovarni in smo jo izbrali za izhodiščno mešanico. Ker smo hoteli ugotoviti vpliv koncentracije na razgradnjo mešanice, smo tako uporabili tudi bolj koncentrirano 1 % mešanico.

Med potekom jar testa smo dnevno merili pH-vrednost, KPK in hlapne maščobne kisline. Suspendirane snovi in hlapne suspendirane snovi smo določili na začetku in koncu jar testa. Test je trajal deset dni. Slika (***Slika 8***) prikazuje postavitev jar testa, štirinajstih čaš na magnetnih mešalih in pripravljenih plastenk za vzorčenje.

Tabela 4: Vzorci za izvedbo jar testa

Čaša	Vzorec
1	Sterilizirana voda
2	Surova voda
3	Sterilizirana voda in sterilizirana kvasina NaOH 0,7 %
4	Sterilizirana voda in sterilizirana kvasina avtoklav 0,7 %
5	Sterilizirana voda in surova kvasina 0,7 %
6	Surova voda in sterilizirana kvasina NaOH 0,7 %
7	Surova voda in sterilizirana kvasina avtoklav 0,7 %
8	Surova voda in surova kvasina 0,7 %
9	Sterilizirana voda in sterilizirana kvasina NaOH 1 %
10	Sterilizirana voda in sterilizirana kvasina avtoklav 1 %
11	Sterilizirana voda in surova kvasina 1 %
12	Surova voda in sterilizirana kvasina NaOH 1 %
13	Surova voda in sterilizirana kvasina avtoklav 1 %
14	Surova voda in surova kvasina 1 %

Slika 8: Fotografija čaš, ki smo jih uporabili za jar test

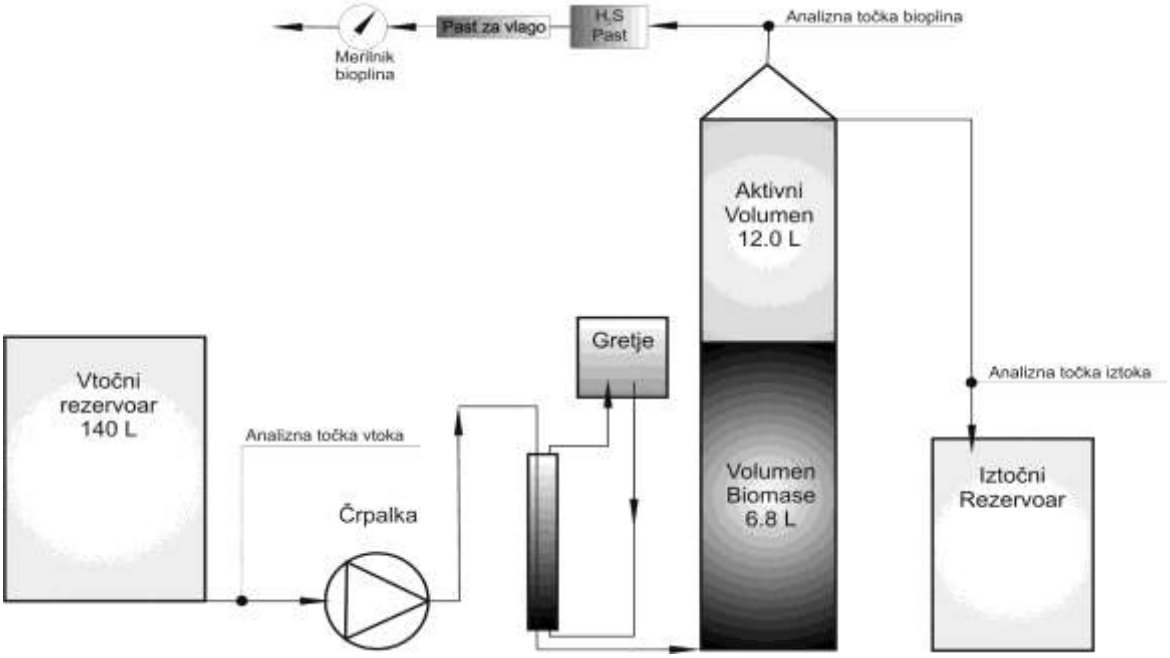
3.2 Pilotni laboratorijski preskus

Z izvedbo pilotnega laboratorijskega preskusa z UASB reaktorjem smo ocenili dejansko specifično proizvodnjo bioplina iz kvasine v pivovarniški odpadni vodi. Shema (***Slika 9***) prikazuje pilotno laboratorijsko UASB napravo z granulirano aktivno biomaso (***Slika 10***). Uporabili smo 140-litrski vtočni rezervoar, iz katerega se je črpala mešanica surove odpadne vode in surove kvasine, ter 30-litrski iztočni rezervoar, ki je služil za vzorčenje predelane mešanice. Pred vtokom v reaktor se je mešanica segrela na primerno temperaturo (32° C) s pomočjo toplotnega menjalnika. Pričeli smo z dodajanjem same pivovarniške odpadne vode v vtočni rezervoar, po sedmih dneh smo pričeli dodajati 0,7 % mešanico kvasine in odpadne vode, kar je trajalo približno 180 dni. Nato smo dodajali še 1 % mešanico približno 60 dni. Preskus je trajal 250 dni. Volumen aktivne biomase v reaktorju je 6,8 L. Proizvedeni bioplin se je odvedlo iz reaktorja skozi pasti, v katerih se je odstranil H_2S (vodikov sulfid) in vlaga. Količina bioplina se je določila s plinomerom Agilent ADM2000.

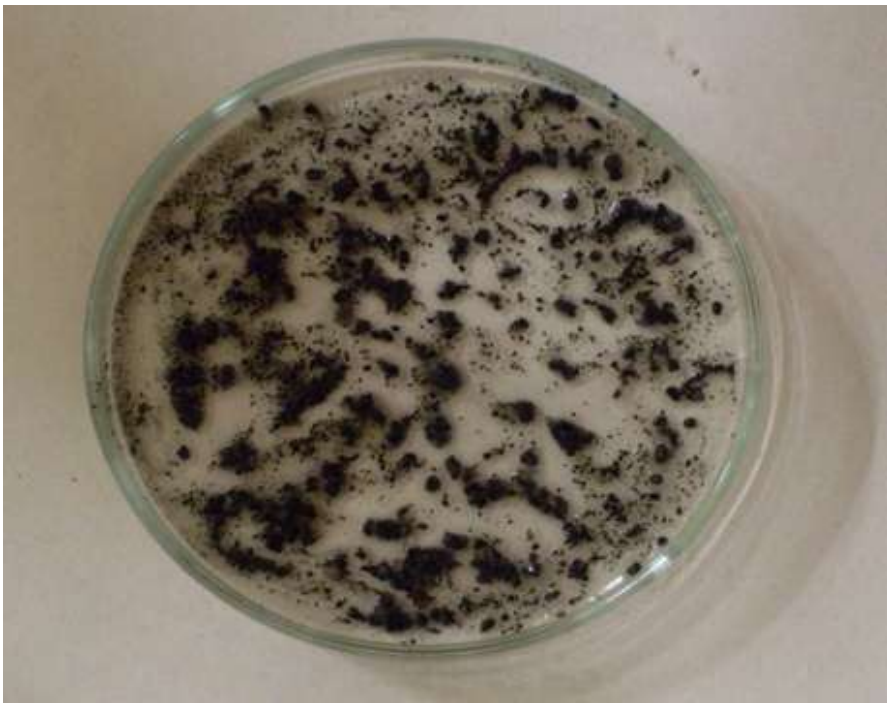
Za oceno preskusov smo spremljali sledeče parametre: KPK, suspendirane in hlapne suspendirane snovi, hlapne maščobne kisline ter količino in sestavo bioplina. Iz izmerjenih

parametrov smo določili organsko obremenitev UASB reaktorja, učinek razgradnje po KPK in specifično proizvodnjo bioplina.

Shema pilotne laboratorijske čistilne naprave in vzorčnih mest je prikazana na sliki (***Slika 9***). Vzorce za analizo hlapnih maščobnih kislin smo odvzeli neposredno iz reaktorja. Ves čas smo spremljali tudi pretok odpadne vode.



Slika 9: Shema pilotne laboratorijske čistilne naprave



Slika 10: Anaerobna aktivna biomasa pilotnega UASB reaktorja

3.3 Izračun vpliva dodajanja kvasine na modelno čistilno napravo

Poglavje je namenjeno izračunom količin proizvedenega bioplina iz pivovarniške odpadne vode (voda) in iz pivovarniške odpadne vode z dodano kvasino (voda s kvasino). Zanimal nas je predvsem energetski učinek pridelave bioplina na energetske potrebe modelne pivovarne. Za določitev pridelave bioplina iz vode s kvasino, v realnih pogojih modelne anaerobne čistilne naprave, smo uporabili podatke monitoringa modelne anaerobne čistilne naprave (podatki monitoringa) in rezultate pilotnega laboratorijskega preskusa (rezultati pilotnega preskusa). Najprej smo izračunali količino proizvedenega bioplina iz vode, nato pa, za koliko se količina proizvedenega bioplina poveča, v primeru vode s kvasino. V obeh primerih smo izračunali moč, ki je potrebna za segrevanje vode oz. vode s kvasino. S pomočjo te moči smo izračunali količino bioplina oz. metana, ki se porabi za segrevanje vode oz. vode s kvasino. Transmisijske toplotne izgube UASB reaktorja so v primerjavi z toploto potrebno za segrevanje odpadne vode marginalne, zato smo jih zanemarili (Zupančič in Roš, 2003). Nazadnje smo analizirali učinek proizvedenega bioplina na zamenjavo z zemeljskim plinom v modelni pivovarni.

Da bi prišli do željenih rezultatov, smo najprej izračunali vse količine KPK: za vodo, za kvasino in za vodo s kvasino. Najprej smo izračunali absolutno količino KPK (masa v časovni enoti) vode in absolutno količino KPK kvasine za posamezni dan, pri čemer smo upoštevali rezultate pilotnega preskusa. Za določanje absolutne količine KPK smo uporabili podatka monitoringa o količini pretoka vode in koncentraciji KPK vode.

$$\boldsymbol{KPK_{ov} = Q_{ov} \times KPK_{ov1}} \qquad (1)$$

KPK_{ov} ..... breme KPK, [kg/d]
Q_{ov} ..... pretok vode (podatki monitoringa), [m^3/dan]
KPK_{ov1} ..... koncentracija KPK vode (podatki monitoringa), [g/L]

Za izračun količine KPK kvasine smo uporabili podatke monitoringa o dnevnih količinah proizvedene kvasine v modelni pivovarni, ker pa smo le-to hoteli prilagoditi v čimbolj enakomerno, smo mesečne količine kvasine delili s številom delovnih dni v posameznem mesecu in predvideli, da se je vsak delovnik v posameznem mesecu dodajalo enako količino kvasine, med vikendom, ko modelna pivovarna ne obratuje, pa dotoka kvasine ni bilo. Vsak mesec se je torej dodajalo različne količine kvasine, vsak dan v določenem mesecu pa enako količino le-te. Koncentracijo KPK kvasine smo določili v rezultatih pilotnega preskusa. Z enačbo (2) smo izračunali količino KPK kvasine ob njenem enakomernem pretoku.

$$\boldsymbol{KPK\ kvasine = Q_{kvas} \times KPK_{kvas}} \qquad (2)$$

KPK kvasine ..... količina KPK pivovarniške kvasine, [kg/d]
Q_{kvas} ..... količina pretoka kvasine (podatki monitoringa), [m^3/dan]
KPK_{kvas} ..... koncentracija KPK kvasine (rezultati pilotnega preskusa), [g/L]

Koncentracijo KPK za vodo s kvasino smo izračunali s pomočjo izračunanih količin iz enačb (1) in (2) in s pomočjo količin pretokov, kot prikazuje enačba (3).

$$\boldsymbol{KPK_{voda\ in\ kvas} = \frac{KPK_{ov} + KPK\ kvasine}{Q_{ov} + Q_{kvas}}} \qquad (3)$$

$KPK_{voda\ in\ kvas}$ ..... koncentracija KPK vode s kvasino, [g/L]

Pri izračunu količine KPK za vodo s kvasino je za približanje realnim pogojem delovanja modelne anaerobne čistilne naprave potrebno upoštevati znižani KPK, zaradi dolgega

zadrževanja vode s kvasino v mešalno-izravnalnem bazenu preden se le ta obdela v UASB reaktorju. To znižanje smo določili v rezultatih jar testa. Da pa bi ugotovili, koliko časa se premešana voda v mešalno-izravnalnem bazenu zadržuje pred obdelavo v UASB reaktorju, smo z enačbo (4) izračunali zadrževalni čas mešalno-izravnalnega bazena modelne anaerobne čistilne naprave (zadrževalni čas). Rezultat enačbe (4) smo uporabili v enačbi (32). Podatke o volumnu izravnalno-mešalnega bazena in količini odpadne vode na vtoku v reaktor smo pridobili iz monitoringa na modelni anaerobni čistilni napravi.

$$\boldsymbol{t_{MAB}} = \frac{\boldsymbol{V_{MAB}}}{\boldsymbol{Q_{voda\ in\ kvas}}} \tag{4}$$

t_{MAB} ..... zadrževalni čas mešalno-izravnalnega bazena, [d]
V_{MAB} ..... volumen mešalno-izravnalnega bazena, [m^3]
$Q_{voda\ in\ kvas}$ ..... količina pretoka vode s kvasino na vtoku v reaktor, seštevek količine pretoka vode (Q_{ov}) in količine pretoka kvasine (Q_{kvas}), [m^3/d]

Tako lahko izračunalmo dejansko koncentracijo KPK vode s kvasino ($KPK_{mešanice}$) glede na zadrževalni čas te mešanice. V rezultatih razgradnje KPK v jar testu smo za mešanico surove vode in 0,7 % surove kvasine določili funkcijo, ki odraža znižanje KPK glede na zadrževalni čas (enačba 32). To funkcijo smo uporabili v enačbi (5) za izračun dejanske količine KPK mešanice.

$$\boldsymbol{KPK_{mešanice}} = \left(\frac{\boldsymbol{KPK_{dejanski}} \times \boldsymbol{KPK_{voda\ in\ kvas}}}{\boldsymbol{100}}\right) \times \boldsymbol{Q_{voda\ in\ kvas}} \tag{5}$$

$KPK_{mešanice}$ ..... količina KPK vode s kvasino, [kg/d]
$KPK_{dejanski}$ ..... dejanska količina KPK mešanice (funkcija zmanjševanja KPK, določena po rezultatih jar testa) iz enačbe (32), [%]
$KPK_{voda\ in\ kvas}$ ..... koncentracija KPK vode s kvasino takoj po mešanju iz enačbe (3), [g/L]

Iz rezultatov pilotnega preskusa smo izračunali količino nastalega bioplina iz vode, nato pa količino nastalega bioplina iz vode s kvasino, iz razlike pa smo določili tudi specifično proizvodno bioplina za kvasino. S specifično proizvodno bioplina podajamo povprečni izplen bioplina, ki ga predstavlja količnik končnega volumna proizvedenega bioplina na maso vnesenega KPK oz. organske snovi (m^3/kg KPK ali organske snovi). Tako je za izračun specifične proizvodnje bioplina za kvasino (SPB_{kvas}) bilo potrebno najprej določiti količino proizvedenega bioplina iz vode in količino proizvedenega bioplina iz vode s kvasino.

Pri pilotnem preskusu smo najprej določili SPB za vodo (SPB_{voda}), nato pa še SPB za vodo s kvasino ($SPB_{voda\ in\ kvas}$). Količino proizvedenega bioplina iz vode smo izračunali z enačbo (6).

$$\boldsymbol{Bioplin_{voda}} = \boldsymbol{KPK_{ov}} \times \boldsymbol{SPB_{voda}} \tag{6}$$

$Bioplin_{voda}$ ..... količina proizvedenega bioplina iz vode, [m^3/dan]
SPB_{voda} ..... specifična proizvodna bioplina za vodo (rezultati pilotnega preskusa), [m^3/kg]
KPK_{ov} ..... količina KPK vode iz enačbe (1), [kg/d]

Nato smo z enačbo (7) izračunali količino bioplina, ki nastane iz vode s kvasino glede na njeno količino KPK in njeno SPB, ki je podana v rezultatih pilotnega preskusa.

$$\boldsymbol{Bioplin_{voda\ in\ kvas}} = \boldsymbol{KPK_{mešanice}} \times \boldsymbol{SPB_{voda\ in\ kvas}} \tag{7}$$

$Bioplin_{voda\ in\ kvas}$ ..... količina proizvedenega bioplina iz vode s kvasino, [m^3/d]
$SPB_{voda\ in\ kvas}$ ..... specifična proizvodno bioplina za vodo s kvasino (rezultati pilotnega preskusa), [m^3/kg]
$KPK_{mešanice}$ ..... količina KPK vode s kvasino iz enačbe (5), [kg/d]

Kvasino sestavljata suha in organska snov. Bioplin nastaja iz organske snovi kvasine, zato smo jo izračunali s pomočjo določene koncentracije in količine njenega pretoka.

$$\boldsymbol{Organska\ snov\ kvasine = Q_{kvas} \times OS} \quad (8)$$

Organska snov kvasine ..... količina organske snovi v kvasini, [g/dan]
OS ..... koncentracija organske snovi kvasine (rezultati pilotnega preskusa), [g/L]

S pomočjo enačbe (9) smo izračunali specifično proizvodno bioplina za kvasino.

$$\boldsymbol{SPB_{kvas} = \frac{\sum_0^{365} Bioplin_{voda\ in\ kvas} - \sum_0^{365} Bioplin_{voda}}{\sum_0^{365} Organska\ snov\ kvasine}} \quad (9)$$

SPB_{kvas} ..... specifična proizvodna bioplina za kvasino, [m^3/kg]
$Bioplin_{voda\ in\ kvas}$ ..... količina proizvedenega bioplina iz vode s kvasino iz enačbe (7), [m^3/d]
$Bioplin_{voda}$ ..... količina proizvedenega bioplina iz vode iz enačbe (6), [m^3/dan]
Organska snov kvasine ..... količina organske snovi v kvasini iz enačbe (8), [kg/dan]

Iz obeh znanih količin KPK (KPK_{ov} in $KPK_{mešanice}$) smo izračunali povečanje KPK, ki nam pove, za kolikšen odstotek se je povečala količina KPK zaradi mešanice vode s kvasino.

$$\boldsymbol{Povečanje\ KPK = \left(\frac{KPK_{mešanice}}{KPK_{ov}} - 1\right) \times 100} \quad (10)$$

Povečanje KPK ..... povečanje KPK v vodi, [%]
$KPK_{mešanice}$ ..... količina KPK vode s kvasino iz enačbe (5), [kg/d]
KPK_{ov} ..... količina KPK vode iz enačbe (1), [kg/d]

Iz obeh znanih količin proizvedenega bioplina ($Bioplin_{voda}$ in $Bioplin_{voda\ in\ kvas}$) smo izračunali povečanje bioplina, katerega odstotek nam pove, za koliko se je povečala njegova proizvodnja zaradi vode s kvasino.

$$\boldsymbol{Povečanje\ BP = \left(\frac{Bioplin_{voda\ in\ kvas}}{Bioplin_{voda}} - 1\right) \times 100} \quad (11)$$

Povečanje BP ..... povečanje bioplina v vodi, [%]

Nato smo z enačbo (12) izračunali količino metana v pridobljenem bioplinu iz vode. Pri izračunu smo upoštevali proizvedeni bioplin iz vode, ki v povprečni vrednosti meritev pri pilotnem preskusu vsebuje 77,76 % metana.

$$\boldsymbol{Metan_{voda} = Bioplin_{voda} \times 0,7776} \quad (12)$$

$Metan_{voda}$ ..... količina metana v proizvedenem bioplinu iz vode, [m^3/d]
$Bioplin_{voda}$ ..... količina proizvedenega bioplina iz vode iz enačbe (6), [m^3/dan]

Količina metana v pridobljenem bioplinu iz vode s kvasino je enaka zmnožku proizvedenega bioplina iz le-te in deleža vsebnosti metana v bioplinu. Povprečna vrednost meritev vsebnosti metana pri pilotnem preskusu je v tem primeru znašala 75,70 %.

$$\boldsymbol{Metan_{voda\ in\ kvas} = Bioplin_{voda\ in\ kvas} \times 0,7570} \quad (13)$$

$Metan_{voda\ in\ kvas}$ ..... količina metana v pridobljenem bioplinu iz vode s kvasino, [m^3/d]
$Bioplin_{voda\ in\ kvas}$ ..... količina proizvedenega bioplina iz vode s kvasino iz enačbe (7), [m^3/d]

V nadaljevanju smo izračunali moč za segrevanje vode oz. vode s kvasino, s pomočjo katere lahko izračunamo količino metana, ki se porabi za segrevanje. Moč za segrevanje vode smo izračunali s pomočjo konstrukcijskih temperatur delovanja toplotnega menjalnika, ki je vgrajen na iztoku rezervoarja za kondicioniranje in toploto ogrete iztočne vode vrača na njegov vtok (za dogrevanje vode iz mešalno-izravnalnega bazena). Podatke za temperaturo vode na vtoku v reaktor smo pridobili iz podatkov monitoringa. Izračunali smo razliko v temperaturi, do katere je potrebno vtočno odpadno vodo v reaktor segreti. Privzeli smo, da je temperatura vode v reaktorju 32° C in od le-te odšteli temperaturo vode v mešalno-izravnalnem bazenu, kjer se voda pred vtokom v rezervoar za kondicioniranje in UASB reaktor zadržuje. Razliko v temperaturi smo izračunali za posamezen delovni dan, povprečna letna vrednost izmerjene temperature vode v mešalno-izravnalnem bazenu pa je 24° C. Z enačbo (14) smo izračunali moč, ki je potrebna za segrevanje vode.

$$\boldsymbol{E} = \frac{\boldsymbol{Q_{ov}} \times \mathbf{1000}}{\mathbf{86400}} \times \Delta \boldsymbol{T} \times \boldsymbol{c_{voda}} \tag{14}$$

E ..... moč potrebna za segrevanje vode, [kW]
ΔT ..... razlika v temperaturi, do katere je potrebno vodo na vstopu v reaktor segreti, [K]
c_{voda} ..... specifična toplota vode, ki je enaka 4,187 kJ/kgK, [kJ/kgK]

Moč, ki je potrebna za segrevanje vode s kvasino, se izračuna na podoben način, le da namesto količine pretoka vode (Q_{ov}), v enačbi (15) uporabimo količino pretoka za vodo s kvasino ($Q_{voda\ in\ kvas}$).

$$\boldsymbol{E_1} = \frac{\boldsymbol{Q_{voda\ in\ kvas}} \times \mathbf{1000}}{\mathbf{86400}} \times \Delta \boldsymbol{T} \times \boldsymbol{c_{voda}} \tag{15}$$

E_1 ..... moč potrebna za segrevanje vode s kvasino, [kW]

Na modelni anaerobni čistilni napravi je v uporabi toplotni menjalnik, zato se moč, ki je potrebna za segrevanje vode, zaradi njegovega delovanja zniža. Pretok odpadne vode je z obeh strani toplotnega menjalnika približno enak, znane pa so tudi konstrukcijske temperature menjalnika, zato smo lahko projektno stopnjo regeneracije toplote izračunali, kar znaša 57 %. Na modelni anaerobni čistilni napravi smo pa večkrat izmerili trenutne temperature delovanja menjalnika, tako da je realna in v izračunih uporabljena stopnja prav tako 57 %. Z enačbo (16) smo izračunali dejansko moč za segrevanje vode, in sicer tako, da smo od moči, izračunane v enačbi (14), odšteli tisto moč, ki se zaradi delovanja toplotnega menjalnika regenerira.

$$\boldsymbol{E_{dejanska}} = \boldsymbol{E} - (\boldsymbol{E} \times \mathbf{0,57}) \tag{16}$$

$E_{dejanska}$ ..... dejanska moč potrebna za segrevanje vode, [kW]
E ..... moč potrebna za segrevanje vode iz enačbe (14), [kW]

Dejanska moč za segrevanje vode s kvasino se izračuna na podoben način, le da v enačbi (17) uporabimo moč, ki je potrebna za segrevanje vode s kvasino.

$$\boldsymbol{E_{1dejanska}} = \boldsymbol{E_1} - (\boldsymbol{E_1} \times \mathbf{0,57}) \tag{17}$$

$E_{1dejanska}$ ..... dejanska moč potrebna za segrevanje vode s kvasino, [kW]
E_1 ..... moč potrebna za segrevanje vode s kvasino iz enačbe (15), [kW]

Na podlagi dosedanji izračunov lahko s pomočjo enačbe (18) izračunamo porabljeno količino metana za segrevanje vode, kjer smo upoštevali dejansko moč, ki je potrebna za segrevanje

vode in kurilno vrednost metana. Rezultat te enačbe smo uporabili za izračun deleža zamenjave pridelanega metana iz vode z zemeljskim plinom v enačbi (23).

$$\boldsymbol{PorabaCH_{4\,voda}} = \frac{\boldsymbol{E_{dejanska}}}{\boldsymbol{H_{metan}} \times \mathbf{3600} \times \mathbf{24}} \tag{18}$$

$PorabaCH_{4\,voda}$ ..... porabljena količina metana za segrevanje vode, [m^3/dan]
H_{metan} ..... kurilna vrednost metana, ki je enaka 35700 kJ/m^3, [kJ/m^3]

Porabljeno količino metana za segrevanje vode s kvasino izračunamo na podoben način, le da v tem primeru uporabimo dejansko moč, ki je potrebna za segrevanje vode s kvasino.

$$\boldsymbol{PorabaCH_{4\,voda\,in\,kvas}} = \frac{\boldsymbol{E_{1dejanska}}}{\boldsymbol{H_{metan}} \times \mathbf{3600} \times \mathbf{24}} \tag{19}$$

$PorabaCH_{4\,voda\,in\,kvas}$ ..... porabljena količina metana za segrevanje vode in kvasine, [m^3/dan]

Da bi lahko izračunali učinek pridelanega metana iz vode s kvasino na zamenjavo z zemeljskim plinom je potrebno poleg povečanja proizvedenega bioplina upoštevati tudi znižanje porabe zemeljskega plina v modelni pivovarni, ker dodane kvasine več ni potrebno sušiti. Za določitev te količine zemeljskega plina, smo najprej izračunali količino vode, ki jo dodana kvasina vsebuje.

$$\boldsymbol{m_{voda\,in\,kvas}} = \boldsymbol{Q_{kvas}} \times \mathbf{1000} \times \frac{(\mathbf{1000} - \boldsymbol{SSK})}{\mathbf{1000}} \tag{20}$$

$m_{voda\,in\,kvas}$ ..... količina vode, ki jo je iz dodane kvasine potrebno izpareti, [m^3/dan]
SSK ..... koncentracija suhe snovi kvasine (rezultati pilotnega preskusa), [g/L]

Z enačbo (21) smo izračunali moč, ki je potrebna za izparevanje dodane kvasine. Pri izparevanju dodane kvasine je potrebno upoštevati moč izparilne toplote za vodo s kvasino, ki je odvisna od količine vode v kvasini, izračunane z enačbo (20) in specifične izparilne toplote vode. Moč izparilne toplote nam pove, koliko moči je potrebno dovesti zaradi dodane kvasine, da voda v njej preide v plinasto stanje. Prav tako je za izračun izparevanja kvasine potrebno upoštevati moč za segrevanje vode v kvasini, ki pa je odvisna od količine pretoka pivovarniške kvasine, specifične toplote vode in od temperaturne razlike zaradi segrevanja dodane kvasine. Surovo kvasino se skladišči pri 0° C, zaradi minimalne aktivnosti le-te pri takšni temperaturi. Predpostavili smo, da je dodano kvasino potrebno segreti iz 0° C na 100° C, tako da razlika v temperaturi (ΔT) znaša 100° C, oziroma 100 K.

$$\boldsymbol{E_{izp\,kvas}} = \boldsymbol{E_{izparevanje}} + \boldsymbol{E_{segrevanje}} = \left(\frac{\boldsymbol{m_{voda\,in\,kvas}}}{\mathbf{3600} \times \mathbf{24}}\right) \times \boldsymbol{q_{izp.voda}} + \left(\frac{\boldsymbol{Q_{kvas}} \times \mathbf{1000}}{\mathbf{86400}}\right) \times \boldsymbol{c_{voda}} \times \Delta \boldsymbol{T} \tag{21}$$

$E_{izp\,kvas}$ ..... moč, potrebna za izparevanje dodane kvasine, [kW]
$E_{segrevanje}$ ..... moč, potrebna za segrevanje dodane kvasine, [kW]
$E_{izparevanje}$ ..... moč, potrebna za izparevanje dodane kvasine, [kW]
$q_{izp.\,voda}$ ..... specifična izparilna toplota vode, ki je enaka 2260 kJ/kg, [kJ/kg]
Q_{kvas} ..... količina pretoka pivovarniške kvasine (podatki monitoringa), [m^3/dan]
ΔT ..... razlika v temperaturi, do katere je potrebno dodano kvasino segreti, [K]

Na osnovi dobljenega smo z enačbo (22) izračunali količino zemeljskega plina, ki se porabi za sušenje dodane kvasine. To količino je potrebno odšteti od skupne porabljene količine zemeljskega plina v modelni pivovarni, saj dodane kvasine več ni potrebno sušiti. Rezultat enačbe (22) smo uporabili v izračunu deleža zamenjave pridelanega metana iz vode s kvasino z zemeljskim plinom v enačbi (24).

$$\boldsymbol{Poraba\ zem.plin_{kvas}} = \frac{\boldsymbol{E_{izp\ kvas}}}{\boldsymbol{H_{metan}\times 3600\times 24}} \quad (22)$$

Poraba zem. $plin_{kvas}$ .... porabljena količina zemeljskega plina v modelni pivovarni za segrevanje in izparevanje kvasine, [m^3/d]

Z enačbo (23) smo preračunali učinek pridelanega metana iz vode na zamenjavo z zemeljskim plinom, upoštevajoč, da se kvasino izpareva, kar že vključuje poraba zemeljskega plina v modelni pivovarni. Podatke o porabi metana smo pridobili iz modelne pivovarne in ustrezajo enakemu obdobju, kot so bili uporabljeni podatki delovanja modelne anaerobne čistilne naprave.

$$\boldsymbol{Y} = \frac{\boldsymbol{Metan_{voda} - PorabaCH_{4\ voda}}}{\boldsymbol{Poraba\ zem.\ plin_{pivovarna}}} \times \boldsymbol{100} \quad (23)$$

Y .... delež zamenjave pridelanega metana iz vode z zemeljskim plinom
$Metan_{voda}$ ..... količina metana v nastalem bioplinu iz vode iz enačbe (12), [m^3/d]
$PorabaCH_{4\ voda}$ .... porabljena količina metana za segrevanje odpadne vode iz enačbe (18), [m^3/d]
Poraba zem. $plin_{pivovarna}$ ..... skupna količina zemeljskega plina, porabljenega v modelni pivovarni, [m^3/d]

Z enačbo (24) smo izračunali delež zamenjave pridelanega metana iz vode s kvasino z zemeljskim plinom. V tem primeru kvasine za presnovo v bioplin ni potrebno sušiti, zato moramo količino metana za sušenje dodane kvasine, odšteti od skupne porabljene količine zemeljskega plina v modelni pivovarni.

$$\boldsymbol{Y_1} = \frac{\boldsymbol{Metan_{voda\ in\ kvas} - PorabaCH_{4\ voda\ in\ kvas}}}{\boldsymbol{Poraba\ zem.\ plin_{pivovarna} - Poraba\ zem.plin_{kvas}}} \times \boldsymbol{100} \quad (24)$$

Y_1 ..... delež zamenjave pridelanega metana iz vode s kvasino z zemeljskim plinom
$Metan_{voda\ in\ kvas}$ ..... količina metana v pridobljenem bioplinu iz vode s kvasino iz enačbe (13), [m^3/d]
$PorabaCH_{4\ voda\ in\ kvas}$ ..... porabljena količina metana za segrevanje vode s kvasino iz enačbe (19), [m^3/d]
Poraba zem. $plin_{kvas}$ .... porabljena količina zemeljskega plina v modelni pivovarni za segrevanje in izparevanje kvasine, [m^3/d]

3.4 Analizne metode in procesni parametri

V laboratoriju smo izvajali analizo KPK (SIST EN ISO 6060), analizo suspendiranih snovi in hlapnih suspendiranih snovi ter analizo vsebnosti hlapnih maščobnih kislin. Koncentracijo hlapnih maščobnih kislin smo določali s plinsko kromatografijo. Za analizo proizvodnje bioplina pri pilotnem preskusu in v modelni pivovarni smo izračunali organsko obremenitev reaktorja, razgradljivost KPK in specifično proizvodnjo bioplina. V nadaljevanju so opisane analizne metode eksperimentalnega dela.

3.4.1 Kemijska potreba po kisiku

Analizo kemijske potrebe po kisiku (KPK) smo delali po standardni metodi (SIST EN ISO 6060). Vzorce se refluktira v močno kislem mediju ob prisotnosti živosrebrovega (II) sulfata z znano prebitno količino kalijevega dikromata in s srebrovim katalizatorjem. Del dikromata ($Cr2O_7^{2-}$) se med reakcijo reducira v Cr^{3+}, preostanek pa se določi titrimetrično z raztopino amonijevega železovega (II) sulfata (t.i. FAS).

Slika 11: Laboratorijski digestorij, v katerem smo izvajali analizo kemijske potrebe po kisiku

Obvezni sestavni deli KPK analize so slepi vzorec, titer, standard in vzorci, katerih KPK določamo. Koncentracija FAS se s časom spreminja, zato je potrebno njeno vsakokratno sprotno določanje, to pomeni, da se iz volumna porabe FAS najprej izračuna končno koncentracijo FAS. Titracija standarda je merilo za veljavnost posamezne analize KPK. Vrednost standarda za veljavno analizo mora biti med 480 in 520 mg/L. Iz porabe raztopine FAS za slepi vzorec in za posamezne vzorce se nato izračuna kemijsko potrebo po kisiku.

3.4.2 Suspendirane in hlapne suspendirane snovi

Pri postopku določanja suspendirane in hlapne suspendirane snovi (APHA, 2005) smo uporabili steklene standardne izparilnice. Označene izparilnice smo najprej postavili v mikrovalovno pečico, kjer smo jih greli šest minut na 105° C. Po gretju smo izparilnice takoj (še vroče) prenesli v eksikator, da se ne navzamejo zračne vlage. Eksikator moramo vedno dobro zapreti in počakati, da se izparilnice ohladijo. Nato smo ohlajene stehtali na analitski tehtnici in dobili maso čistih ter suhih izparilnic ($m_{IZP}1$). Tako pripravljene izparilnice lahko hranimo dalj časa.

Za analizo suspendirane snovi vzorca, v našem primeru je to bolj ali manj obdelana odpadna pivovarniška voda različnih sestav in koncentracij, smo vzeli eno od pripravljenih izparilnic in vanjo vlili točno stehtano količino (od 30 do 60 g ali mL) dobro premešanega vzorca (m_{vzorec}). Nato smo izparilnice z vzorci prenesli v izparilnik, kjer smo jih pustili, dokler je iz njih izparela vsa voda (približno dve uri). Izparele vzorce (še vedno v izparilnicah) smo nato dali v sušilnik, kjer smo jih sušili do konstantne teže na 105° C. Po sušenju smo še vroče izparilnice prenesli v eksikator. Ko so se ohladile, smo jih ponovno stehtali ($m_{IZP}2$). Tako smo dobili dovolj podatkov, da izračunamo suspendirano snov vzorca (SS) z enačbo (25).

$$\boldsymbol{SS = \frac{m_{izp}2 - m_{izp}1}{m_{vzorec}}; \quad ali \quad SS = \frac{m_{izp}2 - m_{izp}1}{V_{vzorec}};} \qquad (25)$$

SS ..... suspendirana snov vzorca, [g/kg] ali [g/L]
$m_{IZP}1$ ..... masa čiste in suhe izparilnice, [g]
$m_{IZP}2$ ..... masa izparilnice z vzorcem po sušenju, [g]

m_{vzorec} ..... masa vzorca v izparilnici, [kg]
V_{vzorec} ..... volumen vzorca v izparilnici, [L]

Za podatek hlapne suspendirane snovi je potrebno že osušene izparilnice z vzorci dati še v žarilno peč, kjer jih žarimo do konstantne teže na 600° C. Nato izparilnice prenesemo v eksikator, jih ohladimo in stehtamo. V izparilnicah nastane pepel, ki je anorganska snov vzorca ($m_{IZP}3$), zato je maso le-te potrebno odšteti od mase izparilnice z vzorcem po sušenju za izračun hlapnih suspendiranih snovi (OS).

$$\boldsymbol{OS} = \frac{\boldsymbol{m_{izp}2 - m_{izp}3}}{\boldsymbol{m_{vzorec}}}; \quad \boldsymbol{ali} \quad \boldsymbol{OS} = \frac{\boldsymbol{m_{izp}2 - m_{izp}3}}{\boldsymbol{V_{vzorec}}} \tag{26}$$

OS .... hlapne suspendirane snovi vzorca, [g/kg] ali [g/L]
$m_{IZP}2$ ..... masa izparilnice z vzorcem po sušenju iz enačbe (25), [g]
$m_{izp}3$ ..... masa izparilnice z vzorcem po žarenju, [g]
m_{vzorec} ..... masa vzorca v izparilnici iz enačbe (25), [kg]
V_{vzorec} ..... volumen vzorca v izparilnici iz enačbe (25), [L]

3.4.3 Določanje hlapnih maščobnih kislin

Vsebnost hlapnih maščobnih kislin v naših vzorcih smo določali s plinsko kromatografijo. Kromatografska ločba temelji na porazdelitvi analita med stacionarno in mobilno fazo, ki potuje skozi kolono. Pri plinski kromatografiji se kot mobilno fazo uporablja plin (N_2, He, H_2), stacionarne faze pa so lahko zelo različne, trdne, tekoče ali kemijsko vezane na površini (t.i. kapilarne kolone).

Vzorce smo analizirali z napravo GC Carlo Ebra 8130 s FID tipom detektorja. V našem primeru smo kot mobilno fazo uporabljali vodik (H_2), kot stacionarno fazo pa kolono HP FFAP 50 m×0,32 mm×0,5 µm. Temperatura detektorja in injektorja je bila 250° C. Injicirana količina vzorca za analizo je bila med 0,6 in 1,0 µL. Rezultati so bili podani v kromatogramu (funkcija odziva detektorja v odvisnosti od časa). Vsaka ločena komponenta analita se na kromatogramu pojavi v obliki vrha. Čas, ki preteče med injiciranjem vzorca in detekcijo komponente, imenujemo retencijski čas. Retencijski časi analiziranih hlapnih maščobnih kislin so podani v tabeli (***Tabela 5***). S pomočjo znane površine pod kromatografskim vrhom, mase vzorca in mase internega standarda se nato izračuna koncentracijo hlapnih maščobnih kislin v določenem vzorcu. Z analizo posameznega vzorca smo dobili rezultate vsebnosti posameznih hlapnih maščobnih kislin (etanojska, propanojska, butanojska ...), ki smo jih nato sešteli in v rezultatih podali kot koncentracijo skupnih hlapnih maščobnih kislin.

Tabela 5: Retencijski časi analiziranih hlapnih maščobnih kislin

Hlapna maščobna kislina	**Retencijski čas (min)**
etanojska	4,68
propanojska	5,71
izo-butanojska	6,06
n-butanojska	6,87
2-metilbutanojska	7,43
pentanojska	8,36
4-metilpentanojska	9,27
heksanojska	9,85
heptanojska	11,3
trans-2-butenojska (interni standard)	8,92

Za pripravo etrskih ekstraktov smo uporabili referenčno metodo (Holdeman in sod., 1977). Lahko se pripravi posamezen vzorec, lahko jih pripravljamo več hkrati. Uporabimo Hach epruvete (epruvete), jih označimo in vanje dodamo približno 100 mg natrijevega klorida (NaCl). Nato počasi s kapalko ali injekcijo, odvisno od količine, ki jo dodajamo, na analitski tehtnici v epruvete dodamo najprej točno stehtano maso vzorca in takoj zatem še točno stehtano maso interne standardne raztopine trans-2-butenojske kisline (krotonska kislina). Vzorce zatehtamo po približno 3 g, medtem ko naj bo masa dodane interne standardne raztopine desetkrat manjša (0,3 g). Tako pripravljene vzorce nakisamo s 50 % žveplovo (VI) kislino (H_2SO_4), in sicer tako da s kapalko previdno nakapamo dve kapljici v epruveto. Sledi dodajanje etra, ki ga uporabimo kot topilo, zato se ta metoda imenuje tudi etrska ekstrakcija hlapnih maščobnih kislin. Najprej dodamo od 1 do 1,5 ml etra v epruveto, jo zapremo in počasi ter temeljito premešamo. Nato damo vzorce v centrifugo za štiri minute na 3000 obratov. Nato vzamemo vijale in jih označimo, tako kot so označene epruvete. Po končanem centrifugiranju je v epruvetah vidna fazna meja, ki ločuje vodno fazo od preostalega z etrom ekstrahiranega dela. Epruvete vsadimo v suhi led in počakamo nekaj trenutkov, da vodna faza zmrzne. Nato iz epruvet previdno prelijemo tekoči (ekstrahirani) del v pripravljene vijale, medtem ko pri zmrznjenem delu počakamo, da se odtaja. V odtajani del ponovno dodamo eter (0,5 ml), da poteče naslednja ekstrakcija hlapnih maščobnih kislin. Epruvete zapremo, temeljito premešamo in jih damo v centrifugo (4 minute, 3000 obratov). Za tem je v epruvetah še vedno vidna fazna meja. Ponovno vsadimo epruvete v suhi led, da voda faza zmrzne. Nato vzamemo iste vijale in vanje iz epruvet dolijemo drugič ekstrahiran vzorec. Vijale nazadnje ovijemo s parafilmom in jih damo v hladno okolje (bližina suhega ledu/hladilnik/zamrzovalnik), da preprečimo morebitno izhlapevanje. Tako so vzorci v vijalah pripravljeni na analizo s plinsko kromatografijo.

3.4.4 Izračun organske obremenitve reaktorja

Iz vrednosti spremljanih parametrov smo z naslednjimi enačbami izračunali končne rezultate za pilotni laboratorijski reaktor (pilotni UASB reaktor) in UASB reaktor modelne anaerobne čistilne naprave (modelni UASB reaktor).

Organsko obremenitev (OOR) za pilotni UASB reaktor smo izračunali z enačbo (27).

$$\boldsymbol{OOR} = \frac{\boldsymbol{Q_{UASB}} \times \boldsymbol{KPK_{vtok}}}{\boldsymbol{1000}} \div \boldsymbol{V_{R1}} \qquad (27)$$

OOR ..... organska obremenitev pilotnega UASB reaktorja, [kg/m^{3}d]
Q_{UASB} ..... količina pretoka pivovarniške odpadne vode v pilotni UASB reaktor, [L/d]
KPK_{vtok} ..... koncentracija KPK na vtoku v reaktor, [mg/L]
V_{R1} ..... volumen pilotnega UASB reaktorja, [L]

Pri izračunu OOR za modelno anaerobno čistilno napravo smo uporabili podatke monitoringa o količini KPK na vtoku v modelni UASB reaktor in prostornini tega reaktorja.

$$\boldsymbol{OOR} = \frac{\boldsymbol{KPK_{ov}}}{\boldsymbol{V_{reaktor}}} \qquad (28)$$

OOR ..... organska obremenitev reaktorja, [kg/m^{3}d]
KPK_{ov} ..... količina KPK vode iz enačbe (1), [kg/d]
$V_{reaktor}$ ..... volumen modelnega UASB reaktorja, [m^3]

3.4.5 Izračun specifične proizvodnje bioplina in učinek razgradnje po KPK

Specifična proizvodnja bioplina (SPB) nam pove, kolikšna je količina proizvedenega bioplina (m^3) glede na maso vnesenega KPK (kg) v isti časovni enoti (v našem primeru je to dan). SPB smo z enačbo (29) izračunali s pomočjo podatkov o količini proizvedenega bioplina, dnevnega pretoka odpadne vode in koncentracije KPK na vtoku v pilotni UASB reaktor.

$$\boldsymbol{SPB} = \frac{\boldsymbol{BP \times 1000}}{\boldsymbol{Q_{UASB} \times KPK_{vtok}}} \tag{29}$$

SPB .... specifična proizvodnja bioplina, [m^3/kg KPK]
BP .... količina proizvedenega bioplina, [L/d]
Q_{UASB} ..... količina pretoka pivovarniške odpadne vode v pilotni UASB reaktor, [L/d]
KPK_{vtok} ..... koncentracija KPK na vtoku v reaktor, [mg/L]

Nadalje smo z enačbo (30) izračunali učinek razgradnje po KPK za pilotni UASB reaktor.

$$\boldsymbol{KPK_{degrad.}} = (\boldsymbol{1} - \frac{\boldsymbol{KPK_{iztok}}}{\boldsymbol{KPK_{vtok}}}) \times \boldsymbol{100} \tag{30}$$

$KPK_{degrad.}$ ..... učinek razgradnje po KPK, [%]
KPK_{vtok} ..... koncentracija KPK na vtoku v pilotni UASB reaktor, [mg/L]
KPK_{iztok} ..... koncentracija KPK na iztoku iz pilotnega UASB reaktorja, [mg/L]

Pri določanju SPB (SPB_{voda}, $SPB_{voda\ in\ kvas}$ in SPB_{kvas}) smo z enačbo (31) izračunali tudi standardno deviacijo, ki nam pove, za koliko vrednosti vseh izmerjenih SPB (in dnevno izračunanih za SPB_{kvas}) odstopajo od povprečne vrednosti.

$$\boldsymbol{\sigma} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \overline{x})^2}{N}} \tag{31}$$

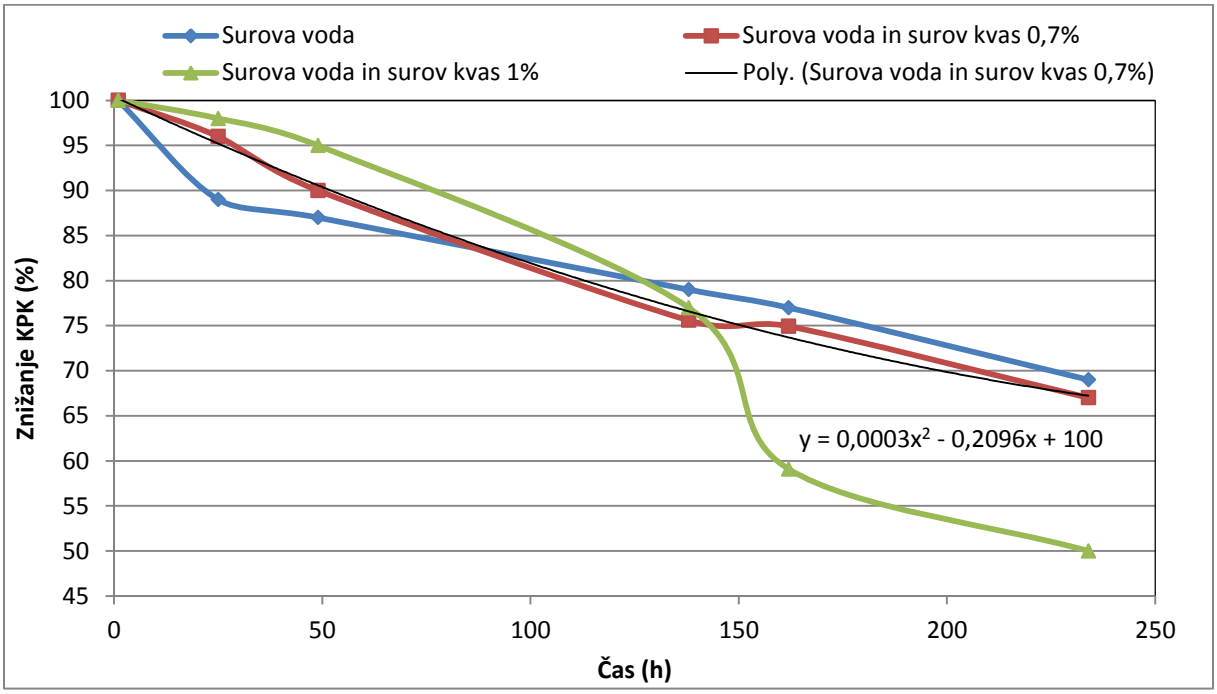
σ ..... standardni odklon vseh SPB
X_i ..... i-ta meritev SPB
$\overline{x}$ ..... povprečna vrednost SPB
N ..... število izmerjenih SPB

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

Poglavje vsebuje tri sklope, v katerih so v obliki grafov in tabel predstavljeni rezultati, ki smo jih dobili iz analiznih metod eksperimentalnega dela in izračuna vplivov dodajanja kvasine na modelno anaerobno čistilno napravo. Najprej so prikazani rezultati jar testa, s kombinacijo mešanic sterilizirane/surove pivovarniške odpadne vode in sterilizirane/surove pivovarniške kvasine, s čimer smo določili vpliv dodajanja kvasine na presnovo pivovarniške odpadne vode. Sledijo rezultati pilotnega laboratorijskega preskusa, kjer smo za približek realnim pogojem delovanja pivovarniške anaerobne čistilne naprave uporabili 12 L pilotni UASB reaktor. S pilotnim laboratorijskim preskusom smo določili specifično proizvodnjo bioplina iz kvasine. V tretjem sklopu tega poglavja smo ekstrapolirali rezultate pilotnega laboratorijskega preskusa na modelno anaerobno čistilno napravo z izračunom energijske bilance proizvodnje in uporabe bioplina v pivovarniški industriji. Komentarji grafov povzemajo glavne značilnosti rezultatov, ki smo jih vrednotili glede na trenutne razmere v modelni pivovarni in razmere s povišano organsko obremenitvijo.

4.1 Rezultati jar testa

Test smo izvedli z namenom ugotoviti, kako dodajanje kvasine vpliva na presnovo pivovarniške odpadne vode. Meritve in rezultati analiz so prikazani v sledečih grafih. Vrednosti KPK posameznih vzorcev so v grafih podane kot procenti znižanja (razgradnje) KPK. Izračune znižanja KPK smo kasneje uporabili v izračunu za povečanje bioplina na modelni anaerobni čistilni napravi, kar je opisano v podpoglavju 4.3. Najprej so podani rezultati analiz KPK, nato pa rezultati analiz hlapnih maščobnih kislin.



Slika 12: Znižanje KPK (%) vzorcev neobdelane pivovarniške odpadne vode in neobdelane kvasine

Slika (***Slika 12***) prikazuje potek znižanja KPK v vzorcih neobdelane pivovarniške odpadne vode (surova voda) in neobdelane kvasine (surova kvasina) v odvisnosti od časa. Iz slike je razvidno, da ima v prvih 25-ih urah vzorec surove vode uspešnejši proces razgradnje, saj se je v tem času razgradilo kar 11 % KPK, medtem ko sta ti vrednosti pri ostalih vzorcih med 2 in 4 %. V vzorcu surove vode in 0,7 % surove kvasine je po počasnejši začetni razgradnji prišlo do opaznega napredka po 49-ih urah trajanja jar testa, saj je do 138. ure ostalo še

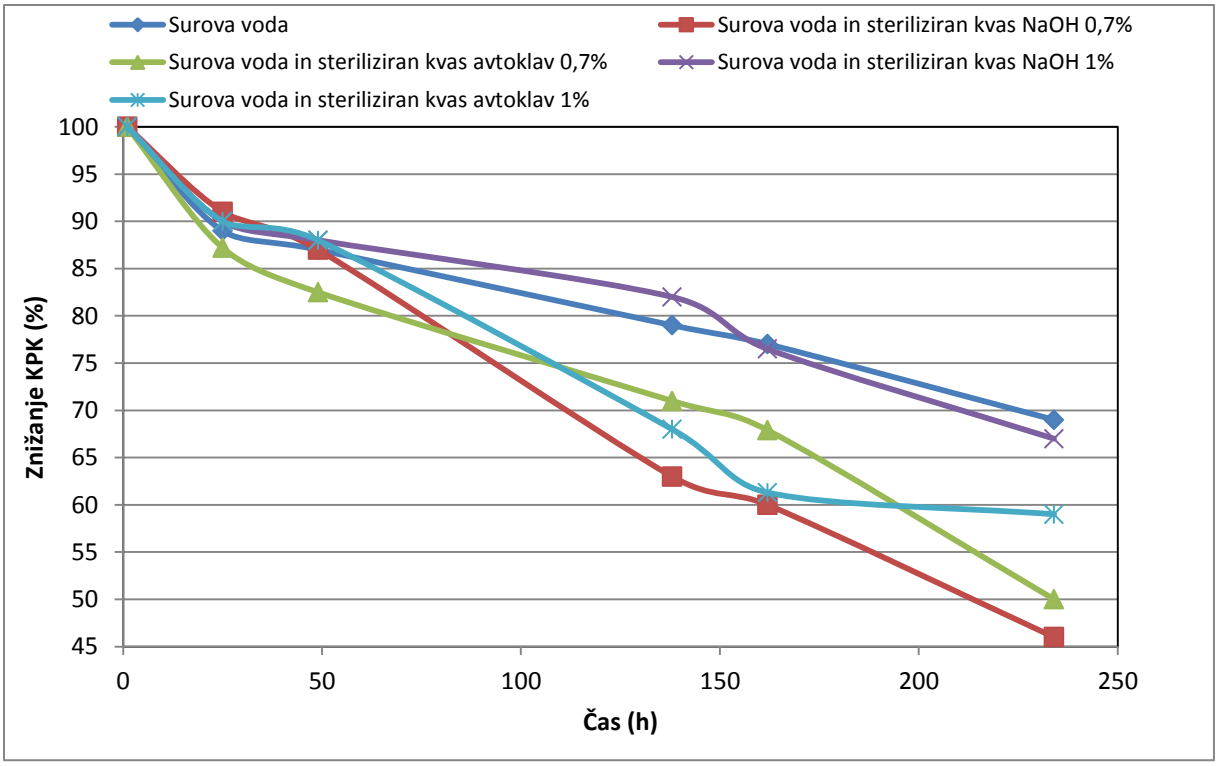
približno 75 % nerazgrajenega KPK. Najučinkovitejšo razgradnjo je pokazal rezultat za vzorec surove vode in 1 % surove kvasine, kjer je ob koncu testa, po 234-ih urah, ostalo le še 50 % nerazgrajenega KPK. V ostalih dveh primerih se je do konca testa razgradilo približno 33 % KPK. Odklon krivulje vzorca surove vode in 1 % surove kvasine je v primerjavi z ostalimi krivuljami vzorcev jar testa majhen, saj končni rezultat sodi v območje končnih rezultatov razgradnje KPK ostalih vzorcev. Ob tem lahko sklepamo, da je odklon krivulje vzorca surove vode in 1 % surove kvasine povsem neodvisen od sestave pivovarniške odpadne vode in je sporadičen (prav tako bi lahko nastopil pri katerem izmed ostalih vzorcev jar testa).

Da bi lahko izračunali dejansko količino KPK mešanice (voda s kvasino) po večdnevnem zadrževanju, preden dejansko vstopi v UASB reaktor modelne anaerobne čistilne naprave, smo izbrali krivuljo surove vode z 0,7 % surovo kvasino (***Slika 12***), kjer smo določili polinomsko funkcijo zniževanja KPK glede na zadrževalni čas mešanice v mešalno-izravnalnem bazenu modelne anaerobne čistilne naprave. Funkcijo smo zapisali z enačbo (32) in jo prilagodili, tako da izraža dejanski KPK po zadrževanju v času, ki je izražen v urah. Rezultat enačbe (32) smo uporabili v enačbi (5).

$$\boldsymbol{KPK_{dejanski}} = (\mathbf{0,0003}(\boldsymbol{t_{MAB}} \times \mathbf{24})^{\mathbf{2}} - \mathbf{0,2096}(\boldsymbol{t_{MAB}} \times \mathbf{24}) + \mathbf{100}) \qquad (32)$$

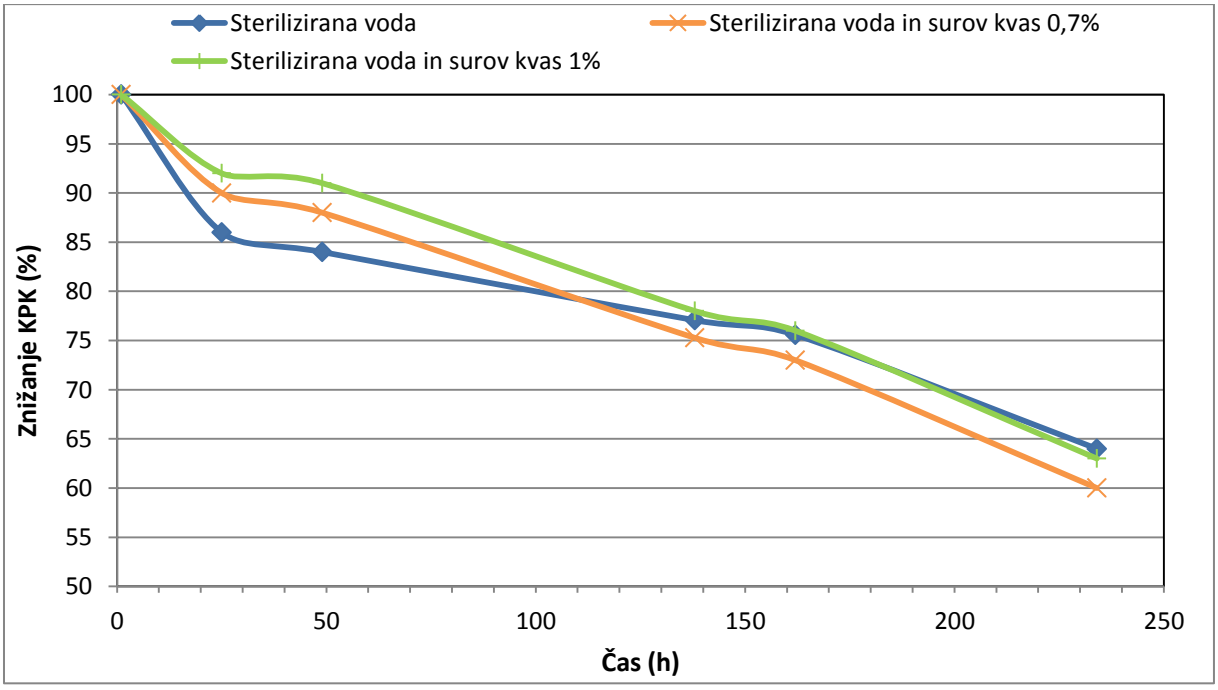
$KPK_{dejanski}$ ..... dejanska količina KPK mešanice, [%]
t_{MAB} ..... zadrževalni čas v mešalno-izravnalnem bazenu iz enačbe (4), [h]

Slika (***Slika 13***) prikazuje vzorce surove vode z različno koncentrirano (0,7 in 1 %) in sterilizirano (NaOH in avtoklavirano) kvasino. V prvih 25-ih urah je trend zniževanja KPK v vzorcih podoben, saj se je pri vseh vzorcih v tem času razgradilo približno 10 % začetne vrednosti KPK. Pri vzorcu surove vode z 0,7 % NaOH sterilizirano kvasino, se do 138. ure KPK najhitreje razkraja in tako je tudi ob koncu testa rezultat pokazal, da se je skupaj v 10-ih dneh razgradilo kar 54 % KPK. Podoben končni rezultat je pokazal vzorec surove vode in 0,7 % avtoklavirano kvasino, kjer se je razgradilo 50 % KPK. V ostalih treh vzorcih je po 234-ih urah procent razgradnje KPK znašal med 30 in 40 %. Iz rezultatov (***Slika 13***) lahko sklepamo, da proces razgradnje KPK najučinkoviteje napreduje pri vzorcih surove vode z 0,7 % sterilizirano kvasino, ne glede na način sterilizacije.

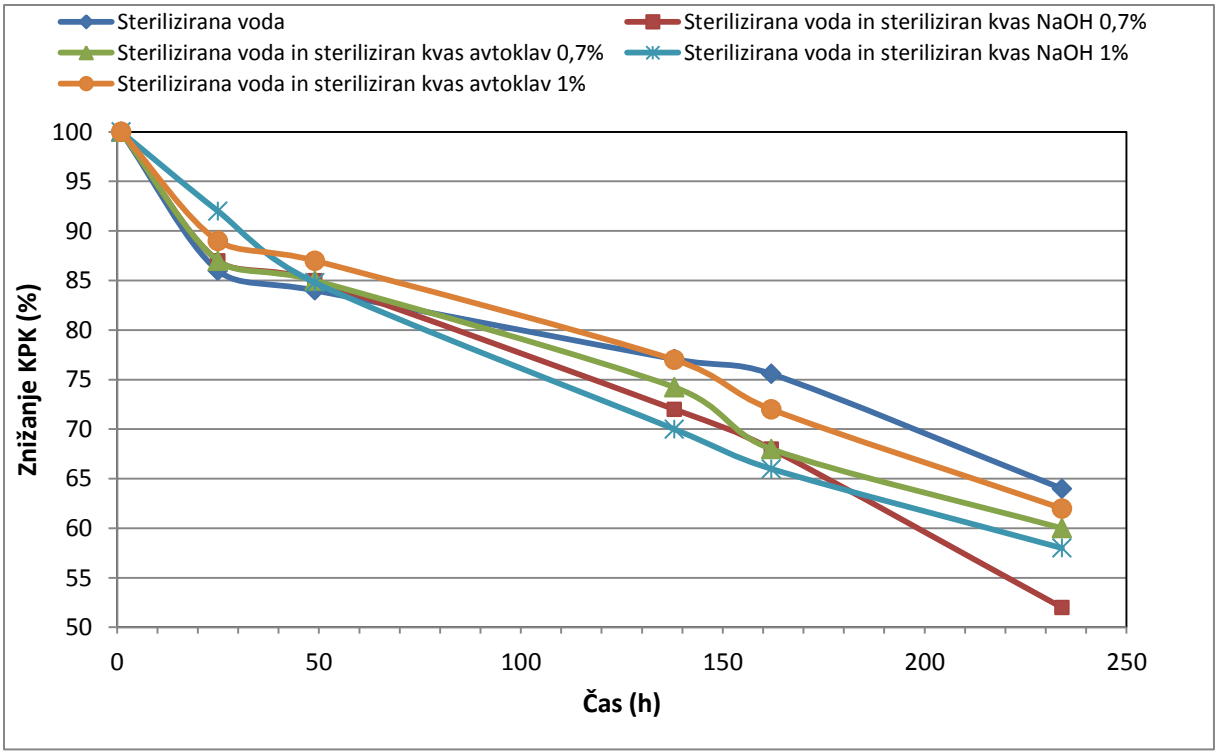


Slika 13: Znižanje KPK (%) vzorcev neobdelane pivovarniške odpadne vode in sterilizirane kvasine

Iz slike (***Slika 14***) je razvidno, da delež zniževanja KPK pri vzorcu sterilizirane pivovarniške odpadne vode (sterilizirana voda) poteka približno enako kot v primeru sterilizirane vode s surovo kvasino. Vzorec sterilizirane vode je sicer do 138. ure kazal na hitrejšo anaerobno razgradnjo, vendar so ob koncu testa vsi trije vzorci vsebovali približno 60 % nerazgrajenega KPK.



Slika 14: Znižanje KPK (%) vzorcev sterilizirane pivovarniške odpadne vode in neobdelane kvasine

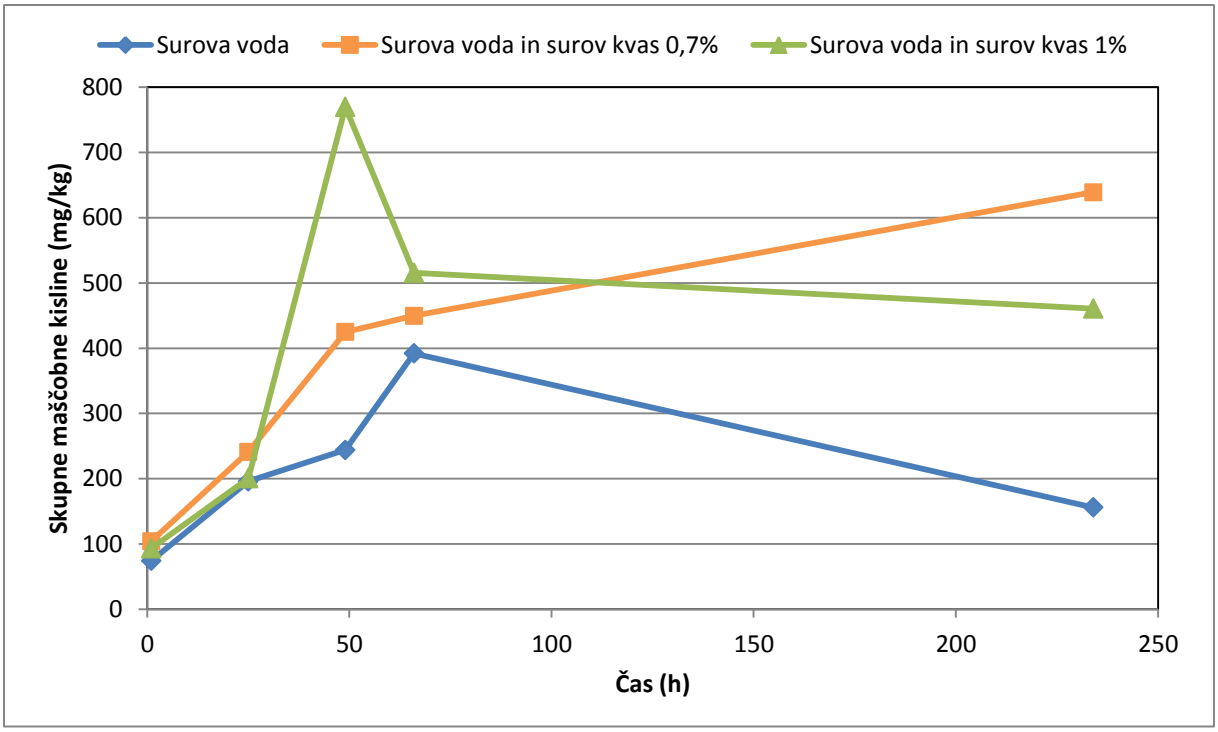


***Slika 15**:* Znižanje KPK (%) vzorcev sterilizirane pivovarniške odpadne vode in sterilizirane kvasine

Slika (***Slika 15***) prikazuje deleže zniževanja KPK pri vzorcih sterilizirane vode s sterilizirano kvasino, iz katere je razvidno, da razgradnja poteka v vseh primerih podobno. V primerjavi z vzorcem sterilizirane vode se je ob koncu testa najbolj razgradil vzorec z 0,7 % NaOH sterilizirano kvasino z 48 % znižanjem KPK. Pri vzorcu sterilizirane vode se je KPK znižal za 36 %.

Iz rezultatov lahko sklepamo, da sterilizacija (tudi njen način) in dodatek kvasine skorajda ne vplivata na razgradnjo substrata, vplivata le v manjši meri, kar se kaže v počasnejši razgradnji KPK pri vzorcih s surovo kvasino kot pri vzorcih s sterilizirano kvasino. Slednje lahko pojasnimo s tem, da se pri sterilizaciji kvasine sprosti vsebina celic, ki je kot substrat lažje in hitreje dostopna mikroorganizmom, ki ta substrat presnavljajo. Kljub hitrejši razgradnji KPK pri vzorcih s sterilizirano kvasino je razlika v presnovi po več dneh praktično zanemarljiva. Glede na podobnost zniževanja KPK pri vseh vzorcih sklepamo tudi, da mikroorganizmi za presnovo substrata izhajajo predvsem iz okolice in ne iz kvasine, le manjši del jih je v neobdelani pivovarniški odpadni vodi že prisotnih.

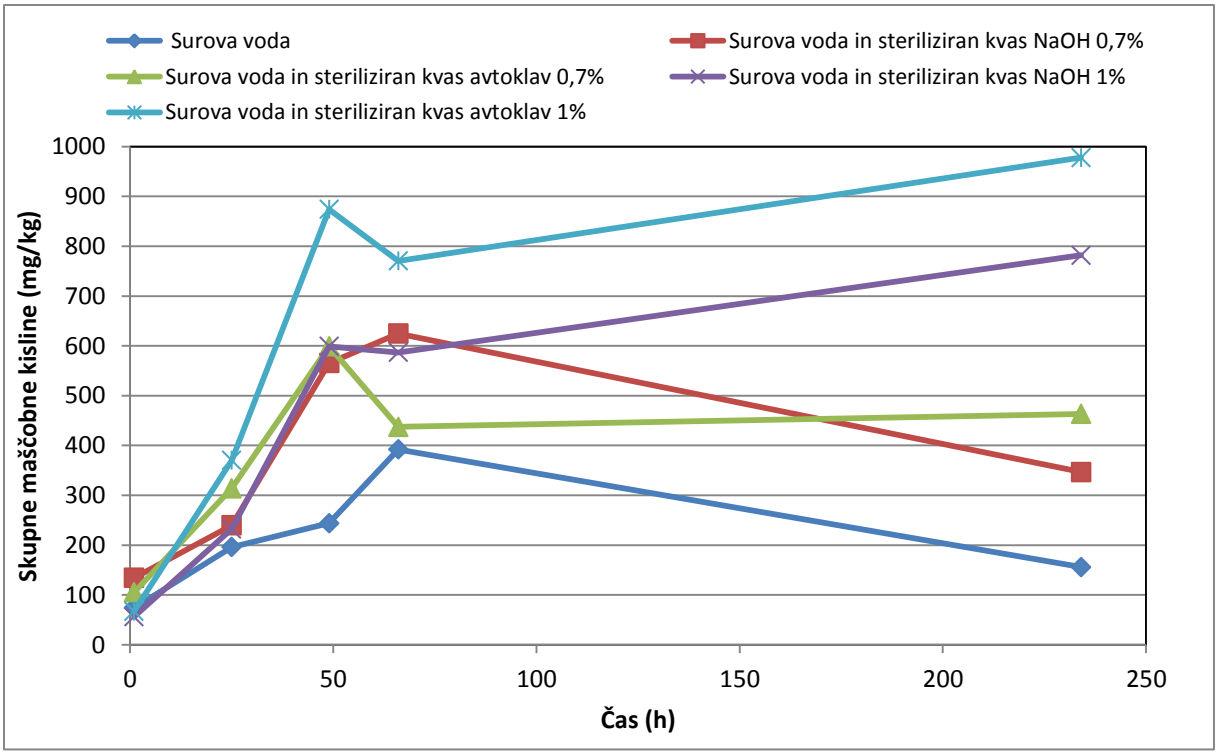
Koncentracija hlapnih maščobnih kislin je ena najpomembnejših indikatorjev uspešnosti začetnih stopenj anaerobne razgradnje. Meri se koncentracijo hlapnih maščobnih kislin, ki nastajajo kot vmesni produkt anaerobne razgradnje kompleksnih organskih enot na manjše enote. Rezultate smo zaradi preglednosti prikazali kot skupne maščobne kisline, v vzorcih pa sta prevladovali etanojska, s povprečno vsebnostjo 46 % in propanojska kislina, s povprečno vsebnostjo 24,5 % od vseh maščobnih kislin. V našem primeru se koncentracije do 500 mg/L smatrajo za nizke, koncentracije v območju od 500 do 1000 mg/L za srednje in koncentracije nad 1000 mg/L za visoke vsebnosti skupnih hlapnih maščobnih kislin.



***Slika 16**:* Koncentracije skupnih hlapnih maščobnih kislin v vzorcih neobdelane pivovarniške odpadne vode in neobdelane kvasine

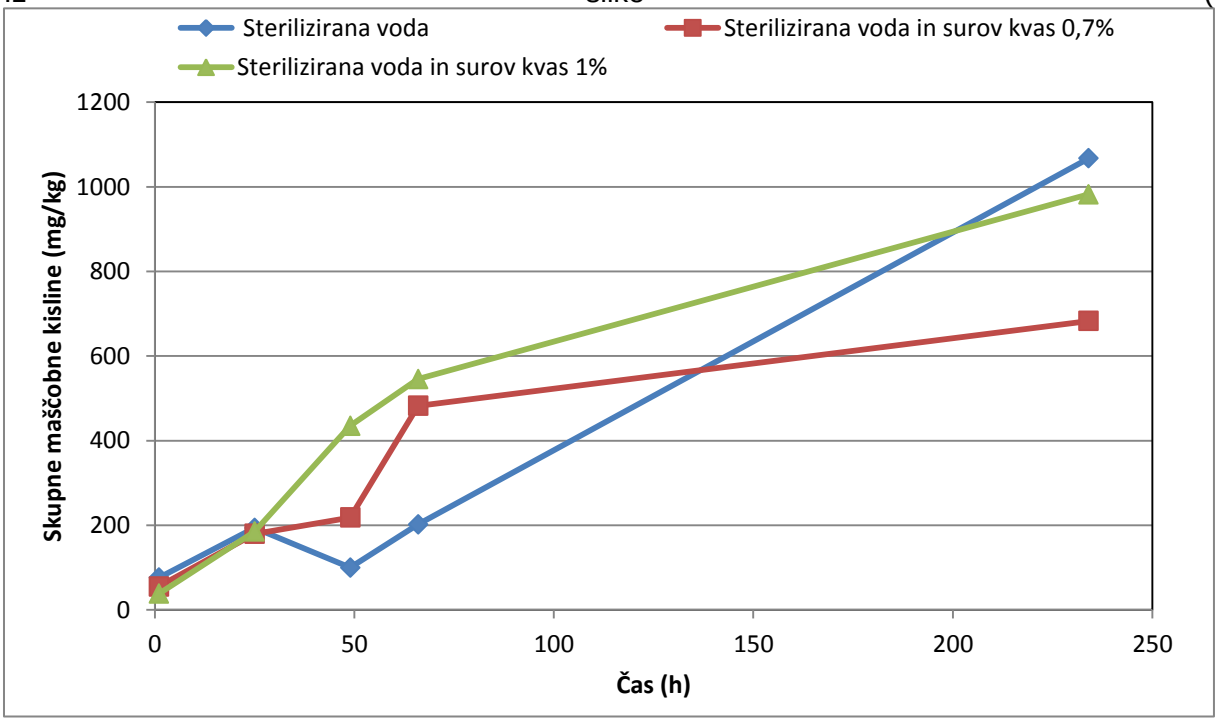
Slika (***Slika 16***) prikazuje koncentracije skupnih hlapnih maščobnih kislin v vzorcih surove vode in surove kvasine, iz katere je razvidno, da so vzorci tekom testa vsebovali nizke in srednje koncentracije hlapnih maščobnih kislin. Koncentracije vseh treh vzorcev so v prvih treh dneh naraščajoče, kar lahko pripišemo hitri rasti acidogenih mikroorganizmov in njihovi proizvodnji hlapnih maščobnih kislin. Nato začnejo koncentracije upadati, kar kaže na to, da se hlapne maščobne kisline tudi porabljajo.

Na sliki (***Slika 17***) so prikazani rezultati analize skupnih hlapnih maščobnih kislin v vzorcih surove vode in različno koncentrirane ter sterilizirane kvasine. Koncentracije skupnih hlapnih maščobnih kislin v prvih nekaj dneh so v vseh vzorcih naraščale, kasneje so se ustalile ali pa pričele upadati; razen v dveh vzorcih z 1 % sterilizirano kvasino, kjer so imele koncentracije proti koncu testa tendenco naraščanja. V vzorcu z 1 % avtoklavirano kvasino je koncentracija skupnih hlapnih maščobnih kislin ob koncu testa dosegla skoraj 1000 mg/kg, kar kaže na visoko razgradljivost substratov.



Slika 17: Koncentracije skupnih hlapnih maščobnih kislin v vzorcih neobdelane pivovarniške odpadne vode in sterilizirane kvasine

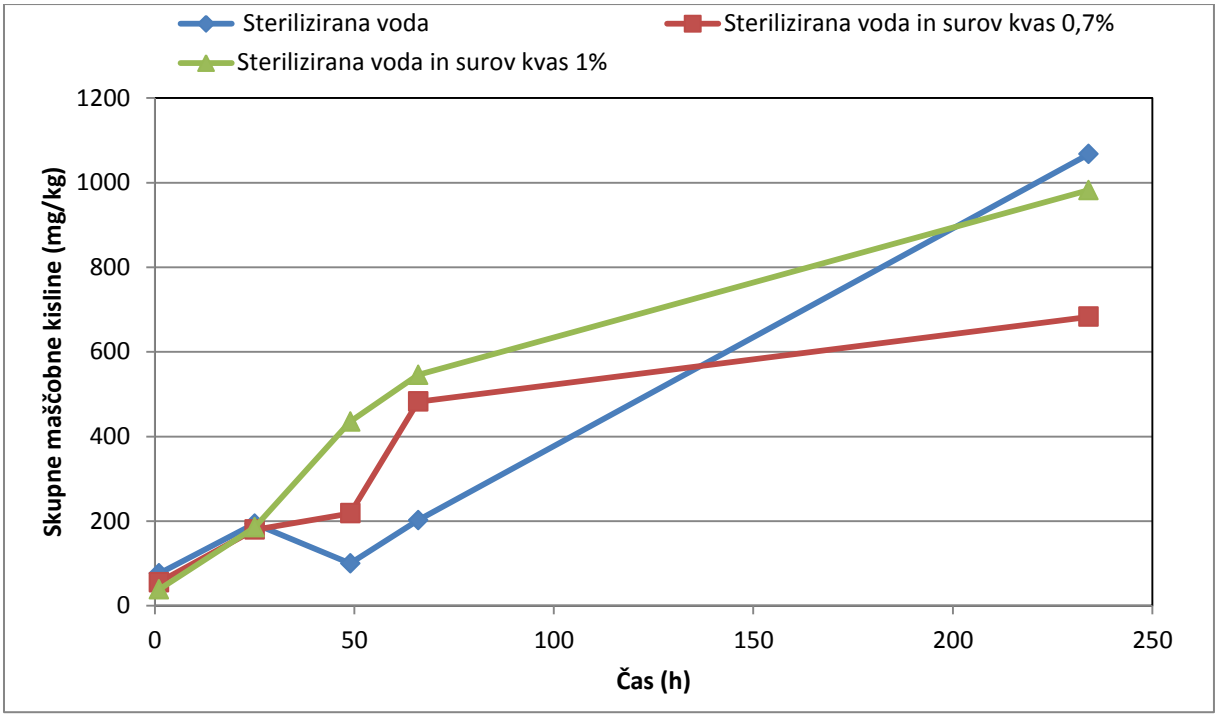
Iz slike (



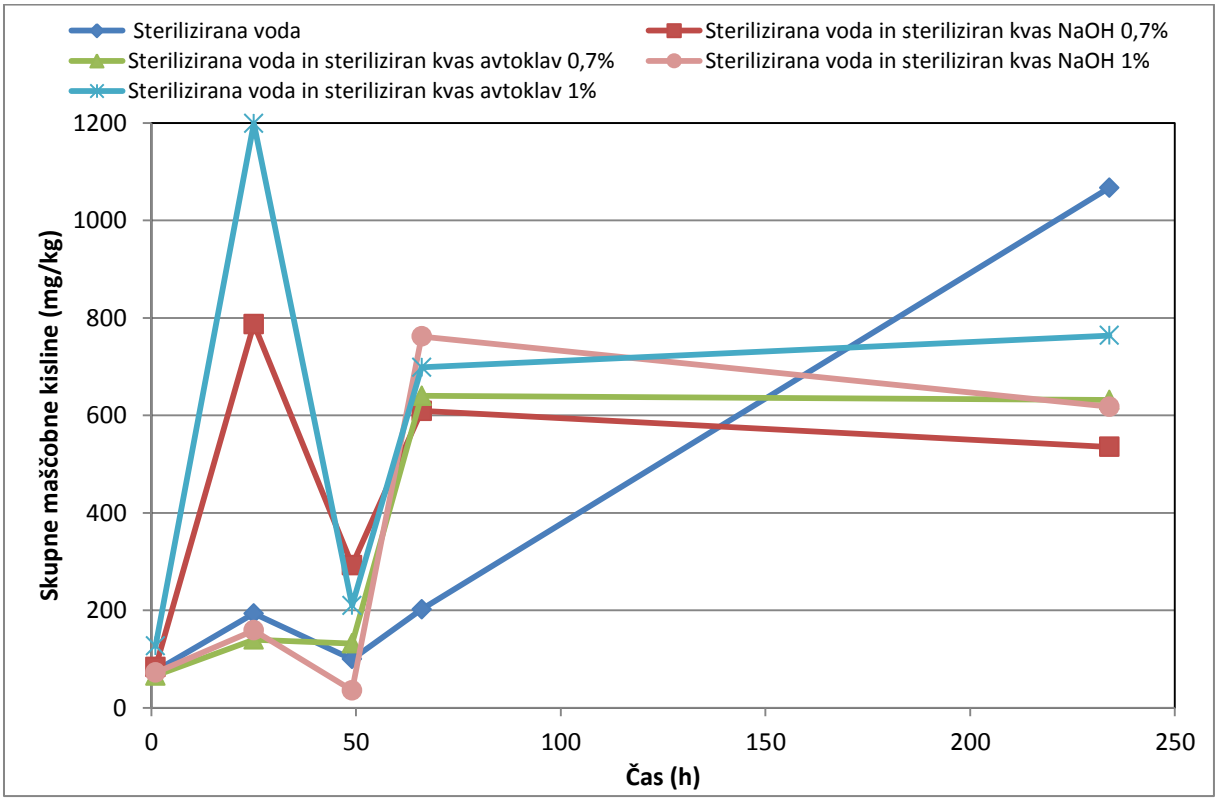
Slika 18), ki prikazuje koncentracije skupnih hlapnih maščobnih kislin v vzorcih sterilizirane vode in surove kvasine, je razvidno, da je koncentracija v vzorcu sterilizirane vode presegla 1000 mg/kg, kar kaže na zelo dobro razgradljivost substrata.

Slika (***Slika 19***) prikazuje koncentracije skupnih hlapnih maščobnih kislin v vzorcih sterilizirane vode s sterilizirano (NaOH ali avtoklavirano) kvasino. V prvih 25-ih urah je vzorec z 1 % avtoklavirano kvasino dosegel koncentracijo 1200 mg/kg. Vzrok tako visoke koncentracije je v večjem deležu vsebnosti kvasine v tem vzorcu in s tem večjim delovanjem

acidogenih mikroorganizmov, ki proizvajajo hlapne maščobne kisline. Ob koncu testa, po 234-ih urah, so bile koncentracije vseh vzorcev v območju srednjih velikosti, razen vzorca sterilizirane vode, kar kaže tudi na porabo hlapnih maščobnih kislin.



***Slika 18**:* Koncentracija skupnih hlapnih maščobnih kislin v vzorcih sterilizirane pivovarniške odpadne vode in surove kvasine



***Slika 19**:* Koncentracija skupnih hlapnih maščobnih kislin v vzorcih sterilizirane pivovarniške odpadne vode in sterilizirane kvasine

V tabeli (***Tabela 6***) so prikazani začetni in končni analizni podatki in parametri, ki smo jih pri testu spremljali in uporabili za izračun prikazanih rezultatov.

Tabela 6: Začetne in končne meritve ter rezultati testa

Vzorec	Začetni pH	Končni pH	Začetni KPK (mg/L)	Končni KPK (mg/L)	Začetni SS (g/kg)	Končni SS (g/kg)	Začetni OS (g/kg)	Končni OS (g/kg)
Sterilizirana voda	6,7	4,1	5903	3797	2,3881	2,3169	1,925	1,2564
Surova voda	6,5	6,9	5554	3814	2,2470	1,3373	1,758	0,0542
Sterilizirana voda in sterilizirana kvasina NaOH 0,7 %	6,5	4,6	7678	4016	3,2732	2,9223	2,926	2,1680
Sterilizirana voda in sterilizirana kvasina avtoklav 0,7 %	6,6	4,3	7724	4639	3,2534	2,7755	2,968	2,1050
Sterilizirana voda in surova kvasina 0,7 %	6,6	4,3	7676	4621	3,3913	2,6132	2,9	1,9403
Surova voda in sterilizirana kvasina NaOH 0,7 %	6,5	6,6	7350	3386	3,3022	2,5605	2,816	1,9764
Surova voda in sterilizirana kvasina avtoklav 0,7 %	6,6	4,9	7681	3874	3,3829	2,2977	2,975	1,7969
Surova voda in surova kvasina 0,7 %	6,5	5,1	6982	4708	3,2675	2,1997	2,964	1,761
Sterilizirana voda in sterilizirana kvasina NaOH 1 %	6,8	5,6	8374	4846	3,8490	3,0789	3,302	2,4171
Sterilizirana voda in sterilizirana kvasina avtoklav 1 %	6,6	4,4	8344	5150	4,0104	3,0914	3,536	2,5956
Sterilizirana voda in surova kvasina 1 %	6,6	4,3	8427	5349	3,9536	2,8912	3,281	2,2650
Surova voda in sterilizirana kvasina NaOH 1 %	6,5	5,0	7741	5195	3,7755	2,3058	3,0940	1,7972
Surova voda in sterilizirana kvasina avtoklav 1 %	6,5	4,4	8382	5021	3,8737	2,2852	3,309	1,8079
Surova voda in surova kvasina 1 %	6,5	6,5	7838	3898	3,8763	2,7025	3,237	2,1566

Iz rezultatov sklepamo, da so bile pri vzorcih, katerim je bila dodana kvasina, ne glede na način sterilizacije, koncentracije skupnih hlapnih maščobnih kislin nekoliko višje kot pri vzorcih, katerim kvasina ni bila dodana. Med rezultati vzorcev s sterilizirano kvasino in vzorcev s surovo kvasino ni bilo bistvene razlike, kljub temu da je sterilizacija kvasine pospešila znižanje KPK. Iz tega lahko sklepamo, da se dodatek kvasine lahko obravnava kot dodatek substrata (hrane) in aktivnost kvasa (kot aktivne mikrobne biomase) nima vpliva na razgradnjo v mešanici. Iz trenda razgradnje in koncentracije skupnih hlapnih maščobnih kislin lahko sklepamo, da so aktivni mikroorganizmi zelo raznoliki in nimajo povezave z

aktivnostjo kvasine in izhajajo iz okolice (substrati – mešanice so se cepili in razgradili pretežno z mikroorganizmi iz okolice).

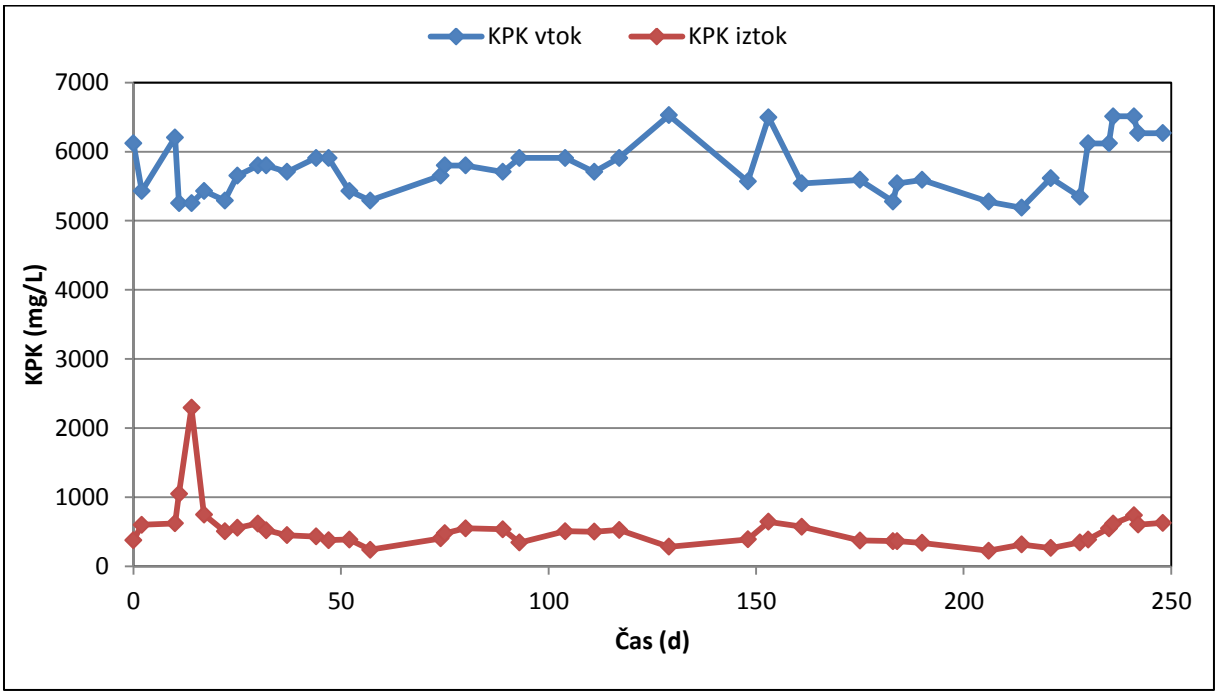
4.2 Rezultati pilotnega laboratorijskega preskusa

Za približek realnim pogojem delovanja modelne anaerobne čistilne naprave smo uporabili pilotni UASB reaktor, s pomočjo katerega smo določili specifično proizvodnjo bioplina iz kvasine in izvedljivost celotnega procesa proizvodnje bioplina iz kvasine. S spremljanjem kemijske potrebe po kisiku smo določili uspešnost anaerobne pretvorbe kvasine v bioplin. Ves čas se je merilo tudi količino in sestavo proizvedenega bioplina.

Analiza kvasine je pokazala, da je koncentracija KPK kvasine 276,681 g/L, koncentracija suhe snovi kvasine je 187,924 g/L in koncentracija organske snovi 177,078 g/L.

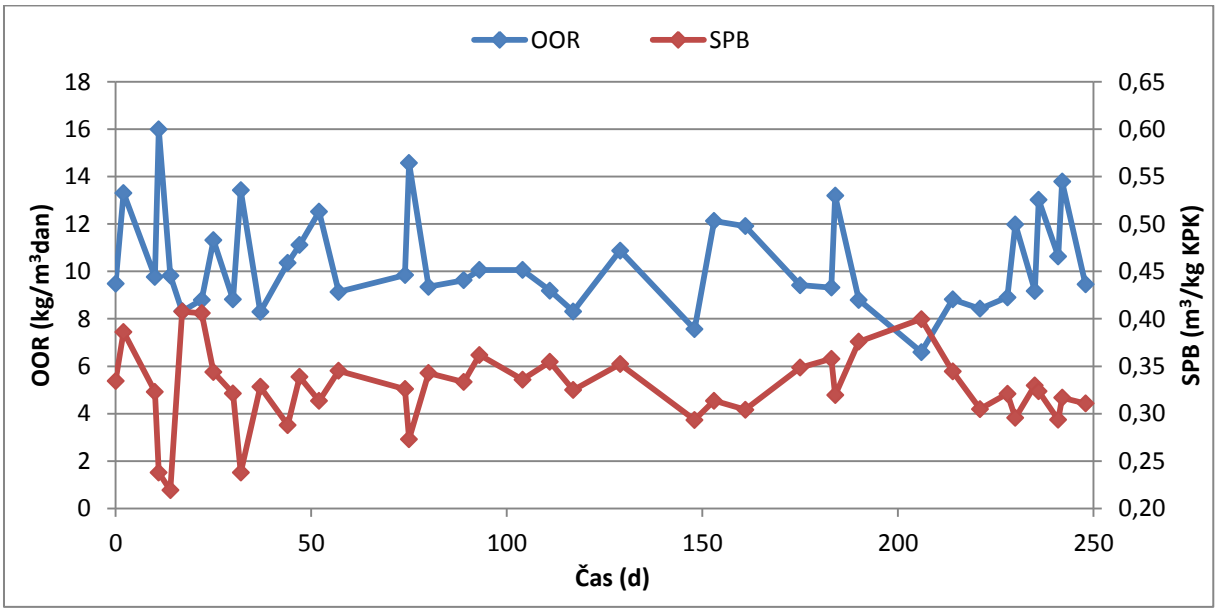
Iz pilotnega laboratorijskega preskusa smo najprej določili specifično proizvodnjo bioplina iz vode (SPB_{voda}), ki znaša 0,338 ± 0,036 (10,7 %) m^3/kg KPK. Pri odpadni vodi z dodano kvasino (0,7 in 1 %) smo dosegli maksimalno SPB 0,425 m^3/kg KPK ($SPB_{voda\ in\ kvas}$), v povprečju pa znaša 0,345 ± 0,032 (9,2 %) m^3/kg KPK. Nazadnje smo s pomočjo enačbe (9) izračunali še specifično proizvodnjo bioplina iz kvasine (SPB_{kvas}), ki znaša 0,461 ± 0,027 (5,9 %) m^3/kg organske snovi.

Iz slike (***Slika 20***) so razvidni rezultati analize KPK na vtoku in iztoku iz pilotnega UASB reaktorja. Vsebnost KPK je nihala med 5189 in 6526 mg/L, kar je posledica različne sestave pivovarniške odpadne vode. Vsebnosti KPK so podobne tistim, ki bi jih s takim mešanjem dobili na modelni anaerobni čistilni napravi na vtoku v UASB reaktor. Na iztoku iz pilotnega UASB reaktorja so vse vsebnosti KPK, razen dveh, nižje od 800 mg/L. Primerjava vsebnosti KPK na vtoku in iztoku iz pilotnega UASB reaktorja kaže na uspešno odstranitev večjega dela organskih snovi iz pivovarniške odpadne vode.



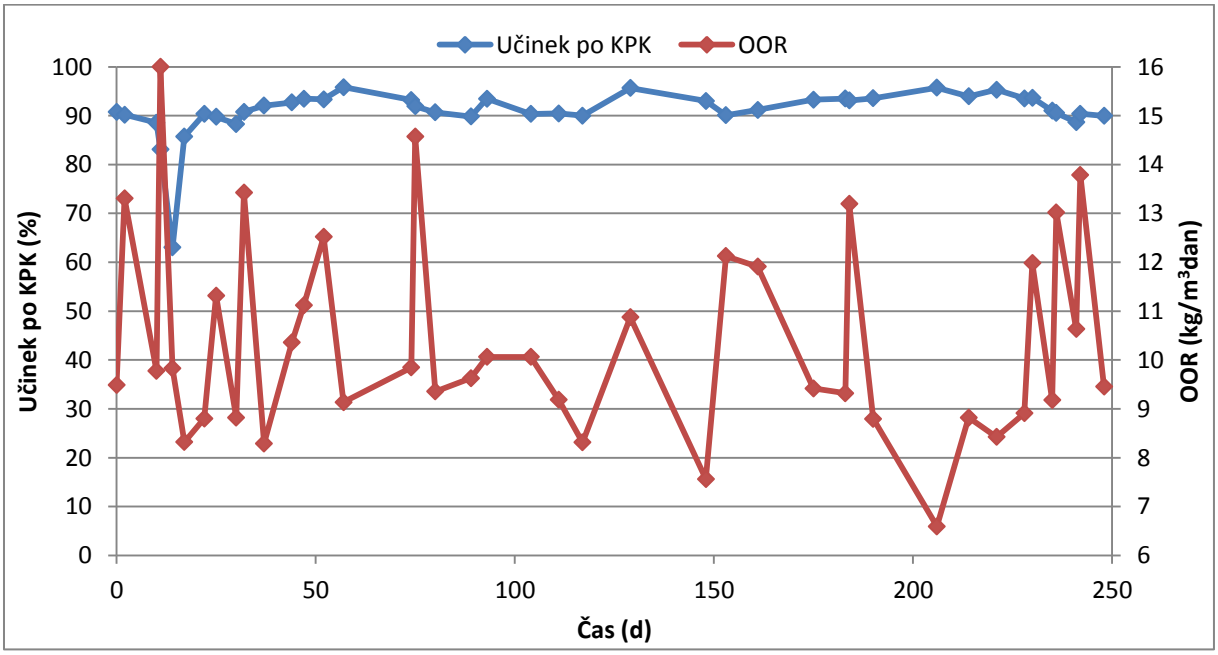
Slika 20: Primerjava vsebnosti KPK odpadne vode na vtoku in iztoku iz pilotnega reaktorja

Na sliki (***Slika 21***) sta prikazani organska obremenitev reaktorja (OOR) in specifična proizvodnja bioplina (SPB) za pilotno laboratorijsko čistilno napravo. OOR ni presegla vrednosti 16 kg/m^{3}d KPK, s katero je dimenzioniran UASB reaktor modelne anaerobne čistilne naprave. Najvišja OOR je tako znašala 16 kg/m^{3}d KPK, najnižja pa 6,59 kg/m^{3}d KPK. Razlika je posledica nihanja koncentracije KPK in pretoka na vtoku v reaktor, s katerim smo se želeli čim bolj približati nihanjem, ki bi se ob takem ravnanju pojavili na UASB reaktorju modelne anaerobne čistilne naprave. SPB se je gibala med 0,22 in 0,41 m^3/kg KPK. Nihanja v SPB so posledica nihanja OOR na vtoku v reaktor, saj smo pri višjih OOR (nad 12 kg/m^{3}d KPK) opazili nižjo SPB.



Slika 21: OOR in SPB za pilotni reaktor

Iz slike (***Slika 22***) je razvidno, da je učinek razgradnje po KPK v skoraj celotnem preskusu zelo visok (okoli 90 %). Maksimalne učinke (nad 95 %) smo običajno dosegali pri nižjih obremenitvah (pod 10 kg/m^{3}d KPK). Pri maksimalni obremenitvi reaktorja (16 kg/m^{3}d KPK) se je razgradilo le 63,1 % KPK, kar kaže na to, da pri tako visokih obremenitvah proces deluje slabše.



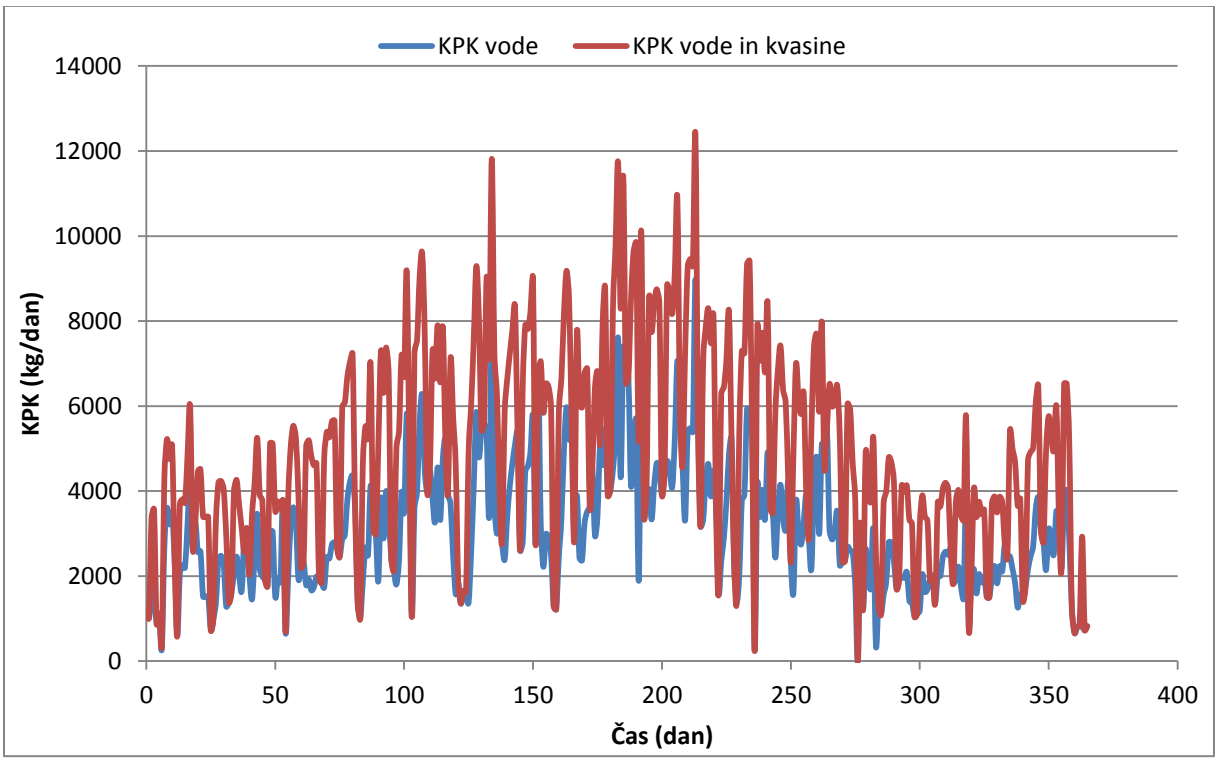
Slika 22: Učinek razgradnje po KPK (KPK_{degrad}) in OOR za pilotni reaktor

Iz rezultatov sledi, da dodatek kvasine nima večjega vpliva na razgradnjo KPK v reaktorju, ampak ima na razgradnjo velik vpliv OOR. Ko je ta visoka, se učinek razgradnje po KPK zniža.

4.3 Rezultati vpliva dodajanja kvasine na modelno anaerobno čistilno napravo

V tem poglavju so prikazani in opisani rezultati, s katerimi smo glede na rezultate eksperimentalnega dela in glede na trenutne pogoje delovanja modelne anaerobne čistilne naprave ekstrapolirali dodajanje kvasine ter naredili približek delovanja te naprave, ki bi nastopil ob takem ravnanju.

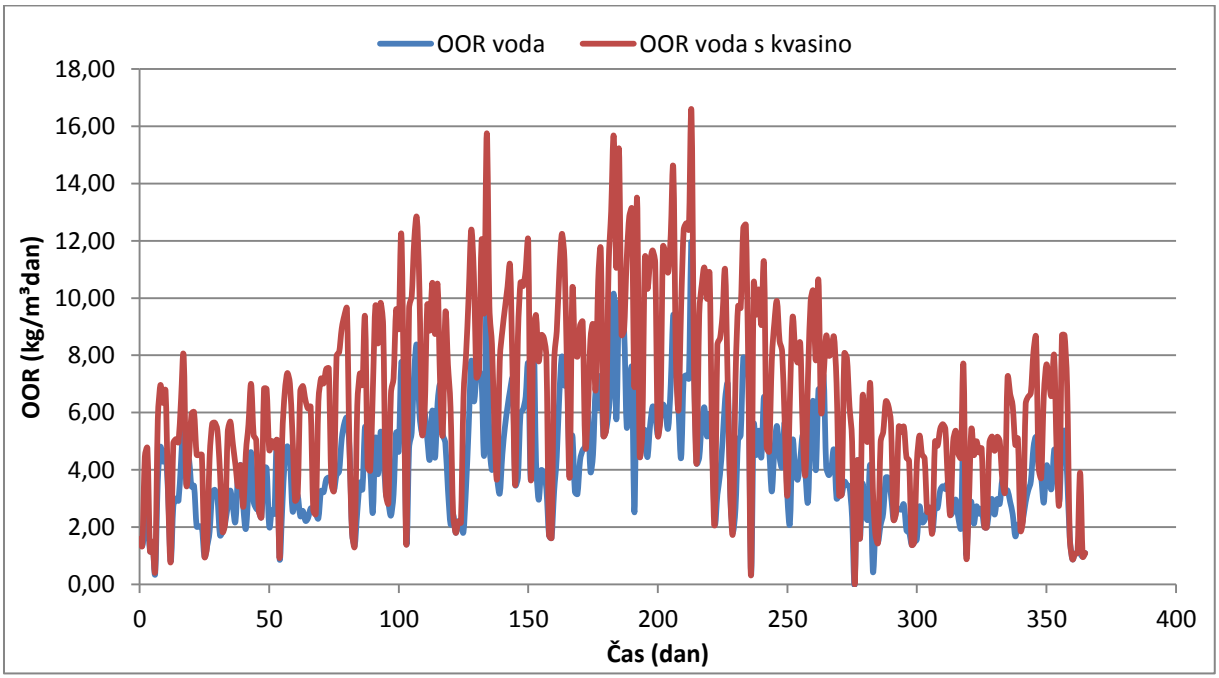
Slika (***Slika 23***) kaže, da je med vsebnostjo KPK pivovarniške odpadne vode (voda) in pivovarniške odpadne vode z dodano kvasino (voda s kvasino) bistvena razlika. Dnevna vsebnost KPK vode je nihala med 400 in 9000 kg. Razvidne so višje vsebnosti KPK na sredini leta, kar je povezano s povečano proizvodnjo piva v tem letnem času. Pri vodi s kvasino se dnevne vsebnosti KPK povišajo in nihajo med 600 in 12400 kg. Tudi v tem primeru se na letni ravni podobno kot pri vodi povišajo vsebnosti KPK v poletnih mesecih zaradi večje količine pretoka vode in kvasine. Letno se vsebnost KPK poveča za 63 %.



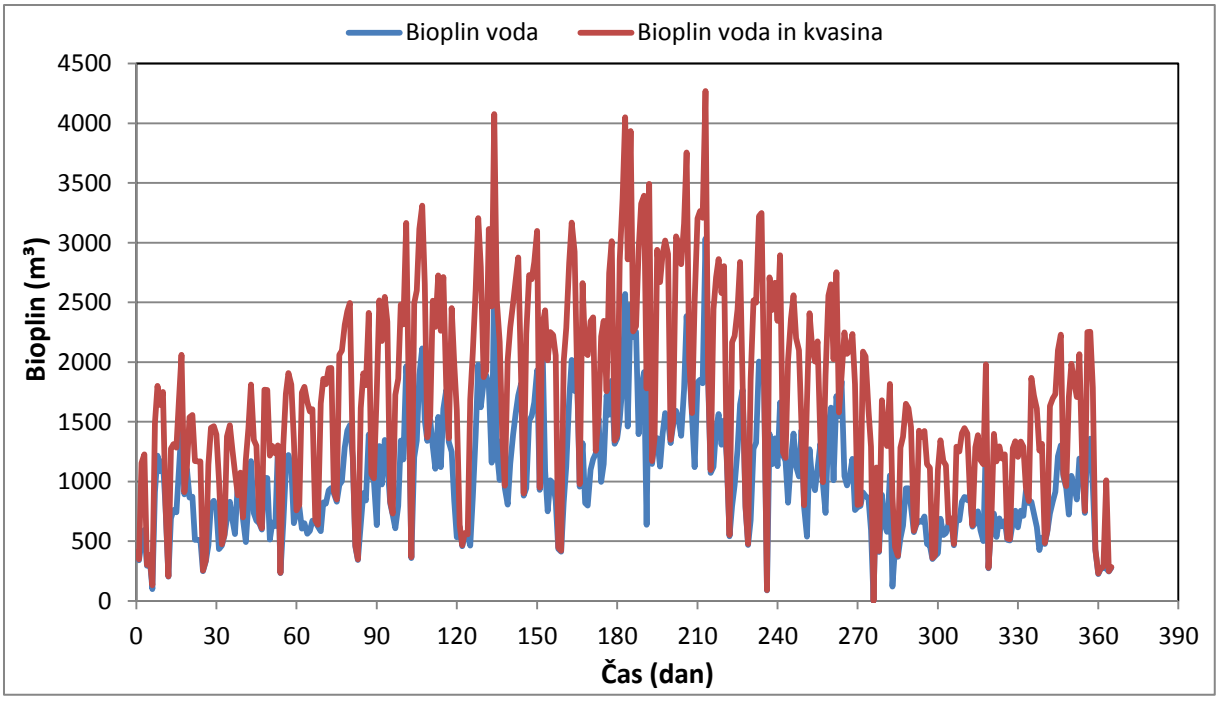
Slika 23: Dnevna vsebnost KPK za pivovarniško odpadno vodo in pivovarniško odpadno vodo z dodano kvasino

Iz slike (***Slika 24***) je razvidno, da bi se OOR na modelni anaerobni čistilni napravi v primeru vode s kvasino, bistveno povečala. Pri obdelavi vode je minimalna mesečna OOR 2,4 kg/m^{3}d KPK, maksimalna pa 12,0 kg/m^{3}d KPK. Tako nihanje OOR je posledica nihanja vsebnosti KPK in nihanja vtoka v reaktor. Povprečna letna OOR za vodo znaša 4 kg/m^{3}d KPK. Rezultati izračunov za vodo s kvasino so pokazali, da se OOR poveča, maksimalna OOR je v tem primeru 16,0 kg/m^{3}d KPK. Povprečna letna OOR znaša 6,6 kg/m^{3}d KPK. OOR se je zaradi dodane kvasine v vodo v povprečju na letni ravni zvišala prav tako za 63 %.

Slika (***Slika 25***) prikazuje količine proizvedenega bioplina iz vode in vode s kvasino na modelni anaerobni čistilni napravi. Največja dnevno pridobljena količina bioplina iz vode je 3035 m^3. Najmanjša količina bioplina, to je 122 m^3, se je pridobila v času, ko je bila obenem OOR najnižja. Največ bioplina se je pridobilo v času, ko je bila OOR najvišja. Letno se je tako proizvedlo 373.969 ± 40.015 m^3 bioplina iz vode. Iz vode s kvasino je največja dnevna količina proizvedenega bioplina znašala 4270 m^3. Pri povečani organski obremenitvi reaktorja se bi lahko proizvedlo kar 623.041 ± 57.320 m^3 bioplina letno. Povečanje bioplina smo izračunali z enačbo (11). Povečanje je bilo najbolj izrazito v času, ko je bilo pridobljenega bioplina iz vode najmanj.

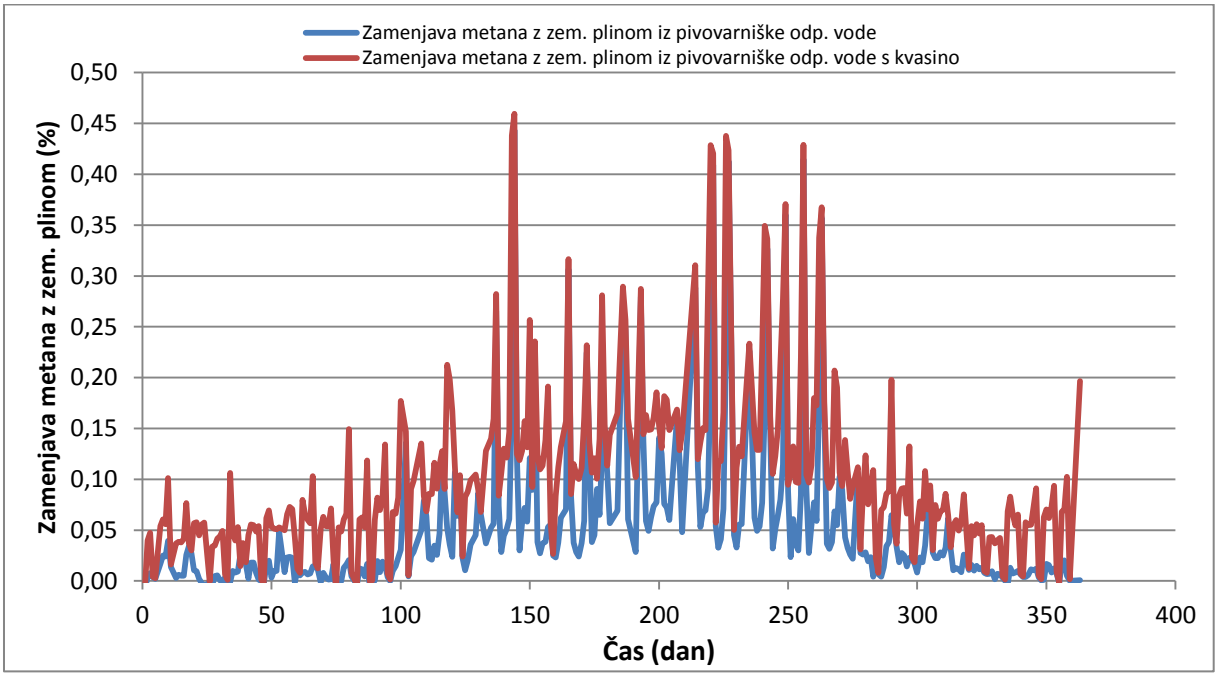


Slika 24: OOR za pivovarniško odpadno vodo in pivovarniško odpadno vodo z dodano kvasino



Slika 25: Bioplin, pridobljen iz pivovarniške odpadne vode in bioplin, pridobljen iz pivovarniške odpadne vode z dodano kvasino

Delež zamenjave metana z zemeljskim plinom (zamenjava) iz vode s kvasino je skozi vse leto bistveno večji (***Slika 26***). Povprečni procent zamenjave metana z zemeljskim plinom iz vode je 3,87 ± 0,07 %, medtem ko je ta iz vode s kvasino 9,51 ± 0,09 %. Najvišji povprečni mesečni delež zamenjave za vodo s kvasino je 17,95 ± 0,05 %, medtem ko v istem času najvišji povprečni delež zamenjave za vodo znaša 9,21 ± 0,03 %. Na letni ravni se lahko s povečanjem organske obremenitve zviša delež zamenjave s 3,87 % na 9,51 %, kar pomeni, da se ob dodajanju kvasine v UASB reaktor lahko proizvede 60 % več metana.



Slika 26: Zamenjava metana z zemeljskim plinom iz pivovarniške odpadne vode in zamenjava metana z zemeljskim plinom iz pivovarniške odpadne vode z dodano kvasino

4.4 Predlog in ocena izvedljivosti procesa pridobivanja bioplina iz pivovarniške kvasine

Ugotovili smo, da anaerobna presnova kvasine v modelni anaerobni čistilni napravi predstavlja možnost energijsko manj zahtevne predelave od trenutnih postopkov ravnanja z le-to. Kvasina pomešana in razredčena s pivovarniško odpadno vodo je izjemno dober substrat za pridobivanje bioplina, kar lahko sklepamo iz rezultatov pilotnega laboratorijskega preskusa. S slednjimi smo določili optimalne pogoje za pridobivanje bioplina iz kvasine in tem primerno prilagoditev delovanja procesa.

Količino pretoka kvasine v modelni pivovarni bi bilo potrebno prilagodili v čim bolj enakomerno, in sicer tako, da bi se vsak delovnik dodajalo enako količino kvasine, med vikendom, ko modelna pivovarna ne obratuje, pa vtoka kvasine ne bi bilo. Rešitev bi predstavljala postavitev zadrževalnega rezervoarja, s katerim bi se kvasino bolj enakomerno dodajalo v reaktor, po potrebi bi se pretok zadržal.

S takšno prilagoditvijo procesa bi lahko z zelo nizkim vložkom povečali proizvodnjo bioplina na modelni čistilni napravi, kar bi imelo tako okoljske (zamenjava zemeljskega plina z obnovljivim virom – bioplinom) kot tudi ekonomske (prihranek pri energijskih stroških) pozitivne učinke na pivovarniško industrijo.

Pomanjkljivost procesa bi bil lahko vpliv dodatnega vtoka kvasine na povečanje obremenitve aerobne čistilne naprave, kamor se anaerobno obdelano mešanico dovaja. Možna je posledica povišanih koncentracij KPK in dušika na vtoku v aerobno čistilno napravo. Povečala bi se lahko tudi organska obremenitev modelnega UASB reaktorja, vendar kapacitete modelne anaerobne čistilne naprave še zadostujejo za varno delovanje.

5 ZAKLJUČKI

Preučevali smo ravnanje s pivovarniško kvasino, ki se jo lahko uporablja kot energetski substrat v UASB reaktorju za pridobivanje bioplina. Osredotočili smo se na uspešno in varno pridelavo bioplina iz pivovarniške odpadne vode, ki smo ji dodali kvasino. Z rezultati smo hoteli ugotoviti, ali se lahko z dodatkom kvasine v UASB reaktor poveča produkcija bioplina in kakšna bi bila izvedljivost takšnega procesa.

V prvem sklopu smo izvedli jar test z namenom ugotoviti, kako dodajanje kvasine vpliva na presnovo pivovarniške odpadne vode. Preučevali smo kombinacijo mešanic sterilizirane ali surove pivovarniške odpadne vode in sterilizirane ali surove pivovarniške kvasine. Ugotovili smo, da je razlika med rezultati vzorcev s sterilizirano kvasino in vzorcev s surovo kvasino v razgradnji KPK po več dneh neopazna. Sklepamo, da se dodatek kvasine lahko obravnava kot dodatek substrata in da aktivnost kvasa nima vpliva na razgradnjo v mešanici. Iz trenda razgradnje in koncentracije maščobnih kislin lahko sklepamo, da so aktivni mikroorganizmi zelo raznoliki in nimajo povezave z aktivnostjo kvasine – substrati so se cepili in razgradili z mikroorganizmi iz okolice.

V drugem sklopu smo za približek realnim pogojem delovanja modelne anaerobne čistilne naprave uporabili pilotni UASB reaktor, s katerim smo določili specifično proizvodnjo bioplina iz kvasine in izvedljivost celotnega procesa proizvodnje bioplina iz kvasine. Dodajali smo samo odpadno vodo in odpadno vodo z dodano kvasino (0,7 % ali 1 %). Učinek razgradnje po KPK je bil v skoraj celotnem preskusu okoli 90 %. Maksimalne učinke razgradnje KPK (nad 95 %) smo običajno dosegli pri nižjih obremenitvah (pod 10 kg/m^{3}d KPK). Ugotovili smo, da je pri vodi SPB znašala 0,338 ± 0,036 (10,7 %) m^3/kg KPK pri OOR 10,5 kg/m^{3}d KPK. Pri vodi s kvasino smo dosegli največjo SPB (0,425 m^3/kg KPK) pri nižji OOR 8,3 kg/m^{3}d KPK, povprečna SPB pa je znašala 0,345 ± 0,032 (9,2 %) pri povprečni OOR 10,5 kg/m^{3}d KPK. Določili smo tudi SPB kvasine, ki znaša 0,461 ± 0,027 (5,9 %) m^3/kg organske snovi. Rezultati so pokazali, da dodatek kvasine nima večjega vpliva na razgradnjo KPK v reaktorju, ampak da na to vpliva le organska obremenitev reaktorja. Pri višjih organskih obremenitvah, pri katerih je proces še deloval in še ni prišlo do zaviranja procesa, se je proizvedla večja količina bioplina. V reaktorju se z dodatkom kvasine nekoliko poveča prirast biomase, vendar v zanemarljivih količinah.

V tretjem sklopu smo ekstrapolirali rezultate prvih dveh sklopov na pogoje modelne anaerobne čistilne naprave. Zanimal nas je energetski učinek pridelave bioplina na modelno pivovarno, tako da smo analizirali učinek pridelanega bioplina na zamenjavo z zemeljskim plinom. Sklepamo, da se z dodatkom kvasine v pivovarniško odpadno vodo produkcija bioplina lahko poveča do 60 %. S slednjim se poveča tudi organska obremenitev reaktorja, vendar ima modelna anaerobna čistilna naprava še dovolj kapacitete za varno delovanje.

Anaerobna presnova kvasine v modelni anaerobni čistilni napravi predstavlja možnost energijsko manj zahtevne predelave od trenutnih postopkov ravnanja z le-to v modelni pivovarni. Za dosego uspešne in varne predelave kvasine v bioplin bi bilo potrebno proces prilagoditi kontinuiranemu pretoku kvasine, za kar bi potrebovali dodaten zadrževalni rezervoar. S takšno prilagoditvijo procesa bi lahko z zelo nizkim vložkom povečali proizvodnjo bioplina na modelni anaerobni čistilni napravi, kar bi imelo tako okoljske (zamenjava zemeljskega plina z obnovljivim virom – bioplinom) kot tudi ekonomske (prihranek pri energijskih stroških) pozitivne učinke na pivovarniško industrijo.

6 VIRI

APHA (American Public Health Association). 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21th Edition. APHA. Washington DC

Agler M.T., Zeynep A., Cummings T.A., Beers A. R., Angenent L. T. 2010. Anaerobic digestion of brewery primary sludge to enhance bioenergy generation: A comparison between low- and high-rate solids treatment and different temperatures. Bioresource Technology 101: 5842–5851

Cepuš S. 2006. Celovito preprečevanje in nadzor onesnaževanja vod v pivovarni. Diplomsko delo, Univerza v Novi Gorici, Nova Gorica 2006

Chen Y., Cheng J. J., Creamer K. S. 2007. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. Bioresource Technology 99: 4044–4064

Čistilna naprava Laško. Postrojenje za predhodno obdelavo pivovarniških odpadnih vod. 2005. Riße H. Laško, Pivovarna Laško d.d. (Navodila za uporabo)

Deublein D., Steinhauser A. 2010. Biogas from Waste and Renewable Resources. An Introduction. Second, Revised and Expanded Edition. Part Three: Formation of Biogas. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 99–109

Environmental Technology Best Practice Programme: Reducing Water and Effluent Costs in Breweries. 1998. Environwise (UK) and Dames and Moore Ltd. http://www.p2pays.org/ref/23/22892.pdf (16. 9. 2010)

Fillaudeau L., Blanpain-Avet P., Daufin G. 2006. Water, Wastewater and waste management in brewing industries. Journal of cleaner production 14, 5: 463–471

Holdeman L.V., Cato E.P., Moore W.E.C. 1977. Ether extraction of volatile fatty acids. V: Anaerobe laboratory manual. 4th Edition. Virginia, Southern Printing company

Hulshoff Pol L.W., de Castro Lopes S.I., Lettinga G., Lens P.N.L. 2004. Anaerobic sludge granulation. Water Research 38, 14: 1376–1389

Klašnja M. T., Šćiban M. B. 2000. Osnovi procesa anaerobnog prečišćavanja otpadnih voda prehrambene industrije i industrije pića. Pregledni rad. APTEFF 31: 3–22

Klemenčič M., Vojvodič A. 2008. Čiščenje industrijskih odpadnih vod Pivovarne Laško. Laško. Društvo za zaščito voda http://www.sdzv-drustvo.si/si/VD%2008_Referati/Prispevki/04%20Klemenci.pdf (25. 3. 2010)

Kroeker E. J., Schulte D. D., Sparling A. B., Lapp H. M. 1979. Anaerobic Treatment Process Stability. Water Pollution Control Federation 51: 718–727

Leitão R. C., van Haandel A. C., Zeeman G., Lettinga G. 2006. The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: A review. Bioresource Technology 97: 1105–1118

Mohana S., Acharya B.K., Madamwar D. 2008. Distillery spent wash: Treatment technologies and potencial applications. Journal of Hazardous Materials 163: 12–23

Pollution Prevention and Abatement Handbook 1998: Toward cleaner production. 1999. Washington, The World Bank Group: 457 str.

http://wwwwds.worldbank.org/external/default/WDSContentServer/IW3P/IB/1999/06/03/000094946_99040905052283/Rendered/PDF/multi0page.pdf (15. 9. 2010)

Priročnik o bioplinu. 2010. Al Seadi T. (ur.). Ljubljana, Agencija za prestrukturiranje energetike.
http://www.big-east.eu/downloads/fr-reports/ANNEX%203-22_WP4_D4.2_Handbook-Slovenia.pdf (10. 12. 2010)

Reference document on best available tehniques in the food, drink and milk industries, Integrated polution prevention and control 2006. European comission, Directorate-general JRC, Institute for prospective technological
http://okolje.arso.gov.si/ippc/bref/20060118_080244_fdm_final_0106.pdf (16. 9. 2010).

Repe, Borivoj 1993. Knjiga o pivu. Ljubljana, MEDIACARSO, d.o.o., Ljubljana, ob pomoči Pivovarne Laško: 1–15

Rivera A., Gonzalez J. S., Carrillo R., Martinez J. M. 2009. Operational change as a profitable cleaner production tool for a brewery. Journal of Cleaner Production 17: 137–142

SIST ISO 6060 (1996). Water quality- Determination of the chemical oxgen demand

Vavilin V. A., Vasiliev V. B., Rytov S. V., Ponomarev A. V. 1995. Modeling ammonia and hydrogen sulfide inhibition in anaerobic digestion. Water Research 29: 827–835

Zoutberg G. R., de Been P. 1997. The Biobed® EGSB (Expanded Granular Sludged Bed) system covers shortcomings of the Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor in the chemical industry. Water Science and Technology 35: 183–188

Zupančič G. D., Roš M., 2003. Heat and energy requirements in thermophilic anaerobic sludge digestion. Renewable Energy 28: 2255–2267

Zupančič G. D. 2007. Pridobivanje bioplina iz pivovarniških odpadkov. V: Mednarodni simpozij Bioplin, tehnologija in okolje. Zbornik predavanj. Lakota M. (ur.), Tušar R. (ur.). Rakičan, Murska Sobota, Fakulteta za kmetijstvo, Univerza v Mariboru: 36–39

Zupančič G. D., Roš M., Stražiščar M., Klemenčič M. 2008. Energy recovery with biogas production from brewery waste – a step towards self-sufficiency. V: 10th World renewable energy congress : 19-25. Glasgow, Scotland, Oxford: Elsevier: 207–212

Zupančič G. D., Vrtovšek J., Stražiščar M., Roš M. 2006. Energy recovery with biogas production from brewery wastewater. V: World renewable energy congress IX: 19–25. Florence, Italy, Oxford: Elsevier: 1–5