

UNIVERZA V NOVI GORICI
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

**ANAEROBNA PRESNOVA PIVOVARNIŠKE KVASINE V
ANAEROBNEM SEKVENČNEM ŠARŽNEM REAKTORJU
(ASBR)**

DIPLOMSKO DELO

Mateja ZALOŽNIK

Mentor: doc. dr. Gregor D. ZUPANČIČ

Nova Gorica, 2011

ZAHVALA

V prvi vrsti se zahvaljujem mentorju prof. doc. Gregorju D. Zupančič za vso pomoč, napotke, spodbudo in potrpežljivost pri mojem raziskovanju za pisanje diplomske naloge. Prav tako gre zahvala vsem zaposlenim v L05 na Kemijskem inštitutu v Ljubljani za vso izkazano prijaznost in pomoč. Dodatno se zahvaljujem prof. dr. Viktorju Grilcu za dovoljenje opravljanja računalniške obdelave podatkov v njegovi pisarni tekom izvajanja eksperimentalnega dela diplome. Zahvaljujem se tudi svoji družini in prijateljem za podporo.

POVZETEK

Diplomska naloga obravnava področje anaerobne obdelave odpadkov, ki nastajajo v pivovarniški industriji. Cilj naloge je bil preučiti možnost ravnanja z odpadno pivovarniško kvasino kot energenta za pridobivanje bioplina z anaerobno obdelavo v ASBR (Anaerobic Sequence Batch Reactor) reaktorju. V eksperimentalnem delu smo opravili osem pilotnih laboratorijskih preskusov v ASBR reaktorju, vsak je trajal po 5 ciklov. Ugotovili smo, da je najbolj optimalno razmerje za vnos v reaktor 8 % kvasine v odpadni vodi za prve 4 cikle in 10 % kvasine v odpadni vodi za 5. cikel. Rezultate laboratorijskih pilotnih preskusov smo ekstrapolirali na pogoje modelne anaerobne čistilne naprave. Ugotovili smo, da se proizvodnja bioplina poveča, če poleg odpadne vode kot substrat uporabimo kvasino v odpadni vodi. Po 3. scenariju letno proizvedemo največ bioplina iz kvasine v odpadni vodi, in sicer 870552 m³. Povprečni letni procent povečanja bioplina je po 1. scenariju 58 %, po 2. scenariju 49 % in po 3. scenariju 60 %. Pri sedanjem učinku regeneracije (43 %) znaša povprečen letni procent zamenjave zemeljskega plina z bioplinom po prvem scenariju 9,9 %, po drugem scenariju 8,8 % in po 3. scenariju 10,3 % pri uporabi kvasine v odpadni vodi. Vgradnja toplotnega menjalnika z večjim učinkom regeneracije (npr. 90 %) bi pomenila relativno majhno finančno investicijo, ki bi se z večjo količino proizvedenega bioplina hitro povrnila.

Ključne besede: Anaerobna obdelava, ASBR reaktor, pridobivanje bioplina, pivovarne, pivovarniška kvasina

ABSTRACT

This diploma thesis discusses the anaerobic treatment of waste yeast from brewing industries. Our goal was to examine the possibility of handling waste brewery yeast as an energy substrate for biogas production in an Anaerobic Sequence Batch Reactor (ASBR). In the experimental part we performed eight laboratory experiments with a pilot scale ASBR, each included 5 cycles. We found that the optimal ratio for influent of the reactor is 8 volume % of yeast in wastewater for first 4 cycles and 10 % of yeast in wastewater for the 5th cycle. Results of our laboratory experiments were extrapolated to conditions of model anaerobic brewery wastewater treatment plant. We determined that the yeast addition in wastewater used as a substrate increases biogas production. According to the 3rd scenario the highest average annual biogas production is determined (870552 m³). Average annual increase in biogas production is 58 % according to the first scenario, 49 % according to the second scenario, and 60 % according to the third scenario. In the current impact of regeneration (43 %) the average annual percent of exchange of natural gas for biogas according to the first scenario is 9,9 %, according to the second scenario is 8,8 % and according to the 3rd scenario is 10,3 % using yeast as a substrate in brewery wastewater. Installation of a heat exchanger with a higher efficiency (e.g. 90 %) would result in a relatively small financial investment, which would be quickly repaid with a higher biogas production.

Key words: Anaerobic treatment, ASBR reactor, biogas production, breweries, brewery yeast

KAZALO VSEBINE

1 UVOD	1
1.1 PREDSTAVITEV PROBLEMA	1
1.2 NAMEN DELA	2
2 TEORETIČNE OSNOVE	3
2.1 PIVOVARNIŠKI PROCES	3
2.2 NASTANEK ODPADNIH SNOVI V PIVOVARNAH	5
2.2.1 Nastanek odpadne kvasine v pivovarnah	5
2.2.2 Nastanek odpadnih tropin v pivovarnah	6
2.2.3 Nastanek odpadne vode v pivovarnah	6
2.3 RAVNANJE Z ODPADNO VODO V PIVOVARNAH	7
2.3.1 Splošno	7
2.3.2 Predčiščenje odpadne vode iz pivovarn	7
2.3.3 Mehanska in fizikalna obdelava odpadne vode iz pivovarn	8
2.3.4 Kemijska obdelava odpadne vode iz pivovarn	8
2.3.5 Biološka obdelava odpadne vode iz pivovarn	9
2.3.6 ASBR (Anaerobic Sequencing Batch Reactor) reaktor	12
2.3.7 Obdelava odpadne vode v modelni anaerobni čistilni napravi	13
3 EKSPERIMENTALNI DEL	15
3.1 EKSPERIMENTALNA POSTAVITEV ZA PILOTNE LABORATORIJSKE PRESKUSE	15
3.2 ANALIZNE METODE	17
3.2.1 Določevanje kemijske potrebe po kisiku (KPK)	17
3.2.2 Določevanje deleža suhe in organske snovi	19
3.2.3 Določevanje vsebnosti hlapnih maščobnih kislin	21
3.3 PARAMETRI ZA VREDNOTENJE PILOTNIH LABORATORIJSKIH PRESKUSOV	22
3.3.1 Učinek razgradnje	22
3.3.2 Organska obremenitev reaktorja	22
3.3.3 Dnevna proizvodnja bioplina	22
3.3.4 Bioplinska produkcija	23
3.3.5 Specifična proizvodnja bioplina	23
3.4 VREDNOTENJE UČINKA PROIZVEDENEGA BIOPLINA ZA UPORABO V MODELNI PIVOVARNI	23
3.4.1 Postavitev naprav in snovanje scenarijev	23
3.4.2 Potek izračunov po prvih dveh scenarijih	24
3.4.3 Potek izračunov po tretjem scenariju	29
4 REZULTATI IN RAZPRAVA	31
4.1 PILOTNI LABORATORIJSKI PRESKUSI	31
4.1.1 pH in bioplin	31
4.1.2 Prirast biomase	36
4.1.3 Hlapne maščobne kisline	37
4.1.4 Parametri za vrednotenje pilotih laboratorijskih preskusov	38
4.2 UČINEK PROIZVEDENEGA BIOPLINA ZA UPORABO V MODELNI PIVOVARNI	40
4.2.1 Povečanje proizvodnje bioplina in metana v čistilni napravi modelne pivovarne	41
4.2.2 Zamenjava zemeljskega plina z bioplinom v modelni pivovarni	44
5 ZAKLJUČKI	47
6 VIRI	49

SEZNAM SLIK

<i>Slika 1: Shema pivovarniškega procesa v izbrani modelni pivovarni (Varjenje piva, 1998)</i>	<i>4</i>
<i>Slika 2: Masna in energijska bilanca v izbrani modelni pivovarni.....</i>	<i>5</i>
<i>Slika 3: Shema biokemijskih reakcij in poti anaerobne presnove</i>	<i>10</i>
<i>Slika 4: Shematski prikaz štirih procesov, ki potekajo v ASBR reaktorju (Roš in Zupančič, 2010).....</i>	<i>12</i>
<i>Slika 5: Predvideno postrojenje za predelavo odpadne vode in kvasine v modelni čistilni napravi</i>	<i>14</i>
<i>Slika 6: Skica uporabljenega ASBR reaktorja za preskuse</i>	<i>16</i>
<i>Slika 7: Naprava za kuhanje vzorcev pri analizi KPK</i>	<i>17</i>
<i>Slika 8: Naprava, ki smo jo uporabili za titracijo vzorcev pri analizi KPK</i>	<i>18</i>
<i>Slika 9: Primerjava vrednosti pH in bioplina v Preskusu 1</i>	<i>31</i>
<i>Slika 10: Primerjava vrednosti pH in bioplina v Preskusu 2</i>	<i>32</i>
<i>Slika 11: Primerjava vrednosti pH in bioplina v Preskusu 3.....</i>	<i>33</i>
<i>Slika 12: Primerjava vrednosti pH in bioplina v Preskusu 4.....</i>	<i>33</i>
<i>Slika 13: Primerjava vrednosti pH in bioplina v Preskusu 5.....</i>	<i>34</i>
<i>Slika 14: Primerjava vrednosti pH in bioplina v Preskusu 6.....</i>	<i>35</i>
<i>Slika 15: Primerjava vrednosti pH in bioplina v Preskusu 7.....</i>	<i>35</i>
<i>Slika 16: Primerjava vrednosti pH in bioplina v Preskusu 8.....</i>	<i>36</i>
<i>Slika 17: Primerjava proizvodnje bioplina in metana po 1. scenariju</i>	<i>41</i>
<i>Slika 18: Primerjava proizvodnje bioplina in metana po 2. scenariju</i>	<i>42</i>
<i>Slika 19: Primerjava proizvodnje bioplina in metana po 3. scenariju</i>	<i>43</i>
<i>Slika 20: Vpliv učinkovitosti toplotnega menjalnika na zamenjavo zemeljskega plina z bioplinom po 1. scenariju</i>	<i>45</i>
<i>Slika 21: Vpliv učinkovitosti toplotnega menjalnika na zamenjavo zemeljskega z bioplinom po 2. scenariju</i>	<i>46</i>
<i>Slika 22: Vpliv učinkovitosti toplotnega menjalnika na zamenjavo zemeljskega plina z bioplinom po 3. scenariju</i>	<i>46</i>

1 UVOD

Živimo v času, ko se pogled na neomejeno porabo energije spreminja. Evropske pravne smernice zahtevajo tehnologijo s čim bolj učinkovito rabo energije in vedno bolj spodbujajo razvoj rabe obnovljivih virov energije namesto izkoriščanja fosilnih goriv.

Direktiva 2001/77/ES Evropskega parlamenta in Evropskega sveta z dne 27. septembra 2001 o spodbujanju proizvodnje električne energije iz obnovljivih virov energije na notranjem trgu z električno energijo, je postavila obvezujoči cilj povečanja deleža proizvedene električne energije iz obnovljivih virov energije v skupni bruto porabi iz 13,8 na 22,1 % med letoma 1997 in 2010. Slovenija se je v skladu s to direktivo v pristopni pogodbi EU obvezala, da bo omenjeni delež povečala na 33,6 %. Delež OVE se je v letu 2009 zaradi ugodnih hidroloških razmer in znižanja porabe močno povečal tudi v porabi električne energije. Za leto 2010 ocenjujejo, da je bil delež zelo blizu ciljnim 33,6 %.

Če hoče Slovenija izpolnjevati obveznosti iz Kjotskega protokola ter slediti energetske deklaraciji, ki jo je skupaj z državami EU predlagala na svetovnem vrhu o trajnostnem razvoju konec poletja 2002 v Johannesburgu (povečanje deleža obnovljivih virov energije v porabi primarne energije na 15 % do leta 2020), je v prihodnjih letih potrebno nujno povečati uporabo obnovljivih virov energije (veter, sonce, geotermalna energija, biomasa). Z 9,2 % deležem obnovljivih virov v primarni energetske bilanci, od tega zajema biomasa 3,9 %, je Slovenija na šestem mestu v Evropi.

Večji problem v Sloveniji, predvsem v industrijski dejavnosti, predstavljajo tudi nastali odpadki. Veliko je odpadne vode. Odpadna voda je uporabljena voda, ki vsebuje človeške izločke, ostanke hrane, olja, mila, kemikalije itd. Te vode moramo očistiti preden jih vrnemo v okolje. Za to obstaja več načinov. Eden izmed njih je anaerobno čiščenje, kjer se kot stranski produkt proizvede bioplina, ki se ga lahko uporabi za proizvodnjo električne in toplotne energije, ter kot pogonsko gorivo za mehanizacijo.

Želja po povečevanju deleža obnovljivih virov energije ob sočasnem zmanjševanju deleža nastalih odpadkov postavlja industrijo, kot veliko porabnico električne in toplotne energije, pred nove izzive. Iščejo se možnosti optimizacije tehnologije in procesov, možnosti recikliranja znotraj in zunaj obrata, ter zmanjševanje rabe vode in drugih substratov.

1.1 Predstavitev problema

Pivovarne so velik povzročitelj odpadnih voda z visokimi koncentracijami dobro razgradljivih organskih onesnaževal. Fillaudeau in sod. (2006) navajajo, da specifična poraba v pivovarnah znaša od 4–11 hl vode/hl proizvedenega piva, za moderne pivovarne pa je značilna povprečna poraba od 5–6 hl/hl. Take odpadne vode so idealne za čiščenje z anaerobnimi postopki s hkratnim pridobivanjem bioplina.

Poleg odpadne vode se v pivovarnah pojavljajo tudi drugi stranski produkti in eden izmed teh je odvečna kvasina, ki nastane kot prirast biomase v proizvodnji – fermentaciji pивine. Običajni in dosedanji postopki ravnanja s pivovarniško kvasino so taki, da se kvasina posuši in prodaja kot prehransko dopolnilo prehranski industriji. Postopek sušenja je energijsko izjemno potraten in z vrsto energijskih kriz (rusko-ukrajinskih plinskih sporov) se je pojavila potreba po drugačni – energijsko manj

potratni metodi predelave kvasine. Kot alternativa se je ponudila anaerobna presnova kvasine, s pomočjo katere lahko iz organske snovi pridobimo bioplin, ki ga uporabimo kot energent v pivovarniškem procesu. Ker kvasine ni mogoče predelati v bioplin kot samostojni substrat, je potrebna prilagoditev in mešanje z drugimi razpoložljivimi substrati v pivovarniškem procesu. Gotovo je za ta namen najprimernejša odpadna pivovarniška voda. Kvasina namreč vsebuje 1,1–1,5 % organsko vezanega dušika, kar je močno nad koncentracijo, ki zavira delovanje metanogenih mikroorganizmov (Sung and Liu, 2003; Chen in sod., 2008), ki znaša od 3500–7000 mg/l. Kvasina pomešana in razredčena s pivovarniško odpadno vodo na koncentracijo dušika nižjo od inhibitorne je lahko izjemno dober substrat za pridobivanje bioplina, ker vsebuje več kot 95 % organskih snovi (Zupančič in sod., 2009).

1.2 Namen dela

V okviru te diplomske naloge bomo raziskali na kakšen način se kvasina (v različnih razmerjih razredčena z odpadno vodo) lahko varno predela v bioplin. Eden izmed možnih procesov je ASBR proces, ki se že uporablja tudi za obdelavo odpadne pivovarniške vode (Shao in sod., 2008).

Obravnavali bomo različne koncentracije kvasine in hkrati določili kinetiko pretvorbe v bioplin. Dnevno bomo beležili vrednosti pretoka bioplina, hod temperature in spreminjanje pH vrednosti v reaktorju. Vzorcem vtoka v reaktor in iztoka iz reaktorja bomo določili vrednosti KPK. Določevali bomo prisotnost hlapnih maščobnih kislin v vzorcih iztoka. Določili bomo vse potrebne procesne parametre (volumen reaktorja, izpodrivni (oz. izmenjevalni) volumen, organsko obremenitev reaktorja, učinek razgradnje in specifično proizvodnjo bioplina). Z izmerjeno količino proizvedenega bioplina in metana bo mogoče izračunati pridobljeno energijo, ki bo na voljo v pivovarniškem procesu. Pričakovan rezultat diplomskega dela je razviti proces anaerobne presnove kvasine, ki je energijsko racionalen. To pomeni, da je proizvedena energija, pridobljena z bioplinom večja, kot pa energija porabljena za potek procesa anaerobne presnove. Prav tako se pričakuje, da bo proces ekonomsko vzdržen, kar pa pomeni, da je ekonomičnost procesa boljša kot pri sedanjem ravnanju s kvasino (sušenjem in prodajo).

2 TEORETIČNE OSNOVE

Pivo je živilo, ki je slehernemu Slovencu gotovo dobro poznano. Pa vendar se je za dobro poznavanje tehnologije, procesov in substanc, ki smo jih uporabili za izvedbo eksperimentalnega dela diplomske naloge, potrebno najprej seznaniti s teoretičnimi osnovami iz izbranega področja. Veliko znamo povedati o samem okusu piva, kako dobro je pivo oz. kako zelo je grenko. Po mojih opažanjih ljudje vemo tudi nekaj o njegovi proizvodnji, a ko se začne govoriti o odpadkih, ki nastajajo tekom proizvodnje v pivovarniški industriji, ti večine ne zanimajo oz. se o njih zelo malo ve. Tekoče poglavje je namenjeno poglobitvi teh znanj. Za opis je uporabljena splošna literatura, na določenih mestih sem se osredotočila na primer modelne pivovarne, ki smo jo izbrali za ekstrapolacijo rezultatov laboratorijskih preskusov. Modelna pivovarna letno proizvede od 1,3–1,4 milijona hektolitrov piva, največja dnevna proizvodna zmogljivost je 800 ton.

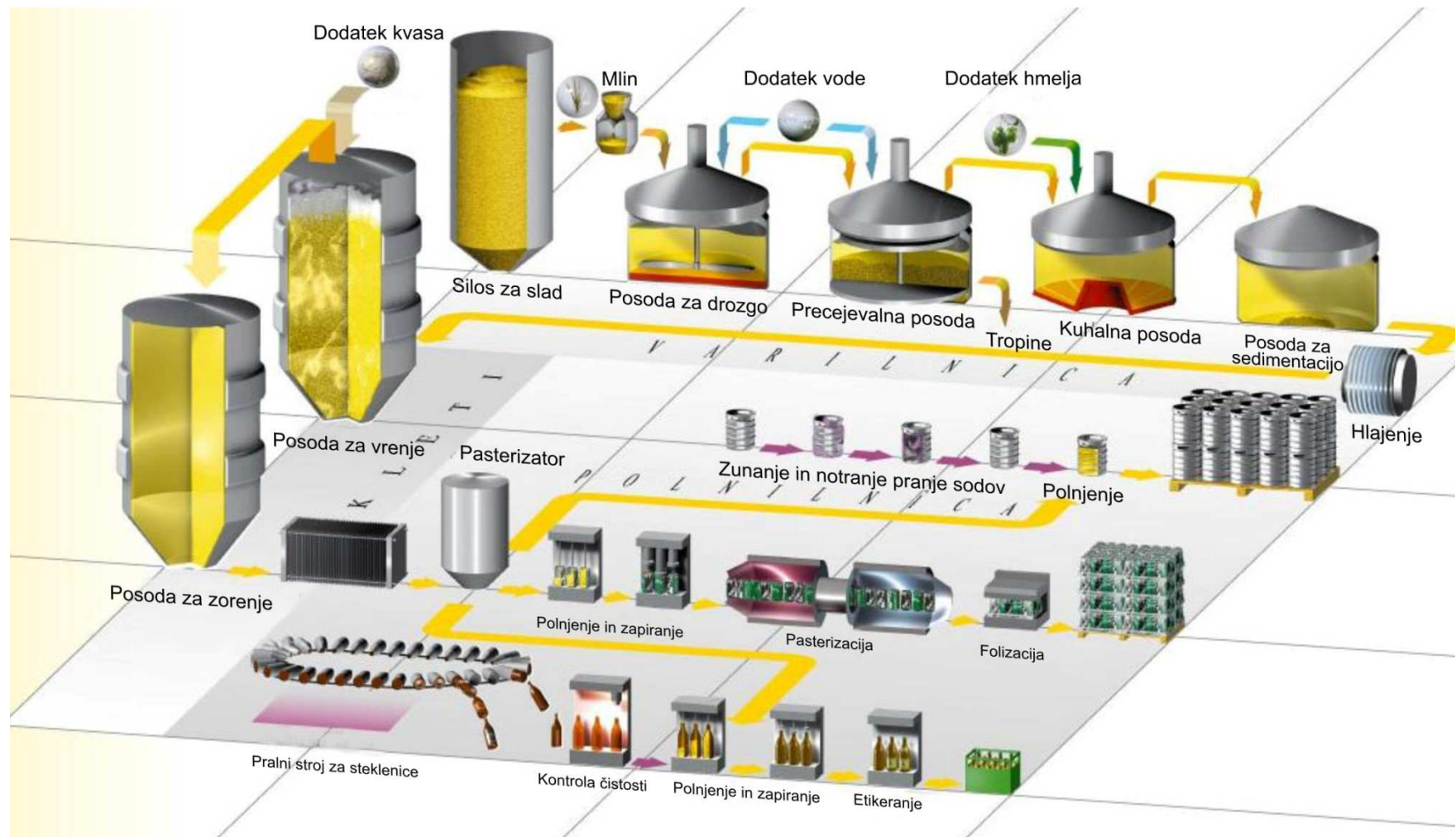
2.1 Pivovarniški proces

Na sliki (*Slika 1*) je prikazan celotni proces proizvodnje piva od osnovnih surovin do polnilnice v pivovarni. Med proizvodnjo gre pivo skozi štiri kemijske in biokemijske procese. To so drozganje, kuhanje, fermentacija in zorenje. Trikrat pride do ločevanja tekoče in trdne faze, pri precejanju sladice, sedimentaciji pivine in bistrenju piva. Pri proizvodnji piva se kot osnovne surovine uporablja kvalitetna voda, neslajena žita (npr. ječmen, ki se s posebno tehnologijo predela v sladico), hmelj in pivski kvas (Fillaudeau in sod., 2006).

Predhodno stehtane in očiščene surovine se zmeljejo, nato se zdrobu doda vročo vodo. Mešanica zmlatih surovin in vode se imenuje drozga. Nastalo drozgo se v posodi za drozgo segreva do 73 °C pri čemer encimi v sladku razgradijo škrob do topne glukoze in maltoze (kar imenujemo drozganje). Pri tem nastane fermentabilni substrat za proces alkoholnega vrenja ali t.i. sladica. Sladica se precepi v precejevalni posodi, kjer ostajajo pivske tropine, ki se jih prodaja kmetom za živalsko krmo.

Pri nadaljevanju proizvodnje piva se sladici doda hmelj, nato sledi kuhanje v kuhalni posodi, ki iz hmelja sprosti grenčico in druge potrebne komponente, stabilizira pivo ter povzroči izhlapevanje določenega dela vode. Tako dobimo pivino, v kateri je potrebno najprej sedimentirati vročo usedlino, kar se dogaja v posodi za sedimentacijo ali whirlpoolu. Pivino se v nadaljevanju ohladi in prezrači, da se v njej raztopi kisik potreben kvasovkam (How beer is..., 2011).

Ohlajeni pivini se v posodi za vrenje doda kvas. Kvasovke začnejo porabljati sladkorje v pivini in proizvajati CO₂ ter alkohol. Ko se porabi skoraj ves sladkor, prisoten v pivini, kvasovke postanejo neaktivne in proces vrenja se konča. V procesu vrenja sproščeni CO₂ se zbira, obdeluje in porabi v proizvodnji piva za vzdrževanje atmosfere brez kisika. Po končanem alkoholnem vrenju se pivo v posodi ohladi, suspendiran kvas v pivu flokulira in sedimentira, kvasna masa pa se odčrpa iz dna posode. Z namenom, da se prekine proces alkoholnega vrenja, se pivo še dodatno ohladi, nato pa sledi zorenje v zorilnih posodah pod majhnim tlakom atmosfere CO₂, ki traja 3–4 tedne. Po končanem zorenju se iz dna posode odčrpa še preostanek kvasa. Nato se pivo ponovno ohladi, s čimer se izločijo beljakovinsko polifenolni kompleksi in izboljša koloidna stabilnost (How beer is..., 2011).



Slika 1 : Shema pivovarniškega procesa v izbrani modelni pivovarni (Varjenje piva, 1998)

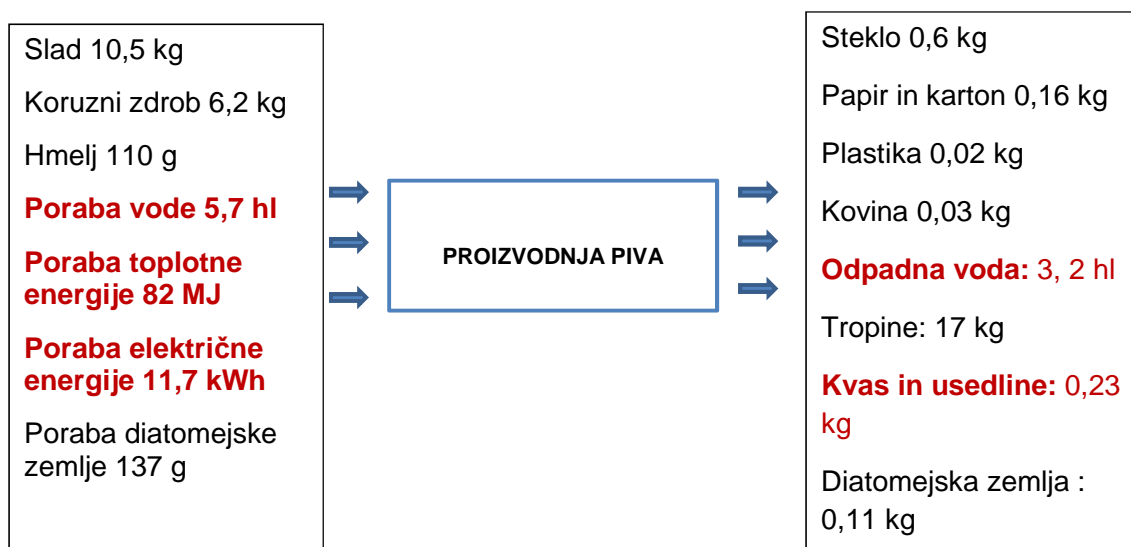
Sledi filtracija piva, s čimer se odstranijo ostanki kvasa, višje molekularne beljakovine in ostali trdni delci, ki povzročajo motnost. Filtracija se izvaja s pomočjo ploščnih in svečnih filtrov. To so naplavni tipi filtrov, kjer se kot filtracijsko sredstvo uporablja diatomejska zemlja. Pivo se prefiltrira še preko svečnega filtra, kjer se kot filtracijsko sredstvo uporablja PVPP (polivinil polipirroliden), ki ima adsorpcijsko sposobnost za topne in netopne taninske snovi (Program prilagajanja..., 2009).

Tlačni rezervoarji so namenjeni skladiščenju piva za polnjenje v različno embalažo, prefiltrirano pivo se v rezervoarjih skladišči do največ 4 dni pod tlakom v atmosferi CO₂. Iz tlačnih rezervoarjev se pivo vodi v polnilnico, kjer se pasterizira (toplotno obdela) in polni v steklenice, pločevinke ali sode (Program prilagajanja..., 2009).

2.2 Nastanek odpadnih snovi v pivovarnah

Pivovarniški procesi povzročajo velike količine odpadne vode in trdnih odpadkov, ki morajo biti odloženi ali obdelani na najcenejši in najvarnejši način, tako da izpolnjujejo stroga normativne postavljene s strani vladnih organov za zaščito življenja (ljudi in živali) in okolja (Simate in sod., 2011).

Masna in energijska bilanca (Slika 2) prikazuje vhod in izhod snovi na hektoliter prodanega piva pri proizvodnji piva v izbrani modelni pivovarni. Prikazane so vstopne vrednosti sveže vode, toplotne energije, električne energije in diatomejske zemlje ter izstopne vrednosti odpadne vode, stranskih produktov in trdnih odpadkov na hektoliter prodanega piva. Z rdečo barvo so označene substance obravnavane v tej diplomski nalogi.



Slika 2 : Masna in energijska bilanca v izbrani modelni pivovarni

2.2.1 Nastanek odpadne kvasine v pivovarnah

Pri proizvodnji piva v posodi za vrenje kvasovke porabljajo sladkorje. Pri tem imamo stalen prirast kvasine, ki v primeru izbrane modelne pivovarne (Tabela 1) znaša 2594200 litrov letno. Lahko se jo uporabi za prodajo v prehranjevalni industriji za hrano živali in ljudi.

Tabela 1: Količina letne proizvodnje odpadne kvasine v modelni pivovarni po mesecih

Mesec	Kvasina[L]
januar	152500
februar	171600
marec	174900
april	299100
maj	332600
junij	283100
julij	278800
avgust	257600
september	207400
oktober	137200
november	125900
december	173500
Skupaj	2594200

2.2.2 Nastanek odpadnih tropin v pivovarnah

Odpadne tropine nastajajo med proizvodnjo piva (poleg kvasa) kot stranski produkt pri varjenju piva. Sestavljajo jih ostanki sladju in žit. Tropine gradijo beljakovine in kompleksni ogljikovi hidrati (celuloza, hemiceluloza, lignin). So dober vir v procesih nerazgrajenih beljakovin in v vodi topnih vitaminov za krmo živali. V zadnjih letih se proučuje njihova uporaba za proizvodnjo bioplina in posledično tudi za gnojilo (Fillaudeau in sod., 2006; Zupančič in Stražišar, 2010).

2.2.3 Nastanek odpadne vode v pivovarnah

V pivovarski industriji je zmanjševanje količine porabljene vode (in posledično nastanek odpadne vode) eden ključnih okoljevarstvenih ciljev. Po referenčnem dokumentu (Reference document..., 2006), naj bi najboljše referenčne tehnike dosegale porabo vode v mejah od 3,5–10hl sveže vode na hl proizvedenega piva. V tabeli (*Tabela 2*) je prikazana povprečna specifična poraba vode v izbrani modelni pivovarni, ki znaša 5,72 hl/hl.

Tabela 2: Bilanca porabljene vode v izbrani modelni pivovarni (*Poročilo o ... , 2006:6*)

	Letna poraba vode m³	Specifična poraba vode (hl/hl prodanega piva)
Hladilne odpadne vode	4300	0,038
Komunalne odpadne vode	5700	0,05
Industrijske odpadne vode	350000	3,06
Voda vgrajena v proizvode	132600	1,16
Izparela voda	160800	1,41
Skupna poraba vode	653300	5,72

Voda se v pivovarnah uporablja za različne namene, v splošnem pa velja, da se 2/3 vode porabi v procesu proizvodnje piva, 1/3 pa pri čiščenju proizvodnega sistema. Večina vode porabljenega v procesu pridobivanja piva nato konča kot odpadna voda (4,56 hl/hl prodanega piva), in le malo v proizvodni (1,16 hl/hl prodanega piva). Tabela (Tabela 2) prikazuje letno porabo vode v m³. Največji delež odpadne vode v izbrani modelni pivovarni predstavljajo industrijske odpadne vode. Količina celotne odpadne vode je enaka porabljeni sveži vodi, zmanjšani za količino proizvedenega piva, nastalih hlapov in vode prisotne v stranskih produktih ter trdnem odpadnem materialu.

2.3 Ravnanje z odpadno vodo v pivovarnah

2.3.1 Splošno

Iz poznavanja naravnih procesov (samo)čiščenja onesnaženja v vodotokih so se ljudje naučili, da je mogoče tudi umetno čiščenje. Procesi in mehanizmi čiščenja v naravnem ter umetnem okolju so povsem enaki, le da jih pri tehničnih postopkih močno intenziviramo (skrajšamo čas čiščenja) in ga tudi kontroliramo. To velja za biološke čistilne naprave, kamor mikroorganizmi pridejo že s kanalsko vodo, le da njihovo število na umeten način zelo povečamo. To uporabimo npr. na čistilnih napravah z aktivnim blatom, pri čemer nujno skrbimo za procesne potrebe teh naprav, predvsem z vnosom kisika (z intenzivnim prezračevanjem) in povratnim blatom. Da se izognemo motečim vplivom na napravah, mora odpadna voda najprej skozi predčiščenje npr. skozi grablje ali sita, peskolov in lovilec olj. Na biološki stopnji uravnavamo nastajanje kosmičev bakterij z vračanjem blata iz naknadnega čiščenja. Usedljive snovi iz predčiščenja in del blata iz naknadnega čiščenja odvajamo v različna presnovališča, ki zelo zmanjšajo volumen blata (Panjan, 2005).

Pri industriji in obrti, ki ne izpolnjuje pogojev za priključitev na kanalizacijski sistem, čistimo vodo najprej na industrijskih čistilnih napravah, s posebnimi postopki, kot so razstrupljanje, nevtralizacija, obarjanje, flokulacija in sedimentacija. Šele nato jo združimo s sistemom javne komunalne odpadne vode, ki jo potem čistimo na skupni komunalni čistilni napravi. Industrijske čistilne naprave torej obravnavamo kot predčiščenje (Panjan, 2005).

2.3.2 Predčiščenje odpadne vode iz pivovarn

Za pivovarniške odpadne vode je značilna visoka kemijska potreba po kisiku, ki izhaja iz prisotnosti organskih sestavin (sladkorjev, škroba, etanola, hlapnih maščobnih kislin, itd.). Temperatura teh vod se giblje od 25–38 °C. Občasno lahko doseže tudi višje vrednosti. pH vrednosti se gibljejo med 2 in 12. Pogojene so s količino in vrsto kemikalij, uporabljenih pri čiščenju proizvodnega sistema (npr. natrijev lug, žveplena kislina, klorovodikova kislina, itd.). Kemikalije, ki vsebujejo klorove spojine zagotovijo popolno odstranitev mikroorganizmov, ki bi lahko škodovali proizvedenemu pivu. Prisotnost dušika in koncentracija fosforja sta v glavnem odvisni od rokovanja s surovinami za proizvodnjo piva in od prisotnosti kvasovk v odpadni vodi. Zaradi prisotnosti vseh teh sestavin v odpadni pivovarniški vodi, je v večini večjih pivovarniških obratov potrebna predhodna obdelava odpadne vode oz. njeno predčiščenje. V primerih, ko iztok odpadne vode ni priključen na javno kanalizacijo, je potrebna primarna in sekundarna obdelava pivovarniške odpadne vode. Če ima pivovarna urejeno odvajanje odpadne vode v javno kanalizacijo, se predčiščenje lahko zahteva

kot izpolnitev občinskih zahtev oz. se s tem zmanjša obremenitev na občinski čistilni napravi. V nekaterih primerih morajo pivovarne plačevati pristojbine glede na količino oddane odpadne vode, količino suspendiranih delcev ali količino organskih delcev oddanih v javno kanalizacijo. To jih nemalokrat prepriča, da zagotovijo predčiščenje pred izpustom v javne komunalne odpadne vode (Simate in sod., 2011).

S predčiščenjem se spremenijo fizikalne, kemijske in/ali biološke lastnosti vode, s čimer se izboljša učinkovitost kasnejših procesov obdelave. Zato se za predčiščenje uporabi fizikalne, kemijske ali biološke metode. Lahko tudi kombinacijo vseh treh. (Simate in sod., 2011).

2.3.3 Mehanska in fizikalna obdelava odpadne vode iz pivovarn

Pri mehanski obdelavi iz odpadne pivovarniške vode odstranjujemo trdne neraztopljene snovi. Pri tem uporabljamo npr. precejanje vode skozi sita in grablje, izločanje suspendiranih snovi z usedanjem (sedimentacijo) ali s plavljenjem na površino (flotacijo).

Mehanska obdelava odpadne pivovarniške vode je bila v več primerih ugotovljena za nezadostno. Tudi v primerih, ko se po pred kasnejšo obdelavo doda koagulante ali druge aditive, se ne odstrani vseh raztopljenih onesnaževal (Simate, 2011).

S koagulacijo in flokulacijo odstranimo iz odpadne vode prisotne suspendirane in koloidne delce. Ne moremo pa s tem postopkom odstraniti organskih in anorganskih raztopljenih snovi. Majhni delci se združijo in ta material je potem lažje odstraniti z mehanskimi postopki ločevanja kot so sedimentacija, flotacija in filtracija.

Koagulacija je fizikalno–kemijski postopek, pri katerem s koagulantnimi kemikalijami (to so navadno FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NaAlO_2 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ipd.) združujemo koloidne delce v večje aglomerate (kosme, mikrokosme). Flokulacija je postopek pri katerem koagulirane delce oz. kosme (flokule) povečamo na fizikalni način. Z adsorpcijo nastane dolga veriga organskega polimera (flokulanta). S tem omogočimo boljše in hitrejše usedanje ali filtriranje (Roš in Drolc, 2004).

2.3.4 Kemijska obdelava odpadne vode iz pivovarn

Različne kemikalije dodane v odpadne pivovarniške vode lahko spremenijo njihovo kemijo. Kemično predčiščenje odpadne pivovarniške vode lahko vključuje uravnavanje pH, koagulacijo in flokulacijo. Kislost ali alkalnost vode vpliva tako na čiščenje odpadnih voda kot tudi na okolje. Nizek pH pomeni več kisline, medtem ko visoki pH označuje povečanje bazičnosti. Za zaščito organizmov mora pH odpadnih voda ostati med 6 in 9. Odpadni CO_2 , ki nastane med proizvodnjo piva pri fermentaciji, se lahko uporabi za nevtralizacijo jedkih odplak iz Cleaning-in-place (CIP) sistemov in čiščenja bazenov za proizvodnjo piva. CO_2 se lahko uporablja tudi za zakisljevanje alkalnih odpadnih vod pred anaerobnim reaktorjem, kar nadomešča konvencionalno uporabo kislin. Nevtralizacija s H_2SO_4 in HCl kislino običajno ni priporočljivo zaradi njune korozivnosti in zaradi omejenosti izpustov sulfatov ter klora v odpadne vode, ki povzročajo večje stroške obdelave te vode (Simate in sod., 2011).

2.3.5 Biološka obdelava odpadne vode iz pivovarn

Biološki procesi igrajo pomembno vlogo pri načinu obdelave pivovarniških vod. Temeljijo na delovanju širokega izbora mikroorganizmov in s tem na pretvorbi biorazgradljivih organskih onesnaževal v odpadni pivovarniški vodi. Dejstvo je, da so pivovarne tako kemijsko (z zelo visoko vsebnostjo organskih snovi) in mikrobiološko zelo onesnažene. Zato so biološke metode zelo primerne za njihovo čiščenje. V primerjavi s fizikalno-kemijskimi in kemijskimi metodami, imajo biološke metode tri prednosti: dobro razvita tehnologija, veliko znižanje kemijske in biološke potrebe po kisiku (od 80–90 %) ter nižji stroški naložbe. Čeprav so biološki načini obdelave odpadnih pivovarniških voda zelo učinkoviti, za obratovanje rabijo veliko energije. Biološka obdelava odpadnih pivovarniških voda je lahko aerobna (s prisotnostjo zraka oz. kisika) ali anaerobna (kisik oz. zrak ni prisoten). Na splošno je aerobna obdelava uspešno uporabljena za čiščenje pivovarniške odpadne vode. V zadnjem času prevladujejo anaerobni sistemi (Simate in sod., 2011).

Aerobno biološko čiščenje izrablja naravne sisteme, s katerimi lahko razdelimo sisteme na:

- Naravne sisteme za čiščenje odpadne vode,
- sisteme čiščenja z aktivnim blatom in
- sisteme s pritrjeno (fiksirano) biomaso.

Aerobni postopki z aktivnim blatom so metode obdelave odpadne vode s suspendirano biomaso pri aerobnih pogojih. Mikroorganizme, neraztopljene organske in anorganske snovi imenujemo s skupnim imenom aktivno blato. Organske snovi rabijo organizmom za hrano; to je podlaga za rast in razmnoževanje. Posledica razgradnje je pretvorba organskih snovi v anorganske in v novo biomaso (Roš in Drolc, 2004). Ta obdelava navadno zahteva predčiščenje in mehansko obdelavo. Je najbolj razširjen proces za odstranjevanje raztopljenih snovi, drobnih neraztopljenih snovi in koloidnih organskih polutantov iz odpadne vode. Zadnje čase se postopek z aktivnim blatom uporablja tudi za nitrifikacijo in denitrifikacijo ter z vrsto modifikacij vključuje anoksične in anaerobne selektorje, ki lahko odstranjujejo fosforjeve spojine (Roš in Zupančič, 2010).

Poleg sistemov z aktivnim blatom, pri katerih je biomasa razpršena v prezračevalniku, poznamo vrsto sistemov, pri katerih je biomasa priraščena na nosilce biomase. Taki sistemi so precejalniki, rotirajoči biološki kontaktorji in različni biofiltri. V zadnjem času jih razvijajo izredno hitro (Roš in Zupančič, 2010).

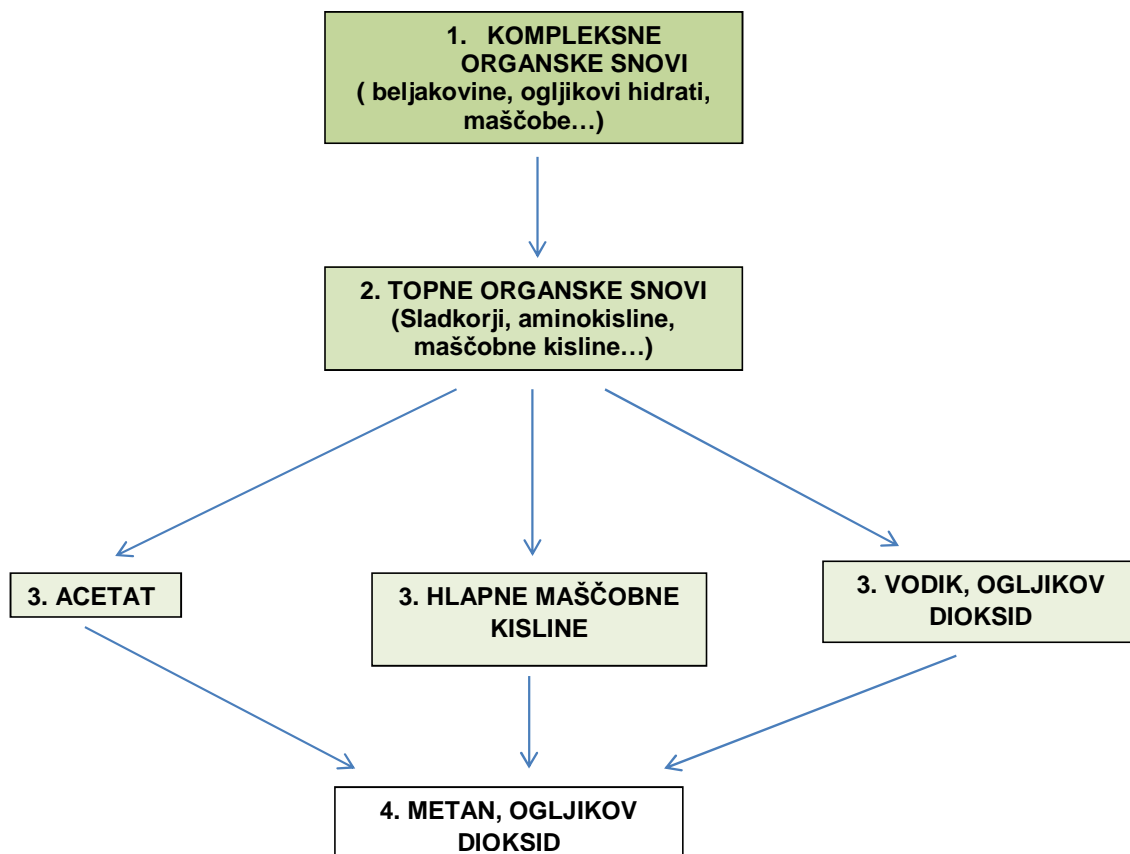
Za čiščenje odpadnih voda iz pivovarn aerobni sistemi (kot že zapisano) navadno ne pridejo v poštev.

Anaerobni procesi čiščenja na drugi strani se uporabljajo za čiščenje močno obremenjenih odpadnih vod ($KPK > 1000$ mg/L). Odpadne vode, ki so bogate z biorazgradljivimi organskimi snovmi, nastajajo običajno v kmetijstvu in industriji. Take odpadne vode je težko čistiti z aerobnimi sistemi čiščenja. Problem lahko predstavlja predvsem odstranjevanje visoke potrebe po kisiku in vzdrževanje aerobnih pogojev. Anaerobno čiščenje, čeprav počasno, daje vrsto prednosti pri čiščenju močno onesnaženih odpadnih vod. Te vključujejo visoko stopnjo čiščenja, sposobnost čiščenja pri visokih obremenitvah, produkcijo majhne količine odvečnega blata, ki je običajno zelo stabilno in produkcijo gorljivega plina (metana) kot končnega produkta (Roš in Zupančič, 2010).

Pri anaerobni obdelavi mikroorganizmi očistijo odpadno vodo organskih snovi brez prisotnosti kisika. Anaerobna presnova se deli na štiri osnovne procese biokemijskih reakcij

Slika 3) in sicer:

- hidroliza (1),
- acidogeneza(2),
- acetogeneza (3) in
- metanogeneza (4)



Slika 3: Shema biokemijskih reakcij in poti anaerobne presnove

Pri anaerobni obdelavi odpadnih pivovarniških vod gre za pretvorbo organskih snovi v bioplin, ki se lahko uporablja kot gorivo. Večina je metana (CH_4): 55–75 % in ogljikovega dioksida: (CO_2) 25–40 % s sledovi vodikovega sulfida: (H_2S) do 0,5 %. V pivovarnah je neposredna uporaba bioplina za procesno toploto običajno najprimernejša rešitev. Razlog za to je, da so investicijski stroški za kogeneracijo (sočasno proizvodnjo toplote in električne energije) višji. V smislu zmanjševanja rabe fosilnih goriv so pivovarne z anaerobno obdelavo odpadne vode bolj neodvisne od zunanje oskrbe z gorivom. Poleg tega anaerobna obdelava prispeva k bolj trajnostnem varjenju piva (Simate in sod., 2011).

Sedanjo anaerobno tehnologijo lahko po Roš in Zupančič (2010) razdelimo na dve obsežni kategoriji:

- pretočni sistemi,
- kontaktni sistemi.

Pretočni sistemi za presnovo koncentriranih odpadnih vod, kot je npr. gnojevka ali odpadno blato, imajo koncentracijo suspendirane snovi 2–10 %. Odpadna voda z nižjo koncentracijo suspendiranih snovi se anaerobno obdeluje s kontaktnimi sistemi, pri katerih pride odpadna voda v stik z aktivno biomaso, ki se zadržuje v sistemu.

Kontaktni anaerobni sistemi so projektirani posebej za obdelavo nizkih koncentracij blata ali močno onesnaženih odpadnih vod. Poznamo štiri glavne kontaktne anaerobne sisteme:

- Anaerobno aktivno blato
- UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)
- Sistem s statičnim nosilcem biomase
- Sistem s fluidiziranim nosilcem biomase

Princip delovanja anaerobnega aktivnega blata je podoben procesu z aktivnim blatom. Primerni so predvsem za tople razredčene iztoke iz prehranske industrije, ki ima visoko koncentracijo suspendiranih snovi.

UASB (upflow anaerobic sludge blanket) tehnologija je bila razvita okrog leta 1970 in je trenutno najbolj uporabljan postopek za anaerobno predčiščenje organsko in visoko obremenjenih odpadnih voda. Uporabljajo ga tako v pivovarnah kot tudi v ostali živilski industriji (Grady in sod., 1999). UASB proces je osnovan na združevanju biomase v goste kosme ali granule, ki so zelo obstojne. Gre za hitro usedljivo biomaso. Posebno mešanje ni potrebno, saj se sistem meša s črpanjem vode skozi plast granul. Nad plastjo granul je voda, ki vsebuje nekaj granul, ki se dvigujejo zaradi nastalega bioplina. Granule se osvobodijo bioplina na posebno konstruiranih ovirah na vrhu reaktorja. Značilnosti procesa sta izredno visoka starost blata oziroma majhen prirast biomase (manj kot 5 % glede na razgrajeni BPK) in relativno kratek zadrževalni čas odpadne vode v sistemu (manj kot 1 dan). V primerjavi z drugimi sistemi je UASB sistem težko voditi in vzdrževati, poleg tega pa se granule razvijejo zelo počasi (po več kot 6 mesecih). Prednost UASB procesa je v tem, da dovoljuje uporabo visokih volumskih obremenitev v primerjavi z ostalimi anaerobnimi procesi, ker vsebuje UASB visoko koncentracijo biomase. Ta je od 50–100 g/L na dnu reaktorja in od 5–40 g/L v različnih conah na vrhu plasti biomase (Roš in Zupančič, 2010). UASB reaktor, ki ga uporabljajo za anaerobno obdelavo v modelni pivovarni ima naslednje zahteve:

Temperatura:

- priporočena: 33–37 °C
- še dopustna: 30–33°C, 37–40 °C
- temperature <30 °C ob čutno znižajo hitrost razgradnje
- temperature >40 °C uni čijo mikroorganizme

pH vrednost:

- priporočena: od 6,8–7,2
- še dopustna: od 6,5–6,8 v spodnjem območju; od 7,2–8,0 v zgornjem območju
- manj kot 6,5 in več kot 8,0 lahko vodijo do odmiranja mikroorganizmov

Neraztopljene snovi:

- koncentracija neraztopljene snovi v dotoku ne sme presegati 5 g/L

Lipofilne snovi (maščobe):

- koncentracija lipofilnih snovi v dotoku k reaktorju ne sme preseči 100 mg/L

UASB sistem v naši modelni pivovarni je v bistvu način predobdelave enega izmed uporabljenih substratov za naše preskuse – pivovarniške odpadne vode.

Sistemi (filtri) s statičnim nosilcem biomase so projektirani tako, da se voda preceja od zgoraj navzdol ali od spodaj navzgor in so v celoti potopljeni v vodi, tako da zrak ne more prodreti v nosilce. Biomasa se obraste na nosilcih. Ti filtri so idealni za relativno hladne in razredčene odpadne vode. V novejšem času se uporabljajo za odstranjevanje nitratov (denitrifikacijo) iz obdelanih odpadnih vod (Roš in Zupančič, 2010).

Sistemi s fluidiziranim nosilcem biomase, ki se razvije na drobnem zrnatem inertnem (pesek) ali reaktivnem (aktivno oglje) materialu, so običajno ozki in visoki (z razmerjem višine in premera 5–6:1). Fluidizirani reaktorji so zelo odporni proti temperaturi, toksičnim snovem in visoki organski obremenitvi (Roš in Zupančič, 2010).

2.3.6 ASBR (Anaerobic Sequencing Batch Reactor) reaktor

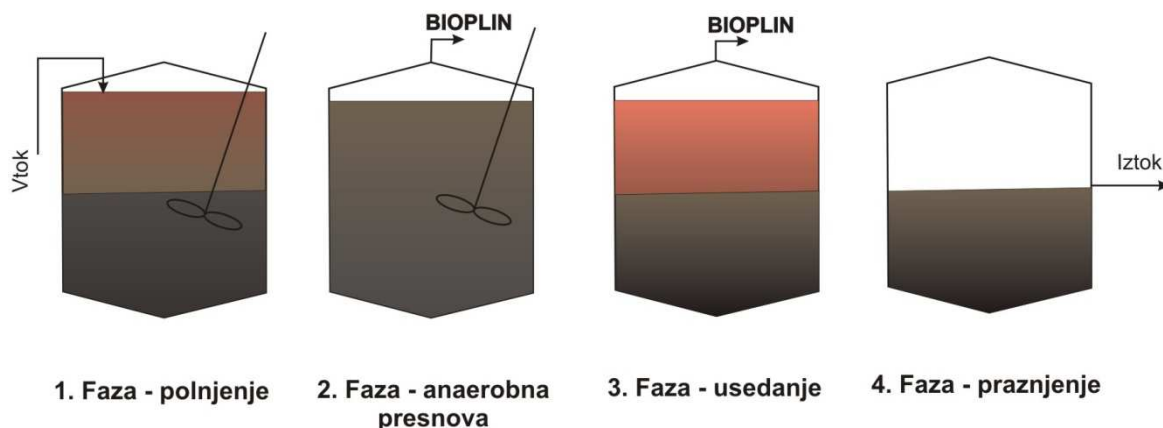
Anaerobni sekvenčni šaržni reaktor (ASBR) je tako imenovani »napolni-in-izprazni« sistem z anaerobno aktivno biomaso. Skupni volumen reaktorja je sestavljen iz dveh neodvisno nadzorovanih frakcij, tako imenovanega stacionarnega volumna, ki v osnovi vsebuje usedeno biomaso in volumen izmenjave, ki ga dodajamo in odvezujemo ob vsakem ciklu.

Primeren je za tekoče substrate (s suspendiranimi snovmi nad 0,5 %), ki so organsko močno obremenjeni (KPK nad 10000 mg/L). Redkeje ga uporabljamo tudi za blato iz čistilnih naprav.

Pri ASBR procesu gre za reaktor, v katerega dodajamo organsko snov v šaržah, gre torej za nekontinuirni sistem, po čemer se najbolj razlikuje od UASB (Roš in Zupančič, 2010).

ASBR reaktor je primer tehnologije, ki jo že uporabljajo za anaerobno obdelavo pivovarniških odpadnih vod (Shao in sod., 2008). Je proces za biološko obdelavo odpadnih vod s pripadajočim cikličnim delovanjem, pri katerem vsak cikel vključuje isti vzorec več zaporednih faz. Običajno ima en cikel skupno štiri faze, ki se izvajajo v specifičnih zaporedjih. Te faze so:

- polnjenje izmenjevalnega volumna reaktorja (1/3 reaktorja),
- reakcija (anaerobna presnova),
- usedanje,
- izpust (praznjenje) enakega volumna kot polnjenje (Slika 4 **Error! Reference source not found.**).



Slika 4: Shematski prikaz štirih procesov, ki potekajo v ASBR reaktorju (Roš in Zupančič, 2010).

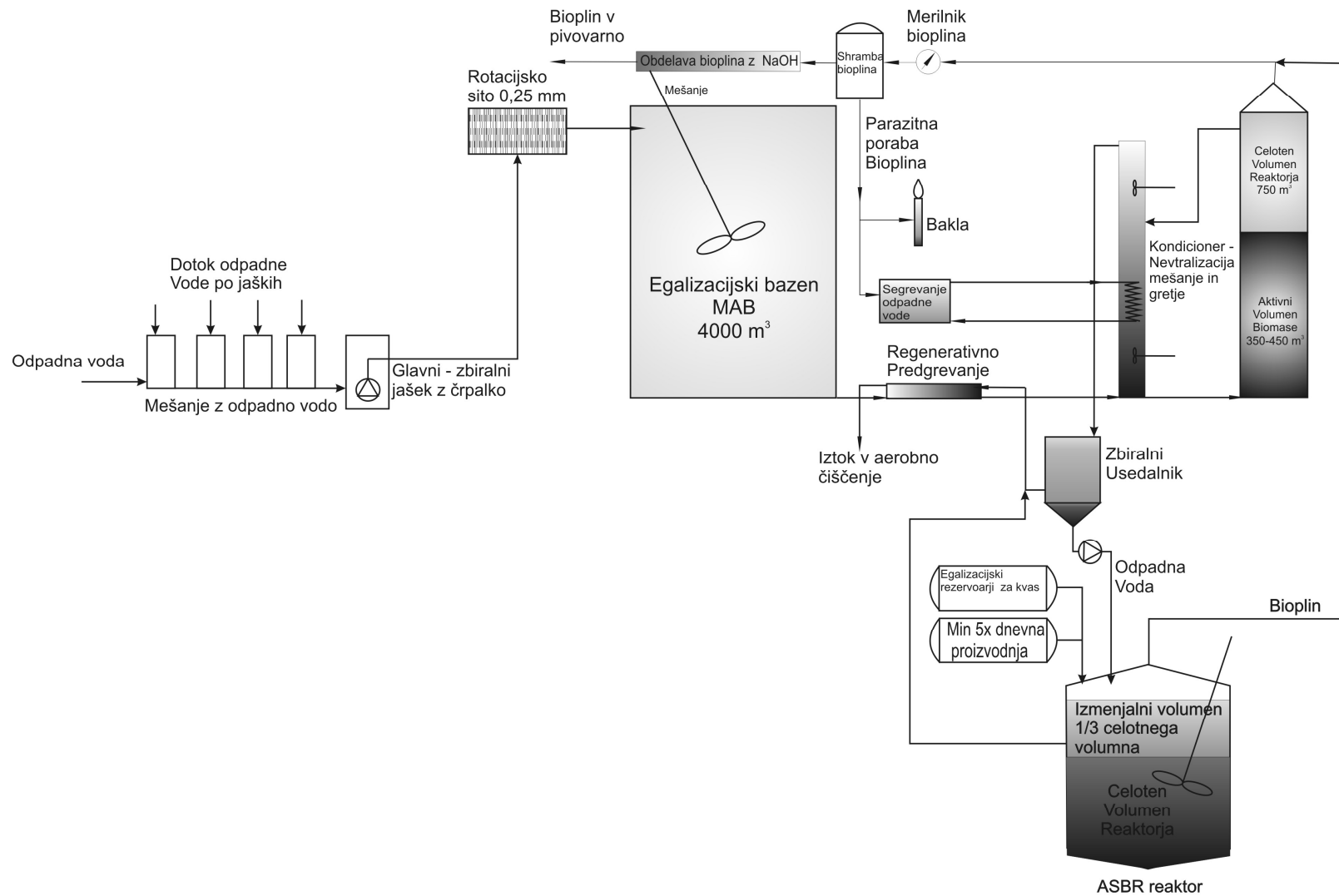
V fazi polnjenja dodajamo tekoči substrat v reaktor in začnejo potekati biokemijske reakcije. V fazi reakcije začne reaktor delovati kot šaržni (diskontinuirni) reaktor z mešanjem, dokler se ne doseže zelena biokemijska pretvorba snovi, prisotnih v dodanem substratu. V fazi usedanja se prekine mešanje in aktivna biomasa se začne usedati proti dnu reaktorja. V fazi izpusta iz reaktorja se iz reaktorja odlije supernatant nad usedeno biomaso. Po potrebi dodamo ciklu še fazo mirovanja, ki služi kot rezervni čas za primer spreminjanja ostalih faz, kar poveča fleksibilnost sistema. Če je potrebno, se ta čas lahko uporabi za podaljšanje ene ali več faz v ciklu. Fleksibilnost vodenja je bila vedno prednost ASBR sistemov. Enostavno ravnanje s parametri obratovanja se na široko uporablja v praksi za vrsto procesov, predvsem odstranjevanje hraniv. Uspeh izvedbe procesa je v glavnem odvisen od primerne zaporedja in trajanja različnih faz in period v ciklu (Roš in Zupančič, 2010).

Prav fleksibilnost ASBR sistema in sočasen enostaven nadzor nad posameznimi cikli sta dve izmed ključnih prednosti zaradi katerih je bil za naše preskuse izbran ASBR reaktor. Poleg tega je za obdelavo mešanice kvasine v odpadni vodi pri višjih koncentracijah primernejši od UASB reaktorjev, ker (kot že prej omenjeno) tolerira relativno visoko prisotnost suspendiranih snovi (nad 5 g/L), kar je za obdelavo takšnih substratov lahko ključno.

2.3.7 Obdelava odpadne vode v modelni anaerobni čistilni napravi

Obstoječa modelna čistilna naprava kot stranski produkt obdelave odpadne vode proizvaja bioplin. Tega v pivovarni uporabljajo namesto zemeljskega plina za potrebe lastne porabe (ogrevanje substrata v reaktorju) in vir toplotnega ogrevanja v proizvodnem delu pivovarne. Zamenjava zemeljskega plina z bioplinom trenutno znaša med 3 in 5 %. Pivovarniške kvasino so sušili in prodajali prehranski industriji, kar je energijsko potraten in zastarel način ravnanja. V tej diplomski nalogi smo želeli obstoječ sistem modelne čistilne naprave nadgraditi z ASBR sistemom, ki bi kot substrat za obdelavo uporabljal mešanico kvasine v odpadni vodi. Predviden rezultat je povečana proizvodnja bioplina. Postrojenje za anaerobno obdelavo kvasine v odpadni vodi v modelni pivovarni je prikazano na sliki (Slika 5).

Po mehanskem čiščenju gre voda v egalizacijski bazen. Nato se segreva s toplotnim menjalnikom regenerativnega predgretja. Odpadna voda teče naprej v kondicioner, kjer poteka mešanje, nevtralizacija in dodatno segrevanje. Primerno segreta na nastavljeno temperaturo (34 °C) teče v UASB reaktor, kjer se anaerobno obdelava. V ta kontinuirni sistem anaerobne obdelave smo vključili ASBR reaktor, kjer bi potekala nadaljna obdelava pivovarniške kvasine v predhodno anaerobno obdelani odpadni vodi. ASBR sistem je diskontinuirni, polnjenje bi potekalo za vsak posamezen cikel posebej, v šaržah. Zato bi sistemu dodali zbiralni usedalnik, v katerem bi zbirali anaerobno obdelano odpadno vodo, ki bi jo dozirali v ASBR reaktor skupaj s kvasino za vsak cikel posebej. Kvasina bi se zbirala v egalizacijskem rezervoarju. V ASBR reaktor bi v petih ciklih tedensko vnašali mešanico kvasine v odpadni vodi (tako kot v primeru naših pilotnih laboratorijskih preskusov). Med vikendom se mešanice ne bi doziralo v reaktor. Bioplin bi nastajal najprej v UASB obdelavi (samo iz odpadne vode) in kasneje v ASBR reaktorju (iz kvasine v odpadni vodi).



Slika 5: Predvideno postrojenje za predelavo odpadne vode in kvasine v modelni čistilni napravi

3 EKSPERIMENTALNI DEL

Eksperimentalni del diplomske naloge je bil sestavljen iz pilotnih laboratorijskih preskusov in računske ekstrapolacije rezultatov teh preskusov na modelno pivovarno. Laboratorijsko delo je zavzemalo izvedbo osmih pilotnih preskusov v ASBR reaktorju, odvzem reprezentativnih vzorcev in njihovo analizo. V preskusih smo v reaktor dodajali različna razmerja mešanice pivovarniške kvasine v anaerobno obdelani odpadni vodi. Zanimala nas je proizvodnja bioplina in dnevni potek pH. Z analiznimi metodami smo določevali Kemijsko potrebo po kisiku (KPK) in vsebnost suhe ter organske snovi za vzorce vtokov v reaktor in iztokov iz njega. Za vzorce iztokov smo določevali tudi vsebnost hlapnih maščobnih kislin. Iz meritev pretoka bioplina v naših pilotnih laboratorijskih preskusih in podatkov analiznih metod smo določili naslednje parametre: učinek razgradnje, organsko obremenitev reaktorja, dnevno proizvodnjo bioplina, bioplinsko produkcijo in specifično proizvodnjo bioplina. Ekstrapolacija dobljenih rezultatov iz pilotnih laboratorijskih preskusov je bila narejena za primer modelne pivovarne, ki ima obstoječo anaerobno čistilno napravo, kjer se iz pivovarniške odpadne vode že proizvaja bioplin. To čistilno napravo smo nadgradili z ASBR reaktorjem, ki bi ga uporabili za predelavo kvasine v bioplin. Pri ekstrapolaciji na modelno pivovarno smo poleg rezultatov pilotnih laboratorijskih preskusov uporabili tudi obstoječe podatke monitoringa modelne čistilne naprave.

3.1 Eksperimentalna postavitve za pilotne laboratorijske preskuse

Za naše preskuse smo uporabili stekleni anaerobni sekvenčni šaržni reaktor (ASBR) s 30 L delovnega volumna (*Slika 6*). Pred začetkom preskusov smo reaktor napolnili s 15 L granul aktivne anaerobne biomase in 15 L anaerobno obdelane odpadne pivovarniške vode iz modelne čistilne naprave.

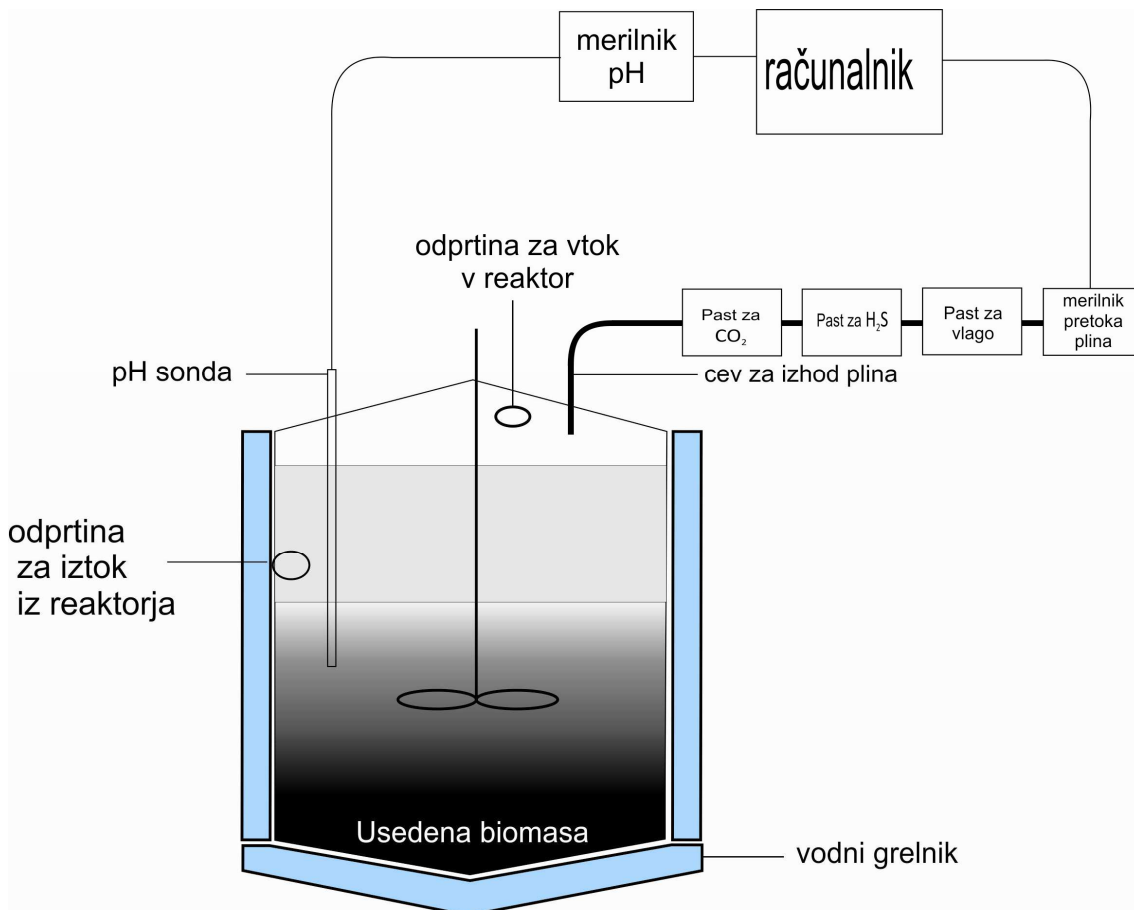
Tekom naših pilotnih laboratorijskih preskusov smo v reaktor dajali različna razmerja kvasine v odpadni vodi. Opravili smo osem preskusov, od njih je vsak trajal po pet ciklov (*Tabela 3*). Začeli smo s Preskusom 1, ko smo v reaktor dnevno dali substrat z 2 % kvasine v odpadni vodi. Sledili so Preskusi od 2–6, ko smo koncentracijo kvasine povečevali do 12 % kvasine v odpadni vodi. Zadnja dva preskusa smo razmerje substrata kvasine v odpadni vodi spreminjali. Prvi štirje cikli preskusa v ASBR reaktorju so se odvijali v štirih fazah:

- polnjenje z 10 L mešanice (izmenjevalni volumen), pribl. 5 min
- reakcija (do 22 ur)
- usedanje (2 uri)
- izpust 10 L vsebine reaktorja (enaka količina kot pri polnjenju), pribl. 5 min

Po polnjenju 5. cikla posameznega preskusa je bila faza reakcije podaljšana za 48 ur, ostali procesi so potekali enako dolgo. S tem smo preskuse prilagodili temu, da tudi proizvodnja odpadne kvasine v modelni pivovarni večinoma nastaja tekom delovnih dni. V teoretičnem delu omenjene faze mirovanja v primeru našega ASBR sistema nismo uporabili, ker ta ni bila potrebna.

Po končani reakcijski fazi cikla, smo mešanje ustavili približno dve uri pred izpustom izmenjevalnega volumna tekočine iz reaktorja, da se je njegova vsebina primerno usedla. Vseh pet ciklov enega preskusa smo med 9. in 10. uro zjutraj izpustili 10 L iz

reaktorja ter ga znova napolnili z 10 L mešanice kvasine v odpadni vodi (izmenjevalni volumen). Ta mešanica je navadno imela pH nižji od 7 (kolikor je priporočeno), zato smo jo po potrebi nevtralizirali z raztopino NaOH.



Slika 6: Skica uporabljenega ASBR reaktorja za preskuse

Mešalo reaktorja je bilo nastavljeno na pribl. 50 obratov/min. Vodni grelnik je vzdrževal konstantno temperaturo v reaktorju na 32 °C. Merilnik plina AGILENT ADM 2000 (Slika 6) in pH sonda sta bila priključena na računalnik, ki nam je za vsak dan sproti beležil količino proizvedenega plina ter pH vsebine v reaktorju.

Tabela 3: Obremenitve reaktorja s kvasino v obdobju osmih preskusov

	1. cikel	2. cikel	3. cikel	4. cikel	5. cikel		
Preskus 1	200g	200g	200g	200g	200g	/	/
Preskus 2	400g	400g	400g	400g	400g	/	/
Preskus 3	600g	600g	600g	600g	600g	/	/
Preskus 4	800g	800g	800g	800g	800g	/	/
Preskus 5	1000g	1000g	1000g	1000g	1000g	/	/
Preskus 6	1200g	1200g	1200g	1200g	1200g	/	/
Preskus 7	1000g	1100g	1100g	1100g	1700g	/	/
Preskus 8	900g	900g	1000g	1000g	2200g	/	/

Cev za iztok plina je bila speljana skozi raztopino AgNO_3 . Tako smo nastali bioplina očistili korozivnega žveplovodika (H_2S). 4. cikel Preskusov od 1–6 smo na izhod plina nastavili past za CO_2 (raztopina NaOH), da smo določili razmerje med CO_2 in metanom. V Preskusu 7 smo to storili v 2. ciklu, v Preskusu 8 pa v 3. ciklu. Vse cikle preskusov je bila cev za iztok bioplina speljana tudi preko pasti za vlago (silikagel).

Vzorčenje vtokov in iztokov reaktorja je potekalo po potrebi (za vsako različno obremenitev vsaj en vzorec). Vzorčili smo vtok in iztok določenega cikla. Pri Preskusih od 1–6 smo vzorčili 4. cikel preskusa. Za Preskus 7 smo vzeli vzorce 1., 2. in 5. cikel preskusa. Za Preskus 8 smo vzorčili 1., 3. in 5. cikel preskusa.

3.2 Analizne metode

3.2.1 Določevanje kemijske potrebe po kisiku (KPK)

Kemijska potreba po kisiku (KPK) je merilo za organsko onesnaženje v površinskih in odpadnih vodah. Določevanje KPK zagotovi hitro oceno celotne organske snovi v vzorcu. Ta postopek, čigar osnova je kemijska oksidacija, nam da rezultat v 3–4 urah namesto v 5 dneh kot metoda BPK (biokemijska potreba po kisiku)(Roš in Drolc, 2004).

Kemijsko potrebo po kisiku smo določevali po Standardnem delovnem navodilu za določevanje KPK (SIST EN ISO 6060). Med reakcijo se je del dikromata ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) reduciral v Cr^{3+} , preostanek pa smo določili titrimetrično z raztopino amonijevega železovega (II) sulfata (FAS).



Slika 7: Naprava za kuhanje vzorcev pri analizi KPK

Postopek določevanja KPK je bil naslednji: Vzorec smo najprej po potrebi razredčili (toliko, da je bil KPK vzorca med 300 in 600 mg/L). V pripravljene erlenmajerice smo dali najprej raztopino kalijevega dikromata. Nato smo dodali alikvot vzorca. V

erlenmajerico za standard smo dodali kalijev hidrogen ftalat. Dodali smo še destilirano vodo. Na koncu smo dodali še raztopino srebrov sulfat – žveplovo kislino. Takoj zatem smo pritrdili erlenmajerice z vzorci in kislino na vodni hladilnik. Nato smo vzorce kuhali in ohladili na sobno temperaturo (Slika 7). Z uporabo FAS smo nato vzorce titrirali do ekvivalentne točke (Slika 8).



Slika 8: Naprava, ki smo jo uporabili za titracijo vzorcev pri analizi KPK

Analizo KPK vedno sestavljajo slepi vzorec, standard in vzorci, katerih KPK določamo. Iz volumna porabe FAS smo najprej izračunali končno koncentracijo FAS, ker se ta s časom spreminja in je tako vedno potrebno sprotno določanje. Določili smo jo po enačbi (1).

$$C_{FAS} = \frac{10 \times 0,040 \times 6}{V} = \frac{2,4}{V} \quad (1)$$

C_{FAS} ...koncentracija FAS-a, [mol/L]

V volumen porabljenega FAS-a za t. i. titer, [mL]

Titracija standarda je merilo za veljavnost izvedene analize KPK. Dovoljena vrednost KPK standarda je med 480 in 520 mg/L. Iz porabe raztopine FAS za slepi vzorec in za posamezne vzorce se nato lahko izračuna kemijsko potrebo po kisiku. KPK, ki je podan v mg kisika na liter, smo izračunali po enačbi (2).

$$KPK = \frac{(8000 \times C_{FAS} \times (V_{sl} - V_{vz}))}{V_0} \quad (2)$$

KPK...koncentracija KPK vzorca, [mg/L]

V_0 ...volumen nerazredčenega vzorca, [mL]

V_{sl} ...poraba amonijevega železovega (II) sulfata za titracijo slepega vzorca, [mL]

V_{vz} poraba amonijevega železovega (II) sulfata za vzorec, [mL]

3.2.2 Določevanje deleža suhe in organske snovi

Delež suhe (organske in mineralne skupaj) in organske snovi v vzorcih smo določevali s standardnim procesom ocene mase sušine in žarine (APHA, 2005). Sušenje vzorcev je potekalo po naslednjem postopku: Najprej smo v mikrovalovki segreti izparilnico in jo po 10 min dali v eksikator, da se je ohladila. Nato smo jo stehali in dobili maso čiste ter suhe izparilnice (m_1). Potem smo dali v izparilnico tekoči vzorec in zatehtali njegovo maso v kg (m_{vzorca}) oz. mu določili volumen v L (V_{vzorca}).

Posamezni vzorec smo izparili do suhega in ga nato dali v sušilnik na 105 °C do konstantne teže. V eksikatorju smo vzorec ohladili in ga nato stehali (m_2).

Po enačbi (3) smo računali količino suhe snovi v vzorcu.

$$X = \frac{m_2 - m_1}{m_{\text{vzorca}}}; \text{ ali } X = \frac{m_2 - m_1}{V_{\text{vzorca}}} \quad (3)$$

X.....količina suhe snovi v vzorcu, [g/kg] ali [g/L]

m_1masa čiste in suhe izparilnice, [g]

m_2masa izparilnice z vzorcem po sušenju, [g]

V_{vzorca}volumen tekočega vzorca v izparilnici, [L]

m_{vzorca}masa tekočega vzorca v izparilnici, [kg]

Potem smo dali posušen vzorec še v žarilno peč na 600 °C do dosega konstantne teže (sežiga organskih snovi). Preostalo snov (pepel) v izparilnici smo stehali po predhodni ohladitvi v eksikatorju (m_3). Od mase izparilnice z vzorcem po sušenju (m_2) smo odšteli maso izparilnice z mineralno snovjo (m_3) in tako dobili maso organske snovi. Po deljenju z maso tekočega vzorca (m_{vzorca}) oz. njegovim volumnom (V_{vzorca}), smo dobili količino organske snovi v vzorcu (X_0). Izračun prikazuje enačba (4).

$$X_0 = \frac{m_2 - m_3}{m_{\text{vzorca}}}; \text{ ali } X_0 = \frac{m_2 - m_3}{V_{\text{vzorca}}}; \quad (4)$$

X_0 ...količina organske snovi v vzorcu, [g/kg] ali [g/L]

m_3 ...masa izparilnice z mineralno snovjo, [g]

DOLOČEVANJE PRIRASTA BIOMASE

Na začetku laboratorijskih pilotnih preskusov smo imeli v reaktorju 15 L biomase in 15 L anaerobno obdelane odpadne vode iz modelne čistilne naprave. Vzorec biomase smo vzeli iz reaktorja po Preskusu 4. Iz volumna končne biomase (po Preskusu 4), volumna začetne biomase in z rezultati določevanja suhe snovi vzorcev obeh biomas, smo izračunali prirast biomase glede na vneseni KPK v reaktor. Vnos KPK tekom enega preskusa je vrednost KPK enega cikla (KPK_C), ki smo jo vnesli v reaktor, pomnožene z volumnom izmenjave reaktorja (10 L), in številom ciklov (pet za vse preskuse):

$$KPK = KPK_C * V_I * t \quad (5)$$

KPK...količina KPK vtoka za en preskus, [g]
 KPK_C...koncentracija KPK vtoka za en cikel, [g/L]
 V_I.....volumen izmenjave reaktorja, [L]
 t.....število ciklov preskusa

Tako smo dobili količino KPK za posamezen preskus. Ko smo sešteli količine KPK za preskuse od 1–4 smo dobili skupno količino ΣKPK. Iz količine suhe snovi (X) izračunane po enačbi (3) smo izračunali še maso suhe snovi začetne in končne biomase (m_x) po enačbi (6):

$$m_x = X \times V_{biomase} \quad (6)$$

m_x.....masa suhe snovi začetne oz. končne biomase, [g]
 X.....količina suhe snovi izračunana po enačbi (3), [g/L]
 V_{biomase}...volumen začetne (15 L) oz. končne biomase (19,5 L), [L]

Iz obeh izračunanih mas suhe snovi (m_{x(končna)} in m_{x(začetna)}) po enačbi (6) smo izračunali še prirast suhe snovi (Prirast SS) po naslednji enačbi (7):

$$Prirast\ SS = m_{x(končna)} - m_{x(začetna)} \quad (7)$$

Prirast SS...prirast suhe snovi glede na suho snov prisotno v začetni in končni biomasi, [g]
 m_{x(končna)}...masa suhe snovi v biomasi, ki je bila v reaktorju pred začetkom pilotnih preskusov, [g]
 m_{x(začetna)}...masa suhe snovi v biomasi, ki smo jo iztočili iz reaktorja po Preskusu 4, [g]

Končno smo izračunali prirast biomase na dodan KPK v reaktor (ΣKPK) po enačbi (8):

$$Prirast\ biomase = \frac{Prirast_{SS}}{\Sigma KPK} \quad (8)$$

ΣKPK...količina KPK za preskuse 1–4 skupaj, [g]

Prirast biomase v reaktorju na skupni porabljen KPK (KPK_P) smo računali po podobnem postopku kot Prirast_{SS}, le da smo pri KPK obremenitvah upoštevali namesto vrednosti KPK pri vnosu v reaktor vrednosti razlike med KPK vtoka in iztoka iz reaktorja (oz. KPK, ki se porabi v enem ciklu). Izračun porabljenega KPK v enem ciklu (KPK_{PC}) prikazuje enačba (9).

$$KPK_{PC} = KPK_{VTOKA} - KPK_{IZTOKA} \quad (9)$$

KPK_{PC}...koncentracija porabljenega KPK v enem ciklu preskusa, [g/L]
 KPK_{VTOKA}...koncentracija KPK vzorca vtoka za en cikel, [g/L]
 KPK_{IZTOKA}...koncentracija KPK vzorca iztoka za en cikel, [g/L]

Izračun porabljenega KPK za en preskus (KPK_P) prikazuje enačba (10).

$$KPK_P = KPK_{PC} * V_I * t \quad (10)$$

KPK_P... količina porabljenega KPK za en preskus, [g]

V_I.....volumen izmenjave reaktorja, [L]

t.....število ciklov preskusa

Sešteli smo vrednosti KPK_P za vse 4 preskuse in tako dobili ΣKPK_P. Prirast biomase glede na porabljen ΣKPK_P smo računali iz prirasta suhe snovi izračunanega po enačbi (7) in ΣKPK_P. Izračun prikazuje enačba (8), kjer namesto ΣKPK uporabimo ΣKPK_P (količina porabljenega KPK za preskuse od 1–4 skupaj).

3.2.3 Določevanje vsebnosti hlapnih maščobnih kislin

Prisotnost hlapnih maščobnih kislin (VFA – volatile fatty acids) v reaktorju tekom preskusov nam poda informacije o procesih v reaktorju.

Hlapne maščobne kisline so snovi, ki zmanjšujejo pH in pufersko kapaciteto ter zvišujejo mobilnost težkih kovin in radionuklidov. Prisotnost teh kislin v vzorcih je indikator aktivnosti acidogenih bakterij. Pogosto predstavljajo glavni vir smradu, ki se producira v odpadnih vodah (skupaj z amini in žvepolovimi spojinami)(Sieldlecka in sod., 2008). Vsako povečanje koncentracije teh kislin kaže na neravnovesje v sistemu in slabše delovanje metanogene faze anaerobnega procesa.

Za določevanje hlapnih maščobnih kislin smo uporabili metodo povzeto po Holdeman in sod. (1977). Za analizo smo uporabili določevanje VFA s plinsko kromatografijo (GC) po predhodni ekstrakciji z etrom.

Za analizo smo uporabili več epruvet in vanje dali 1 žličko natrijevega klorida (NaCl). Nato smo dodali 3 g vzorca in takoj zatem še pribl. 3 g interne standardne raztopine (krotonske kisline). Tako pripravljene mešanice smo nakisali s 50 % žvepleno kislino (H₂SO₄). Sledilo je dodajanje etra, ki smo ga uporabili kot topilo. Najprej smo dodali od 1–1,5 ml etra v epruveto, jo zaprli in temeljito premešali. Nato smo dali vse epruvete z mešanicami v centrifugo za 4 minute na 3000 obratov.

Po končanem centrifugiranju je bila v epruvetah vidna fazna meja, ki ločuje vodno fazo od preostalega. Nato smo epruvete vsadili v suhi led in počakali, da je vodna faza zmrznila. Potem smo iz njih prelili tekoči (ekstrahirani) del v pripravljene plastične epruvete. Zamrznjeni del smo pustili, da se je odtajal. Vanj smo nato ponovno dodali eter (0,5 ml) in ekstrahirali s centrifugo (4 minute, 3000 obratov). Za tem je bila v epruvetah znova vidna fazna meja. Ponovno smo vsadili epruvete v suhi led, da je vodna faza zmrznila. Potem smo vzeli iste plastične epruvete kot prej in vanje iz epruvet dolili drugič ekstrahiran vzorec. Plastične epruvete smo nato zaprli s parafilmom, da smo preprečili morebitno izhlapevanje vzorca. Vzorce smo kasneje analizirali s plinskim kromatografom GC Carlo Ebra 8130 s FID tipom detektorja. Kot mobilno fazo smo uporabljali vodik (H₂), kot stacionarno fazo pa kolono HP FFAP 50 m × 0,32 mm × 0,5 μm. Temperatura detektorja in injektorja sta bili 250 °C. Rezultati so bili podani s kromatografskimi vrhovi. S pomočjo dobljene površine pod kromatografskim vrhom, maso vzorca in maso inertnega standarda smo nato izračunali koncentracijo hlapnih maščobnih kislin v posameznem vzorcu.

3.3 Parametri za vrednotenje pilotnih laboratorijskih preskusov

Meritve bioplina in pH vrednosti so nam skupaj z rezultati analiznih metod dale vse potrebne podatke za izračun parametrov, s katerimi smo vrednotili naše preskuse. V tem poglavju so opisani postopki računanja parametrov potrebnih za vrednotenje naših pilotnih laboratorijskih preskusov. Računali smo za vsak preskus posebej. Parametre smo uporabili pri ekstrapolaciji pilotnih laboratorijskih preskusov na modelno pivovarno.

3.3.1 Učinek razgradnje

Učinek razgradnje v reaktorju (UR) smo računali glede na rezultate analize KPK vrednosti vzorcev vtoka in iztoka. Računali smo za usedene in premešane vzorce iztoka posebej po enačbi (11).

$$UR = \frac{KPK_{vtoka} - KPK_{iztoka}}{KPK_{vtoka}} \times 100 \quad (11)$$

UR.....učinek razgradnje, [%]

KPK_{vtoka}...koncentracija KPK vzorca vtoka v reaktor, [mg/L]

KPK_{iztoka}...koncentracija KPK iztoka iz reaktorja, [mg/L]

3.3.2 Organska obremenitev reaktorja

Organsko obremenitev reaktorja oz. količino dnevno vstavljenega KPK na volumen reaktorja (0,03 m³) smo računali po enačbi (12). Pri tem smo uporabili podatke dobljene pri analizi KPK za vzorce vtokov v ASBR reaktor.

$$OOR = \frac{KPK_{vtoka}}{V_{reaktorja}} \quad (12)$$

OOR...organska obremenitev reaktorja, [kg/m³d]

V_{reaktorja}...volumen modelnega ASBR reaktorja, [m³]

KPK_{vtoka}...količina KPK vtoka v reaktor, [kg/d]

3.3.3 Dnevna proizvodnja bioplina

Dnevno proizvodnjo bioplina (BP) v litrih na dan smo računali iz povprečij pretoka plina enega cikla v ml/min naših pilotnih laboratorijskih preskusov po enačbi (13).

$$BP = \frac{\Phi_{bioplina} \times 24 \times 60}{1000} \quad (13)$$

BP.....pretok bioplina, [L/d]

Φ_{bioplina}...povprečni pretok bioplina, [ml/min]

3.3.4 Bioplinska produkcija

Bioplinsko produkcijo (BPR) ali specifično hitrost proizvodnje bioplina smo računali iz vrednosti BP dobljenih po enačbi (13) deljenih z volumnom reaktorja uporabljenega za naš pilotni laboratorijski preskus. Izračun bioplinske produkcije je potekal po enačbi (14).

$$BPR = \frac{BP}{V_{reaktorja}} \quad (14)$$

BPR...bioplinska produkcija, [m³/ m³d]

BP.....pretok bioplina, [L/d]

V_{reaktorja}....volumen modelnega ASBR reaktorja, [L]

3.3.5 Specifična proizvodnja bioplina

Specifično proizvodnjo bioplina (SPB) ali izplen bioplina naših preskusov v ASBR reaktorju smo računali iz pretoka bioplina (BP) na kg KPK vstavljene mase tekočega substrata v reaktor na dan po enačbi (15).

$$SPB = \frac{BP}{KPK} \quad (15)$$

SPB...specifična proizvodnja bioplina, [m³/kgd KPK]

BP...pretok bioplina, [m³/d]

KPK...količina KPK vtoka v reaktor, enačba (5)

3.4 Vrednotenje učinka proizvedenega bioplina za uporabo v modelni pivovarni

3.4.1 Postavitev naprav in snovanje scenarijev

Podatke dobljene iz osmih pilotnih laboratorijskih preskusov smo v nadaljevanju ekstrapolirali glede na dnevne podatke enega leta o proizvodnji odpadne vode in odpadne kvasine v modelni pivovarni. Obstoječ UASB anaerobni sistem za obdelavo odpadne vode, kjer je bioplina že nastajal kot stranski produkt, smo nadgradili z ASBR sistemom, ki bi kot substrat za pridelavo bioplina uporabljal kvasino v odpadni vodi.

Na voljo smo imeli podatke o proizvodnji bioplina v modelni pivovarni zgolj iz odpadne vode (voda). Želeli smo ugotoviti, koliko bioplina lahko proizvedemo s pomočjo ASBR sistema iz substrata odpadne anaerobno obdelane pivovarniške vode in pivovarniške kvasine (kvasina v vodi). Glede na proizvodnjo kvasine smo želeli ugotoviti, kako velik egalizacijski rezervoar za kvasino bi potrebovali, da bi zadostil proizvodnji odpadne kvasine v pivovarni oz. kako velik reaktor bi morali imeti pri eksperimentalno ugotovljenih primernih pogojih za predelavo kvasine. Zanimal nas je tudi % povečanja proizvodnje bioplina oz. metana v modelni pivovarni, če bi za substrat uporabili kvasino v vodi. Poleg tega smo za substrat kvasine v vodi ugotovili % zamenjave zemeljskega plina z bioplinom za uporabo v pivovarni. Pri izračunih smo si pomagali s podatki iz

laboratorijskih pilotnih preskusov. Uporabili smo tudi podatke iz monitornega modelne čistilne naprave v pivovarni (podatki monitoringa).

Sestavili smo tri različne scenarije po katerih smo računali:

- Pri prvem scenariju smo predvideli konstanten volumen reaktorja 300 m^3 in ugotavljali maksimalen volumen egalizacijskega rezervoarja za pivovarniško kvasino. Pri tem smo uporabili podatke dobljene iz Preskusov od 1–7. Podatke iz preskusov smo uporabili upoštevajoč proizvodnjo kvasine v pivovarni. V poletnih mesecih, ko je proizvodnja kvasine največja, smo večinoma uporabili rezultate iz Preskusov 5, 6 in 7. V zimskih mesecih, ko se proizvodnja pivovarniške kvasine zmanjša, smo uporabili rezultate iz Preskusov 3, 4 in 5.
- Pri drugem scenariju smo vzeli konstanten volumen reaktorja 300 m^3 in ugotavljali maksimalen volumen egalizacijskega rezervoarja za pivovarniško kvasino. Odločili smo se, da uporabimo le rezultate iz Preskusov od 3–5, kjer še ni prihajalo do poslabšane anaerobne presnove v reaktorju. Podatke iz preskusov smo uporabili upoštevajoč proizvodnjo kvasine v pivovarni. V poletnih mesecih, ko je proizvodnja kvasine največja, smo večinoma uporabili rezultate iz Preskusov 4 in 5. V zimskih mesecih, ko se proizvodnja pivovarniške kvasine zmanjša, smo večinoma uporabili rezultate iz Preskusov 3 in 4.
- Pri tretjem scenariju nas je zaradi izračunanega relativno velikega volumna rezervoarja pivovarniške kvasine pri prvih dveh scenarijih in hkrati majhne kapacitete reaktorja, zanimala še potrebna velikost reaktorja, ki ni bila konstantna kot pri prvih dveh scenarijih. Spreminjali smo velikost reaktorja oz. volumen izmenjave, ki predstavlja $1/3$ reaktorja in predvideli egalizacijski rezervoar za kvasino s konstantnim volumnom 50 m^3 . Pri tem smo uporabili rezultate iz Preskusov od 1–5. V poletnih mesecih, ko je proizvodnja kvasine največja, smo večinoma uporabili rezultate iz Preskusov 4 in 5. V zimskih mesecih, ko se proizvodnja pivovarniške kvasine zmanjša, smo večinoma uporabili rezultate iz Preskusov 3 in 4.

3.4.2 Potek izračunov po prvih dveh scenarijih

Pri prvih dveh scenarijih smo za izračune uporabili enake enačbe. Pri računanju po tretjem scenariju so se nekateri izračuni razlikovali, razlike bodo za lažje razumevanje opisane v ločenem podpoglavju.

VOLUMEN EGALIZACIJSKEGA REZERVOARJA

Na razpolago smo imeli dnevne podatke o proizvodnji kvasine (podatki monitoringa). Najprej je bilo potrebno izračunati volumen egalizacijskega rezervoarja iz katerega teče kvasina v ASBR reaktor. Glede na rezultate pilotnih preskusov smo določili dnevni odtok iz egalizacijskega rezervoarja, v katerega je kvasina tekla iz sistema proizvodnje piva. Iz razlike porazdeljenega dnevnega vtoka kvasine v egalizacijski rezervoar in porazdeljenega dnevnega iztoka iz njega smo računali potreben volumen egalizacijskega rezervoarja (V_{EB}).

$$V_{EB} = \sum_1^n V_{VTOKA} - \sum_1^n V_{IZTOKA} \quad (16)$$

$n = 1$ do 365

V_{EB}volumen egalizacijskega rezervoarja, [L]

V_{VTOKA} ...dnevni volumen vtoka v egalizacijski rezervoarja, [L]

V_{IZTOKA} ...dnevni volumen iztoka iz egalizacijskega rezervoarja, [L]

DNEVNI KPK SUBSTRATA KVASINE IN VODE, KI TEČE V REAKTOR

Dnevni KPK mešanice kvasine v vodi (KPK_M), ki bi tekla v ASBR reaktor modelne čistilne naprave, smo določili glede na podatke monitoringa o koncentraciji KPK vode (KPK_V) in KPK (250 g/L – rezultat analiz). Volumen izmenjave je bil v prvih dveh scenarijih fiksno 100 m³.

$$KPK_M = \frac{(V_I - \frac{\Phi_{OK}}{1000}) \times KPK_V + \Phi_{OK} \times KPK_K}{V_I} \quad (17)$$

KPK_M ...koncentracija KPK kvasine v vodi, [mg/L]

KPK_V ...koncentracija KPK vode, [mg/L]

KPK_K ...koncentracija KPK kvasine, 250 g/L, [g/L]

V_I volumen izmenjave reaktorja, [m³]

Φ_{OK}dnevni iztok kvasine iz egalizacijskega rezervoarja, [L/d]

VOLUMEN PROIZVEDENEGA BIOPLINA V REAKTORJU

Za specifično proizvodnjo bioplina (SPB) iz kvasine v vodi v ASBR reaktorju modelne pivovarne smo uporabili rezultate pilotnih preskusov. Enaka obremenitev reaktorja s kvasino pomeni enako SPB. Med vikendom je SPB iz kvasine v vodi enak 0, ker nimamo dotoka kvasine v reaktor.

Volumen proizvedenega bioplina v ASBR reaktorju modelne pivovarne iz kvasine v vodi ($V_{VODA\ IN\ KVAS}$) smo računali po enačbi (18). Izračun velja za delovne dni, med vikendom ni proizvodnje bioplina iz kvasine v vodi, ker tudi dotoka kvasine v reaktor ni.

$$V_{VODA\ IN\ KVAS} = KPK_M \times \frac{SPB}{1000} \times V_I \quad (18)$$

$V_{VODA\ IN\ KVAS}$...volumen bioplina iz kvasine v vodi, [m³]

KPK_Mkoncentracija KPK kvasine v vodi (izračunana po enačbi (17)), [mg/L]

SPB.....specifična proizvodnja bioplina iz kvasine v vodi, določena z rezultati pilotnih laboratorijskih preskusov, [m³/kg]

V_I volumen izmenjave reaktorja, [m³]

Na razpolago smo imeli podatke monitoringa o dnevni proizvodnji bioplina samo iz vode v modelni pivovarni. Sešteli smo po enačbi (18) izračunane volumne bioplina proizvedenega iz kvasine v vodi ($V_{VODA\ IN\ KVAS}$) in podatke monitoringa za bioplin samo iz vode (V_{VODE}). Dobili smo skupni volumen proizvedenega bioplina (V_S) v modelni pivovarni za posamezni mesec kot tudi na letni ravni. Podobno smo izračunali volumen bioplina samo iz vode, v tem primeru smo uporabili le podatke monitoringa.

$$V_{S\ mesec} = \sum V_{VODA\ IN\ KVAS} + \sum V_{VODA} \quad (19)$$

$V_{S\ mesec}$skupen volumen bioplina, [m³]

$V_{VODA\ IN\ KVAS}$volumen bioplina iz kvasine v vodi, [m³]

V_{VODA} ...volumen bioplina iz vode (podatki monitoringa), [m³]

POVEČANJE PROIZVEDENEGA BIOPLINA OB UPORABI KVASINE V VODI

Iz dnevnih volumnov proizvedenega bioplina smo izračunali skupne mesečne vrednosti proizvodnje bioplina iz kvasine v vodi kot tudi zgolj iz vode. Enačba (20) prikazuje izračun mesečnega povečanja proizvodnje bioplina na račun uporabe kvasine v vodi.

$$\% \text{ povečanja bioplina} = \frac{V_{\text{Smesec}} - V_{\text{VODAmesec}}}{V_{\text{VODAmesec}}} \times 100 \quad (20)$$

V_{Smesec} ...mesečni volumen proizvedenega bioplina izračunan po enačbi (19)

$V_{\text{VODAmesec}}$... mesečni volumen proizvedenega bioplina iz vode izračunan po enačbi (19) iz podatkov monitoringa

VOLUMEN PROIZVEDENEGA METANA V REAKTORJU

Skupni volumen proizvedenega metana iz kvasine v vodi (V_{MVK}) smo računali iz izračunanega volumna bioplina (V_{S}) po enačbi (21), tako da smo ga pomnožili z deležem vsebnosti metana v bioplinu glede na rezultate pilotnega laboratorijskega preskusa. Med vikendi smo vrednost volumna bioplina V_{S} pomnožili z deležem vsebnosti metana v bioplinu samo iz vode (0,765, podatek monitoringa).

$$V_{\text{MVK}} = V_{\text{VODA IN KVAS}} \times X_{\text{M}} \quad (21)$$

V_{MVK}volumen proizvedenega metana iz kvasine v vodi, [m³]

$V_{\text{VODA IN KVAS}}$...volumen bioplina iz kvasine v vodi, [m³]

X_{M}delež metana v bioplinu, določen z rezultati pilotnih preskusov

Dnevne volumne metana proizvedenega samo iz vode (V_{MV}) smo računali iz podanih vrednosti bioplina (podatki monitoringa). Pomnožili smo jih z deležem vsebnosti metana (0,765, podatek monitoringa).

$$V_{\text{MV}} = V_{\text{VODA}} \times 0,765 \quad (22)$$

POVEČANJE PROIZVEDENEGA METANA OB UPORABI VODE S KVASINO

Povečanje proizvodnje metana smo izračunali podobno kot povečanje bioplina, uporabili smo le V_{MV} in V_{MVK} . Enačba (23) prikazuje izračun povečanja mesečnih vrednosti metana na račun uporabe kvasine v vodi.

$$\% \text{ povečanja metana} = \frac{V_{\text{MVKmesec}} - V_{\text{MVmesec}}}{V_{\text{MVmesec}}} \times 100 \quad (23)$$

V_{MVKmesec} ...volumen mesečne proizvodnje metana iz kvasine v vodi, [m³]

V_{MVmesec} ...volumen mesečne proizvodnje metana iz vode, [m³]

VOLUMEN METANA ZA LASTNO PORABO

Nadalje nas je zanimal volumen metana, ki je potreben za lastno porabo. Lastna poraba je tisti del potrebe po energiji, ki pokriva gretje substrata, ki teče v reaktor. Potreba po dodatnem gretju z izkoriščanjem metana se zmanjša zaradi uporabe regenerativnega toplotnega menjalnika, ki surovo odpadno pivovarniško vodo predgreva s toploto vode, ki teče iz UASB in ASBR reaktorja (Slika 5).

Imeli smo dnevne podatke o temperaturi surove odpadne pivovarniške vode (T_{SUROVE} , podatki monitoringa). Po enačbi (24) smo računali temperaturo odpadne pivovarniške vode po segrevanju z regenerativnim toplotnim menjalnikom (T). Temperatura te vode je odvisna od učinkovitosti oz. učinka regeneracije toplotnega menjalnika (U_M) in razlike temperature med tisto, ki jo želimo v UASB reaktorju ($T_{UASB} = 34 \text{ }^\circ\text{C}$) ter tisto, ki jo ima surova odpadna pivovarniška voda.

$$T = T_{SUROVE} + (T_{UASB} - T_{SUROVE}) \times \frac{U_M}{100} \quad (24)$$

Ttemperatura odpadne pivovarniške vode po segrevanju s toplotnim menjalnikom, [$^\circ\text{C}$]

T_{SUROVE} ...temperatura surove odpadne pivovarniške vode, [$^\circ\text{C}$]

T_{UASB} ...temperatura substrata v UASB reaktorju, [$^\circ\text{C}$]

U_Mučinek regeneracije toplotnega menjalnika, [%]

Volumen metana za lastno porabo (enačba (26)) smo izračunali iz toplotne moči (ΔE) potrebne za segrevanje vode do temperature, ki jo želimo imeti v UASB reaktorju ($34 \text{ }^\circ\text{C}$).

$$\Delta E = c \times m_{OV} \times \Delta T \quad (25)$$

ΔEtoplotna moč za segrevanje vode, [kW]

cspecifična toplota, [J/kgK]

m_{OV}masni pretok odpadne vode, [kg/d]

ΔTrazlika med T_{UASB} in T (enačba (24)), [K]

Volumski tok metana za lastno porabo (V_{ML}) je količina metana, ki se ga porabi za segrevanje substratov do T_{UASB} . Izračunali smo ga po enačbi (26):

$$V_{ML} = \frac{\Delta E \times 86400}{H_M} \quad (26)$$

V_{ML}količina metana za lastno porabo, [m^3/d]

H_Mkurilna vrednost metana, [kJ/m^3]

VOLUMEN OSTANKA METANA ZA UPORABO V PROIZVODNEM DELU PIVOVARNE

Ostanek metana (V_{OM}) za uporabo kot vir energije v proizvodnem delu pivovarne smo

nato računali iz razlike proizvedenega metana iz kvasine v vodi (V_{MVK}) izračunanega po enačbi (21) in metana porabljenega za lastno porabo (V_{ML}) izračunanega po enačbi (26).

$$V_{OM} = V_{MVKd} - V_{ML} \quad (27)$$

V_{OM}ostanek metana za uporabo kot vir energije v proizvodnji pivovarne, [m^3/d]

V_{MVKd}volumen proizvedenega metana iz kvasine v vodi v enem dnevu, [m^3/d]

Določili smo tudi ostanke metana po mesecih ($V_{\Sigma OM}$).

VOLUMEN ZEMELJSKEGA PLINA, KI SE GA PORABI ZA SUŠENJE KVASINE

V modelni pivovarni so do sedaj uporabljali zemeljski plin za sušenje kvasine. Sušenje kvasine v pivovarni v našem primeru ni več potrebno, saj iz kvasine pridelujemo bioplin. Če želimo dobiti dejanski procent bioplina, ki bo zamenjal zemeljski plin moramo ugotoviti količino zemeljskega plina, ki se je porabil v pivovarni za sušenje kvasine, in jo odšteti od skupne porabe zemeljskega plina, ki jo upoštevamo kasneje v zamenjavi zemeljskega plina z metanom iz bioplina.

Na voljo smo imeli mesečne podatke o porabi zemeljskega plina v pivovarni (V_Z , podatki monitoringa). Energijo potrebno za sušenje kvasine sestavlja energija, ki je potrebna za segrevanje kvasine (E_S) in energija potrebna za izparevanje vode (E_I). Podani so nam bili mesečni podatki monitoringa o proizvodnji kvasine v pivovarni (m_K). Po enačbi (28) smo računali energijo potrebno za segrevanje kvasine (E_S).

$$E_S = m_K \times c \times \Delta T \quad (28)$$

E_S ... energija potrebna za segrevanje kvasine, [kJ]

m_K ...masa kvasine, dnevna oz. mesečna, podatki monitoringa, [kg]

ΔT ...sprememba temperature pri segrevanju kvasine, (90 K), [K]

cspecifična toplota, [kJ/kgK]

Zanimala nas je še energija potrebna za izparevanje vode. Maso suhe snovi v kvasini (m_{SS}) smo računali po enačbi (29) iz rezultatov analiz o koncentraciji kvasine (x_K).

$$m_{SS} = x_K \times V_K \quad (29)$$

m_{SS} ...masa suhe snovi v kvasini, [kg]

x_Kkoncentracija kvasine (podatki analiz), [kg/L]

V_Kvolumen kvasine, [L]

Maso vode smo računali po enačbi (30).

$$m_V = m_K - m_{SS} \quad (30)$$

m_V ...masa vode v kvasini, [kg]

Energijo potrebno za izparevanje vode (E_I) smo računali po enačbi (31).

$$E_I = m_V \times q_V \quad (31)$$

E_I ...energija potrebna za izparevanje vode, [kJ]

q_V ...izparilna toplota vode, [kJ/kg]

Nato smo po enačbi (32) dobili skupno energijo potrebno za sušenje pivovarniške kvasine (ΣE).

$$\Sigma E = E_S + E_I \quad (32)$$

ΣE ...energija potrebna za sušenje kvasine, [kJ]

Iz ΣE smo izračunali količino zemeljskega plina potrebnega za sušenje kvasine (V_{ZSK}) po enačbi (33).

$$V_{ZSK} = \frac{\Sigma E}{H_Z} \quad (33)$$

V_{ZSK} ...volumen zemeljskega plina potrebnega za sušenje kvasine, [m³]

H_Z ...kurilna vrednost zemeljskega plina, [kJ/m³]

ZAMENJAVA ZEMELJSKEGA PLINA Z BIOPLINOM

Nadalje smo računali mesečni procent zamenjave zemeljskega plina z bioplinom v pivovarni po enačbi (34). Volumen ostankov metana (V_{OM}) smo izračunali po enačbi (27). V imenovalcu smo od volumna porabljenega zemeljskega plina v pivovarni (V_Z , podatki monitoringa) odšteli volumen plina, ki ga ne potrebujemo več, ker kvasine ni potrebno sušiti (V_{ZSK} , izračunan po enačbi (33)).

$$\% \text{ zamenjave} = \frac{\Sigma V_{OM}}{V_Z - V_{ZSK}} * 100 \quad (34)$$

V_Z ...celotni mesečni volumen porabljenega zemeljskega plina v pivovarni, [m³]

V_{ZSK} ...mesečni volumen zemeljskega plina potrebnega za sušenje kvasine, [m³]

Običajni učinek regeneracije menjalnika (U_M) za predgretje surove odpadne vode je 40–50 % (U_M modelne pivovarne je 43 %). S spreminjanjem učinkovitosti regeneracije toplotnega menjalnika od 0–90 % se spreminja tudi procent zamenjave zemeljskega plina z metanom iz bioplina po mesecih. V rezultatih smo prikazali tudi to odvisnost.

3.4.3 Potek izračunov po tretjem scenariju

Pri tretjem scenariju je bil volumen egalizacijskega rezervoarja za kvasino maksimalno 50000 L. Volumen izmenjave, in s tem pogojen volumen reaktorja zato ni bil fiksni kot pri prvih dveh scenarijih. Pri tretjem scenariju smo zato morali dodatno računati še volumen izmenjave (V_I) po enačbi (35), ki predstavlja 1/3 volumna potrebnega volumna reaktorja. Tega smo izračunali za vsak teden posebej. Tako smo po potrebi spreminjali iztok kvasine iz egalizacijskega rezervoarja (Φ_{OK}). Iztok kvasine je bil tolikšen, da smo pri računanju volumna izmenjave reaktorja dobili enake vrednosti za posamezen teden. Pri tem smo upoštevali, da je delež kvasine v vodi (delež kvasine v mešanici substrata) prve štiri cikle posameznega tedna 0,08 in 0,1 za zadnji cikel.

$$V_I = \frac{\Phi_{OK}}{O} \quad (35)$$

V_Ivolumen izmenjave reaktorja, [m³/dan]

Odelež kvasine v vodi

Φ_{OK} ...iztok kvasine iz egalizacijskega rezervoarja, [m³/dan]

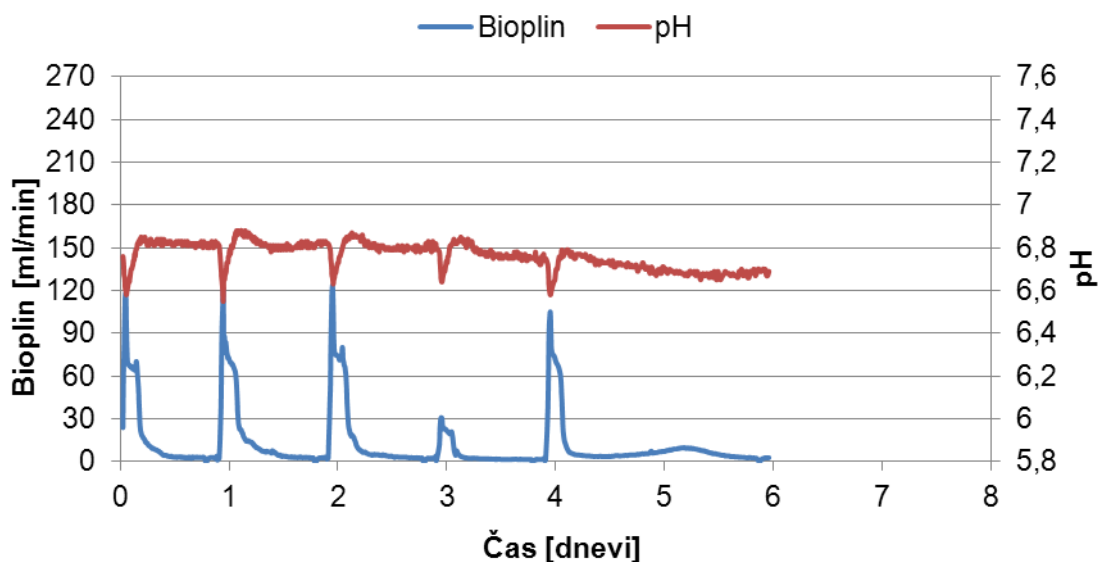
4 REZULTATI IN RAZPRAVA

V tem poglavju so najprej predstavljeni rezultati meritev pH in pretoka bioplina osmih laboratorijskih pilotnih preskusov. Sledijo jim rezultati analiznih metod (prirast biomase v reaktorju, ki smo ga uporabili za naše preskuse in vsebnost hlapnih maščobnih kislin med preskusi). Nadalje so predstavljeni rezultati določevanja pomembnih parametrov za vrednotenje naših pilotnih laboratorijskih preskusov (učinek razgradnje, organska obremenitev reaktorja, dnevna proizvodnja bioplina, bioplinska produkcija, specifična proizvodnja bioplina). Na koncu sledijo rezultati ekstrapolacije podatkov pilotnih laboratorijskih preskusov na primer modelne pivovarne. Zanimal nas je predvsem učinek proizvedenega bioplina za uporabo v pivovarni. Grafi prikazujejo povečanje bioplina oz. metana na račun uporabe kvasine v anaerobno obdelani odpadni vodi kot nadgradnje sistema, ki je bioplin proizvajal samo iz surove odpadne vode. V grafični obliki so predstavljeni tudi rezultati ugotavljanja možnosti zamenjave zemeljskega plina z bioplinom za uporabo v modelni pivovarni ob upoštevanju različnih učinkovitosti toplotnega menjalnika regenerativnega predgretja.

4.1 Pilotni laboratorijski preskusi

4.1.1 pH in bioplin

Slike od 9–16 nam prikažejo proizvodnjo bioplina in pH vrednosti tekom Preskusov 1–8.

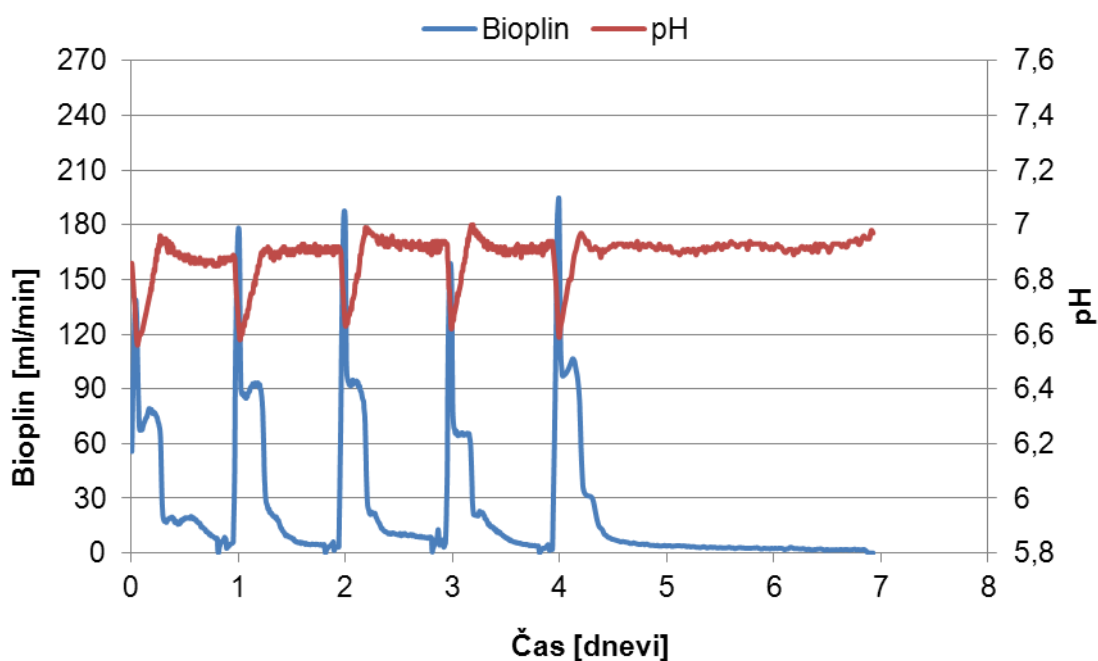


Slika 9: Primerjava vrednosti pH in bioplina v Preskusu 1

V Preskusu 1 smo za vsak cikel dali v reaktor 2 % kvasine v odpadni vodi. Maksimalni pretok plina je bil izmerjen v 3. ciklu preskusa (0,12 L/min). Tudi pH je v tem ciklu dosegel višjo vrednost kot ostale dni. Povprečni dnevni pretok bioplina je bil 24,57 L/dan (

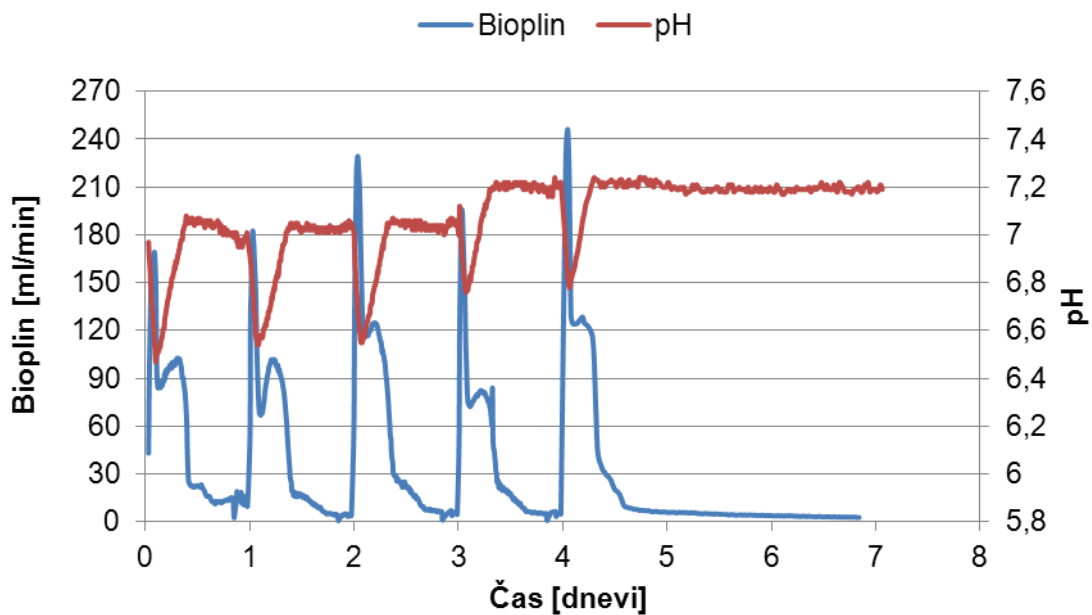
KPK pivovarniške kvasine, ki smo jo uporabili za naše pilotne preskuse je znašal 250000 mg/L. KPK anaerobno obdelane pivovarniške vode, ki smo jo uporabili za naše pilotne preskuse, je bil 475 mg/L. KPK vtokov narašča sorazmerno z večanjem vsebnosti kvasine v odpadni vodi. Pri najnižji obremenitvi pilotnih preskusov v 1. ciklu Preskusa 1 (2 % kvasine v odpadni vodi), je bil KPK vtoka 5701 mg/L. Pri najvišji obremenitvi v 5. ciklu Preskusa 8 (22 % kvasine v odpadni vodi) je bil KPK, ki smo ga določili 52738 mg/L.

Tabela 6). Nizka vrednost plina 4. cikel preskusa je posledica puščanja pasti za CO₂, ki smo jo uporabili za določitev proizvodnje metana. Zaradi puščanja pasti rezultat ni relevanten in vsebnosti metana v bioplenu ni bilo mogoče natančno določiti.



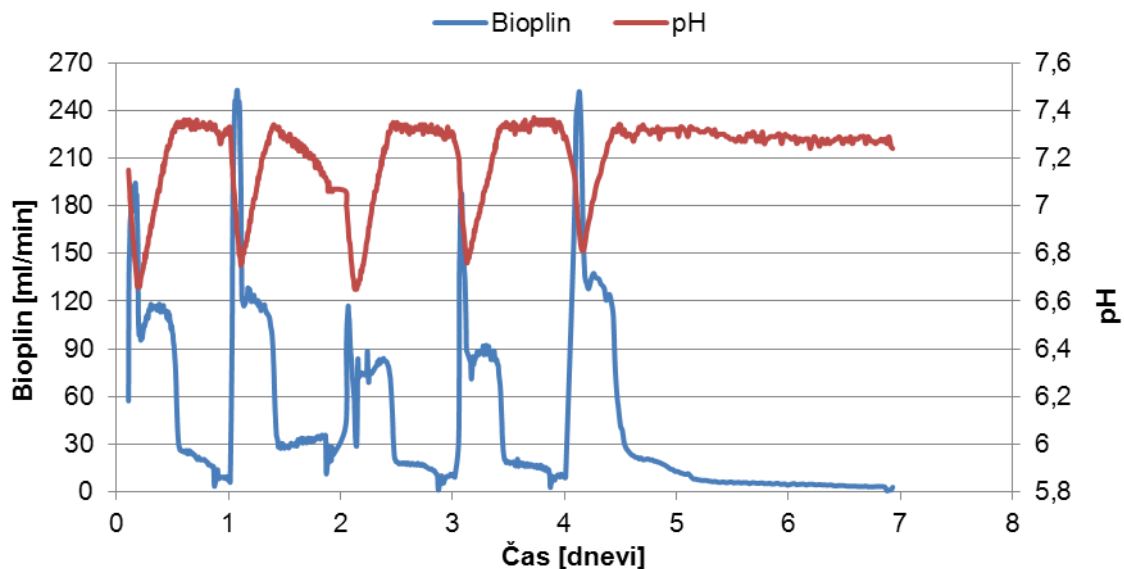
Slika 10: Primerjava vrednosti pH in bioplina v Preskusu 2

V Preskusu 2 (*Slika 10*) smo v reaktor dodajali 4 % kvasine v odpadni vodi in posledično izmerili večjo proizvodnjo bioplina. Maksimalni pretok plina je bil izmerjen v 5. ciklu preskusa (0,19 L/min). Povprečni dnevni pretok bioplina je bil 49,60 L/dan. Izračunana vsebnost metana v bioplenu je bila 72,4 %. Določili smo jo glede na pretok proizvedenega plina v 4. ciklu preskusa.



Slika 11: Primerjava vrednosti pH in bioplina v Preskusu 3

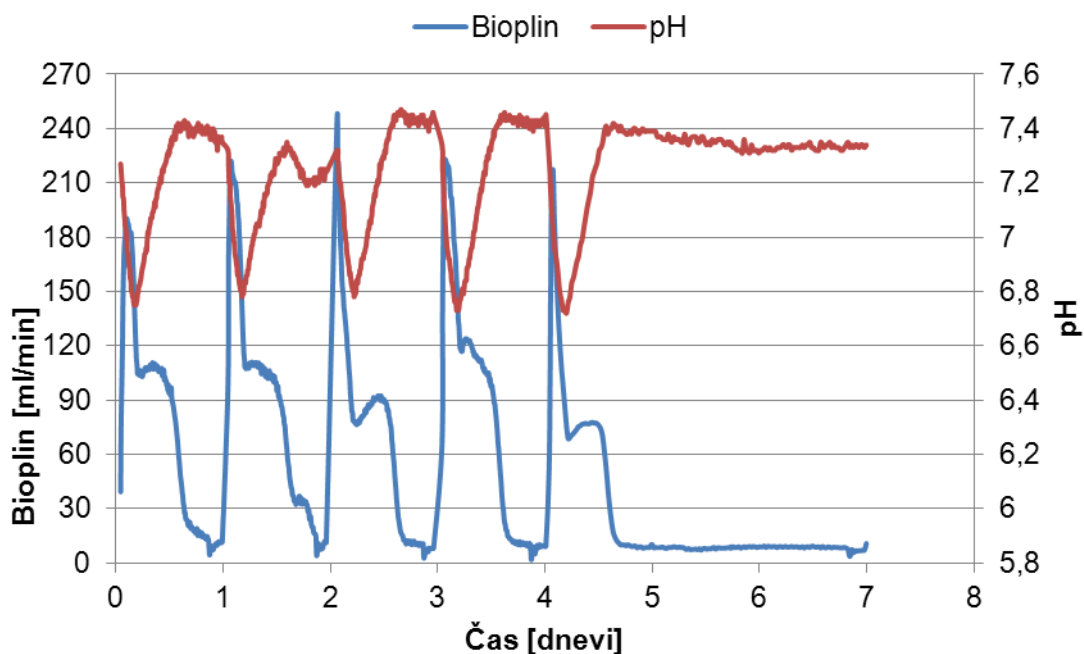
V Preskusu 3 smo v reaktor dodajali 6 % kvasine v odpadni vodi. Maksimalni pretok plina je bil izmerjen v 5. ciklu preskusa (0,25 L/min). Tudi pH v reaktorju je bil v tem ciklu višji kot v ostalih ciklih preskusa. Povprečni dnevni pretok je znašal 77,04 L/dan. Izračunana vsebnost metana v bioplenu je bila 72,8 %. Določili smo jo glede na pretok proizvedenega plina v 4. ciklu preskusa.



Slika 12: Primerjava vrednosti pH in bioplina v Preskusu 4

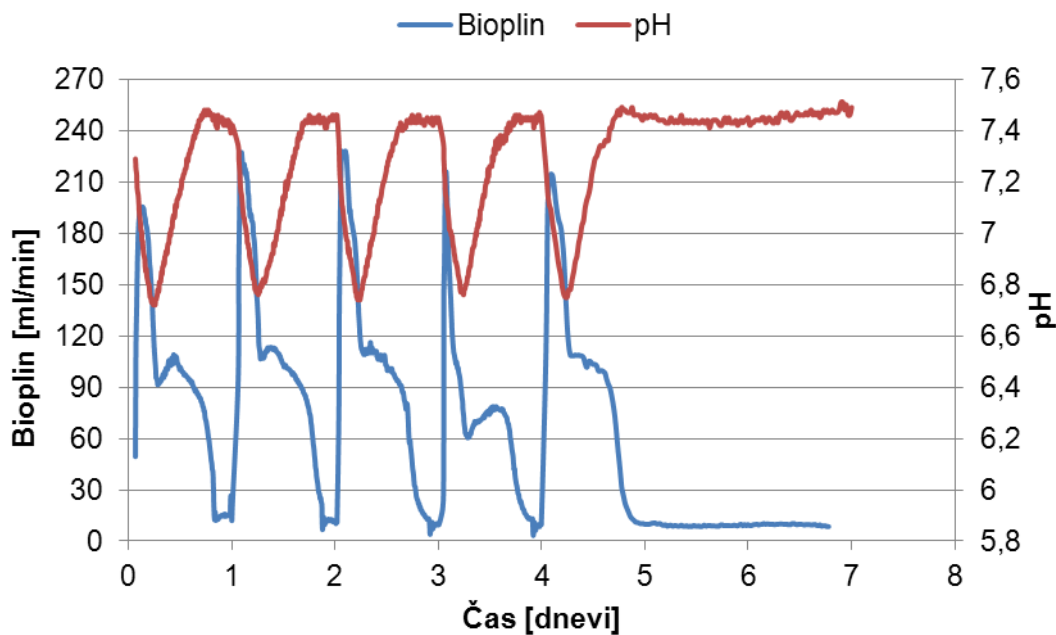
V Preskusu 4 smo v reaktor dodajali 8 % kvasine v odpadni vodi. Graf (Slika 12) prikazuje, da je plin v 3. ciklu uhajal iz sistema. Suho pasto za CO₂ smo pri tem poskusu uporabili v 3. ciklu in ker pasta ni popolnoma tesnila, smo napako odpravili in meritev ponovili v 4. ciklu. Maksimalni pretok plina je bil izmerjen v 2. ciklu preskusa (0, 25

L/min). Dnevni pretok plina je imel povprečno vrednost 103,3 L/dan. Izračunana vsebnost metana v bioplinu je bila 72,4 %. Določili smo jo glede na pretok proizvedenega plina v 4. ciklu preskusa.



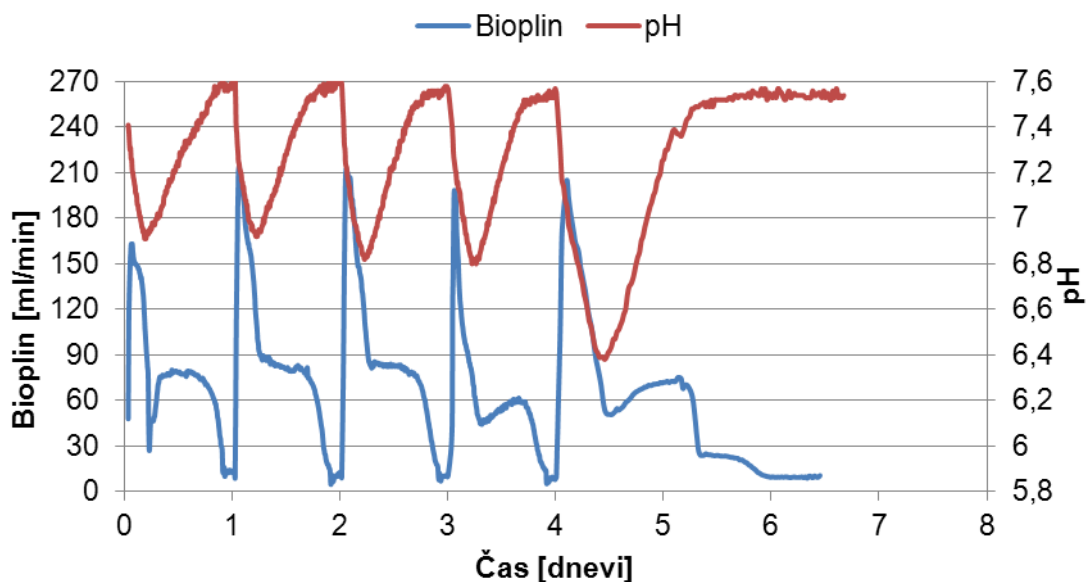
Slika 13: Primerjava vrednosti pH in bioplina v Preskusu 5

V Preskusu 5 smo dodajali v reaktor 10 % kvasine v odpadni vodi. Maksimalni pretok plina je bil izmerjen v 3. ciklu preskusa (0,25 L/min). Povprečni dnevni pretok plina je imel vrednost 122,6 L/dan. Izračunana vsebnost metana v bioplinu je bila 71,9 %. Določili smo jo glede na pretok proizvedenega plina v 5. ciklu preskusa.



Slika 14: Primerjava vrednosti pH in bioplina v Preskusu 6

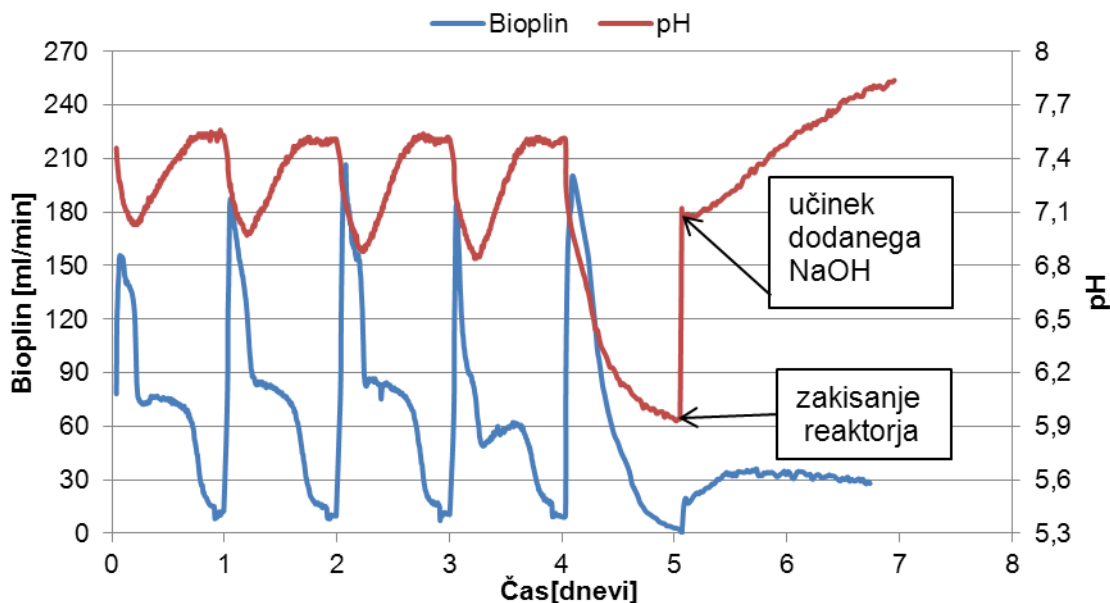
V preskusu 6 smo dodajali v reaktor 12 % kvasine v odpadni vodi. Proces proizvodnje plina je potekal še naprej nemoteno, a so bile v povprečju dnevne maksimalne vrednosti proizvodnje bioplina nekoliko nižje kot v Preskusu 4 in 5. Rezultati Preskusa 6 kažejo na nekoliko slabšo anaerobno presnovo kot v preskusih pred njim. Maksimalni pretok plina je bil izmerjen v 3. ciklu preskusa (0,23 L/min). Povprečni dnevni pretok je bil 138,1 L/dan. Izračunana vsebnost metana v bioplenu je bila 70,8 %. Določili smo jo glede na pretok proizvedenega plina v 4. ciklu preskusa.



Slika 15: Primerjava vrednosti pH in bioplina v Preskusu 7

V Preskusu 7 smo obremenitev s pivovarniško kvasino spreminjali (od 10–17 % kvasine v odpadni vodi). Obremenitev v zadnjem, 5. ciklu (17 % kvasine v odpadni

vodi), je zelo zakislila (znižala pH) vsebino reaktorja, a se je anaerobni proces uspel ponovno vzpostaviti. pH se je ustalil v običajnem območju okoli 7,5. Maksimalni pretok plina je bil izmerjen v 2. ciklu preskusa (0,21 L/min). Izračunana vsebnost metana v bioplinu je bila 69,9 %. Določili smo jo glede na pretok proizvedenega plina v 4. ciklu preskusa.



Slika 16: Primerjava vrednosti pH in bioplina v Preskusu 8

V Preskusu 8 (Slika 16) smo prav tako spreminjali vnos kvasine (od 9–22 % kvasine v odpadni vodi). Obremenitev v zadnjem ciklu Preskusa 8 je povzročila zakisanje v reaktorju (skoraj do pH 5,9), kar smo skušali popraviti z dodatkom NaOH raztopine. Anaerobni proces se kljub intervenciji ni več uspel vzpostaviti na predhodni nivo aktivnosti. Tako lahko sklepamo, da smo z mešanico 22 % kvasine v odpadni vodi presegli maksimalno možno obremenitev reaktorja in porušitev procesa. Maksimalni pretok plina je bil izmerjen v 3. ciklu preskusa (0,21 L/min). Izračunana vsebnost metana v bioplinu je bila 70,0 %. Določili smo jo glede na pretok proizvedenega plina v 4. ciklu preskusa.

4.1.2 Prirast biomase

Rezultati prikazani v tabeli (

Tabela 4) so pokazali, da je znašala prirast suhe snovi v reaktorju 0,1073 g na gram dodanega KPK v reaktor oz. 0,1236 g suhe snovi na g porabljenega KPK.

Tabela 4: Rezultati določevanja prirasta suhe snovi v ASBR steklenem reaktorju

	začetna biomasa	iztočena biomasa(25.10)
volumen	15 L	19,5 L
X	80,0996 g/L	76,2530 g/L
m_x	1201,494 g	1486,9335 g
Prirast _{SS}	285,4395 g	
prirast SS/KPK _D	0,1073 gSS/gKPK _D	
prirast SS/KPK _P	0,1236 gSS/gKPK _P	

4.1.3 Hlapne maščobne kisline

S prisotnostjo hlapnih maščobnih kislin smo preverjali uspešnost anaerobnega procesa razgradnje. Merili smo koncentracijo hlapnih maščobnih kislin, ki nastajajo kot vmesni produkt anaerobne razgradnje kompleksnih organskih enot na manjše enote. Z analizo smo ugotavljali prisotnost posameznih skupin hlapnih maščobnih kislin, ki so predstavljene v tabeli (Tabela 5). Do obremenitve, ki ustreza koncentraciji 8 % kvasine v odpadni vodi (Preskus 4) v vzorcih ni bilo ugotovljene prisotnosti hlapnih maščobnih kislin. Pri Preskusu 4 je bila koncentracija hlapnih maščobnih kislin minimalna (skupno 24 mg/kg). Za obremenitev pri Preskusu 5, je koncentracija znašala že 955 mg/kg. Za vsako povečanje obremenitve reaktorja s kvasino se je tudi koncentracija prisotnih hlapnih maščobnih kislin povečevala in kaže na večje obremenitve ter slabšanje učinkovitosti procesa anaerobne razgradnje v ASBR reaktorju. Najvišje koncentracije so dosegle maslene kisline.

Tabela 5: Rezultati vrednotenja vsebnosti hlapnih maščobnih kislin

Preskus/cikel	očetna (mg/kg)	propionska (mg/kg)	iso maslena (mg/kg)	n-maslena (mg/kg)	
1/4	0	0	0	0	
2/4	0	0	0	0	
3/4	0	0	0	0	
4/4	2	1	8	1	
5/4	4	5	211	320	
6/4	5	7	303	607	
7/5	7	4	345	193	
8/5	260	701	341	882	
Preskus/cikel	pentanoiska (mg/kg)	4-metil pentanoiska (mg/kg)	heksanoiska (mg/kg)	heptanoiska (mg/kg)	skupne (mg/kg)
1/4	0	0	0	0	0
2/4	0	0	0	0	0
3/4	0	0	0	0	0

4/4	0	0	0	11	24
5/4	126	1	18	9	955
6/4	184	4	27	6	1611
7/5	194	276	28	1	1429
8/5	185	397	17	2	3160

4.1.4 Parametri za vrednotenje pilotnih laboratorijskih preskusov

V tabeli (

KPK pivovarniške kvasine, ki smo jo uporabili za naše pilotne preskuse je znašal 250000 mg/L. KPK anaerobno obdelane pivovarniške vode, ki smo jo uporabili za naše pilotne preskuse, je bil 475 mg/L. KPK vtokov narašča sorazmerno z večanjem vsebnosti kvasine v odpadni vodi. Pri najnižji obremenitvi pilotnih preskusov v 1. ciklu Preskusa 1 (2 % kvasine v odpadni vodi), je bil KPK vtoka 5701 mg/L. Pri najvišji obremenitvi v 5. ciklu Preskusa 8 (22 % kvasine v odpadni vodi) je bil KPK, ki smo ga določili 52738 mg/L.

Tabela 6: Parametri procesa Tabela 6) so zbrani rezultati analize KPK skupaj z rezultati določanja parametrov za vrednotenje pilotnih laboratorijskih preskusov.

KPK pivovarniške kvasine, ki smo jo uporabili za naše pilotne preskuse je znašal 250000 mg/L. KPK anaerobno obdelane pivovarniške vode, ki smo jo uporabili za naše pilotne preskuse, je bil 475 mg/L. KPK vtokov narašča sorazmerno z večanjem vsebnosti kvasine v odpadni vodi. Pri najnižji obremenitvi pilotnih preskusov v 1. ciklu Preskusa 1 (2 % kvasine v odpadni vodi), je bil KPK vtoka 5701 mg/L. Pri najvišji obremenitvi v 5. ciklu Preskusa 8 (22 % kvasine v odpadni vodi) je bil KPK, ki smo ga določili 52738 mg/L.

Tabela 6: Parametri procesa pilotnih laboratorijskih preskusov v ASBR reaktorju

Preskus /cikel	KPK			učinek razgradnje		obremenitev reaktorja	proizvodnja bioplina			
	KPK vtok [mg/L]	KPK iztok [mg/L]	KPK iztok useden [mg/L]	KPK premešan [%]	KPK useden [%]	OOR ¹ [kg/m ³ /dan]	BP ² [L/dan]	SPB ³ [m ³ /kgKPK]	BPR ⁴ [m ³ /m ³ /dan]	metan [%]
1/4	5701	856	139	85,0 %	97,6 %	1,90	24,57	0,431	0,82	n.d. ⁵
2/4	10450	755	207	92,8 %	98,0 %	3,48	49,60	0,475	1,65	72,4 %
3/4	16271	1409	617	91,3 %	96,2 %	5,42	77,04	0,473	2,57	72,8 %
4/4	20800	4014	1240	80,7 %	94,0 %	6,93	103,3	0,497	3,44	72,4 %
5/4	25522	5778	3235	77,4 %	87,3 %	8,51	122,6	0,480	4,09	71,9 %
6/4	31369	9371	4783	70,1 %	84,8 %	10,5	138,1	0,440	4,61	70,8 %
7/1	25416	7331	4061	71,2 %	84,0 %	8,47	107,7	0,424	3,59	n.d.
7/2	25659	7017	4374	72,7 %	83,0 %	8,55	121,4	0,473	4,05	69,9 %
7/5	40719	7569	4697	81,4 %	88,5 %	13,6	133,7	0,328	4,46	n.d.
8/1	21253	7578	4392	64,3 %	79,3 %	7,08	101,8	0,479	3,40	n.d.
8/3	21292	5813	3509	83,5 %	83,5 %	7,10	115,3	0,541	3,84	70,0 %
8/5	52738	14086	7922	73,3 %	85,0 %	17,6	90,79	0,172	3,03	n.d.

- ¹ OOR organska obremenitev reaktorja
² BP dnevna proizvodnja bioplina
³ SPB specifična proizvodnja bioplina
⁴ BPR bioplinska produktivnost
⁵ n.d. ni določeno

Učinek razgradnje je bil glede na rezultate prikazane v tabeli (*Tabela 6*) najučinkovitejši pri obremenitvi, ki ustreza 4 % koncentraciji kvasine v odpadni vodi (Preskus 2). Ob večanju obremenitve reaktorja se je učinek razgradnje v splošnem zmanjševal. Za naše preskuse najbolje to prikažejo rezultati učinka razgradnje iz KPK usedenih vzorcev iztoka, ker je bilo v reaktorju stalno prisotno relativno veliko suspendiranih delcev, ki so se enkrat bolj, drugič manj usedali. KPK usedenih vzorcev iztoka so bili analizirani brez teh suspendiranih delcev (večino KPK v tem primeru prispevajo raztopljene snovi). Učinek razgradnje KPK usedenega vzorca iztoka za Preskuse 1–4 je bil nad 94 %. Ob večanju obremenitve s kvasino v nadaljnjih preskusih 5–8 je učinek razgradnje KPK usedenih vzorcev iztoka padel pod 90 %, kar je tudi razvidno v povišanih koncentracijah maščobnih kislin. V Preskusih 7 in 8 se je učinek razgradnje v ciklih preskusov spreminjal, saj smo tudi obremenitev spreminjali. Najnižjo vrednost je tekom Preskusov 7 in 8 učinek razgradnje dosegel v 1. ciklu Preskusa 8, kar je gotovo posledica visoke obremenitve reaktorja v 5. ciklu Preskusa 7 (17 % kvasine v odpadni vodi).

Organska obremenitev reaktorja (OOR) je naraščala z večanjem KPK vtoka. Za najnižjo obremenitev (v Preskusu 1) je bila OOR 1,90 kg/m³dan. Za najvišjo obremenitev v 5. ciklu Preskusa 8 je bila OOR 17,6 kg/m³dan. Glede na rezultate pilotnih laboratorijskih preskusov ugotavljamo, da bi lahko ASBR reaktor modelne pivovarne dolgotrajno uspešno obratoval z najvišjo dnevno obremenitvijo, ki ustreza koncentraciji do 8 % kvasine v odpadni vodi, v petem ciklu pa do 10 % kvasine v odpadni vodi. Najvišja kratkotrajna (enkratna) dnevna obremenitev, da se proces v ASBR reaktorju še ne bi porušil, pa ustreza obremenitvi 17 % kvasine v odpadni vodi. Vendar je v tem primeru pomembno upoštevati, da je potreben določen čas, da se proces stabilizira, kar se je pokazalo v 5. ciklu preskusa 7 in prvih dveh ciklih preskusa 8.

Dnevna proizvodnja bioplina je naraščala z večanjem obremenitve reaktorja vse do točke, ko smo reaktor preobremenili. To se je pričelo dogajati s 5. ciklom Preskusa 7, ko se je tudi proizvodnja plina zmanjšala. Največ bioplina je bilo proizvedenega v Preskusu 6 (138,2 L/dan). Vendar je bila SPB ta preskus nižja (0,440 m³/kg) kot npr. pri meritvah Preskusov 2, 3, 4 in 5. To pomeni, da smo sicer v Preskusu 6 proizvedli več plina, a manj glede na maso vstavljenega KPK oz. je bil izplen plina manjši. SPB je bila manjša v 5. ciklu glede na druge cikle Preskusov 7 in 8. Razlog za to je v višji obremenitvi reaktorja in posledično nižji učinkovitosti procesa.

4.2 Učinek proizvedenega bioplina za uporabo v modelni pivovarni

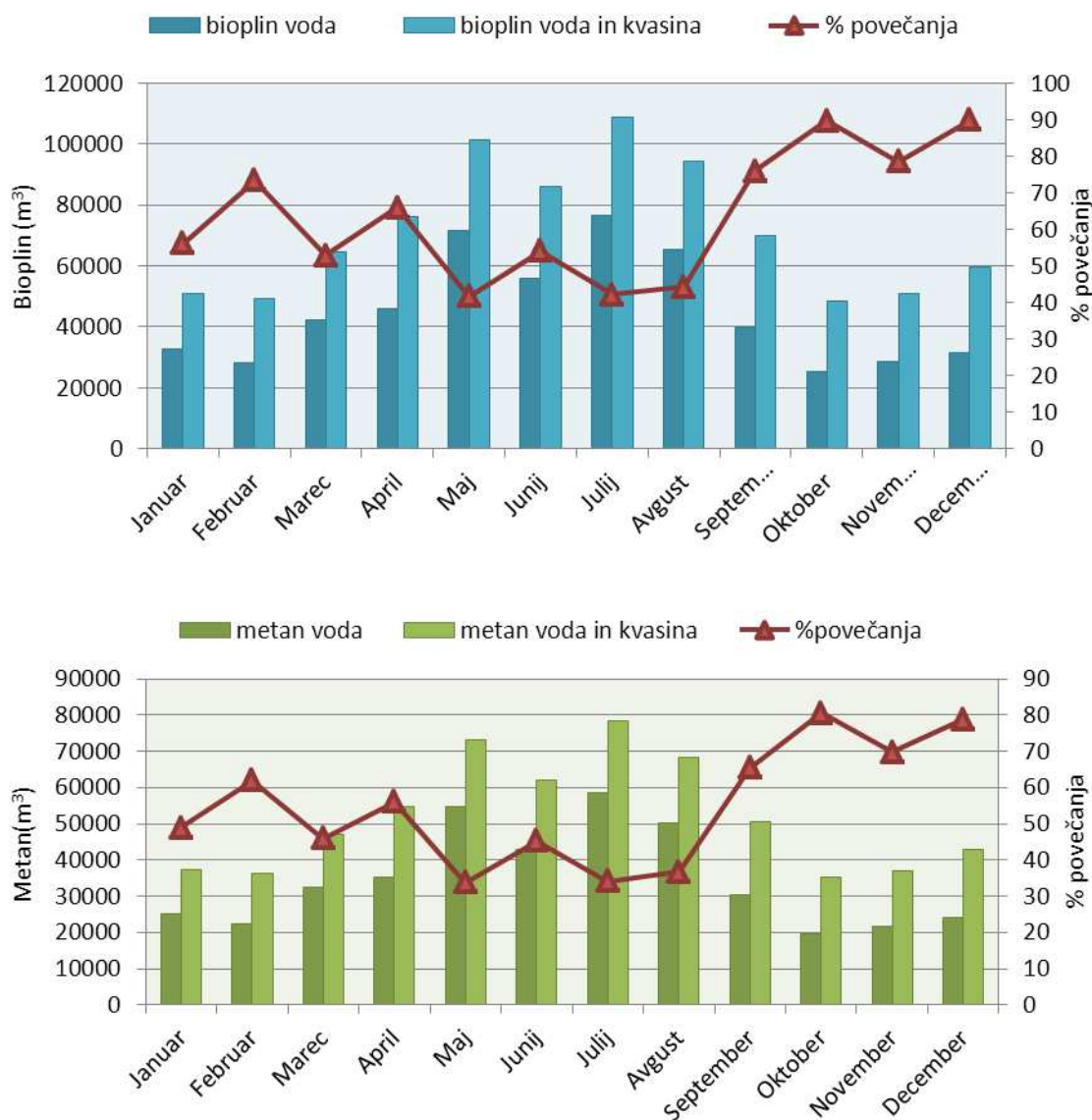
Iz podatkov pridobljenih v pilotnih laboratorijskih preskusih in podatkov pridobljenih v modelni pivovarni (količine kvasine in odpadne vode) smo izračunali proizvodnjo bioplina in metana iz kvasine v odpadni vodi. Določili smo mesečne vrednosti za primer modelne pivovarne. Te vrednosti smo primerjali z mesečnimi podatki monitoringa modelne čistilne naprave o proizvodnji bioplina in metana v UASB reaktorju samo iz odpadne vode. Računali smo po treh scenarijih, ki so opisani v eksperimentalnem delu diplomske naloge. Zanimalo nas je predvsem povečanje proizvodnje bioplina in metana v primeru vgradnje ASBR reaktorja za obdelavo pivovarniške kvasine v sistem obstoječe anaerobne obdelave odpadne vode na način kot je prikazan na sliki (

Slika 5). Zanimal nas je tudi prispevek učinka regeneracije toplotnega menjalnika k možni zamenjavi zemeljskega plina z bioplinom za potrebe v pivovarni.

4.2.1 Povečanje proizvodnje bioplina in metana v čistilni napravi modelne pivovarne

Rezultati vrednotenja proizvedenega bioplina za uporabo v modelni pivovarni so v splošnem pokazali, da prihaja do maksimalne proizvodnje bioplina iz kvasine v vodi v poletnih mesecih po vseh treh scenarijih. To sovпада z dejstvom, da je tudi proizvodnja v pivovarni poleti največja. Kvasino je bilo potrebno porazdeliti čez celo leto. S tem smo določili potrebno velikost reaktorja oz. velikost egalizacijskega rezervoarja za kvasino, ki bi jo lahko uporabili za anaerobno obdelavo kvasine in proces prilagodili potrebam v modelni pivovarni.

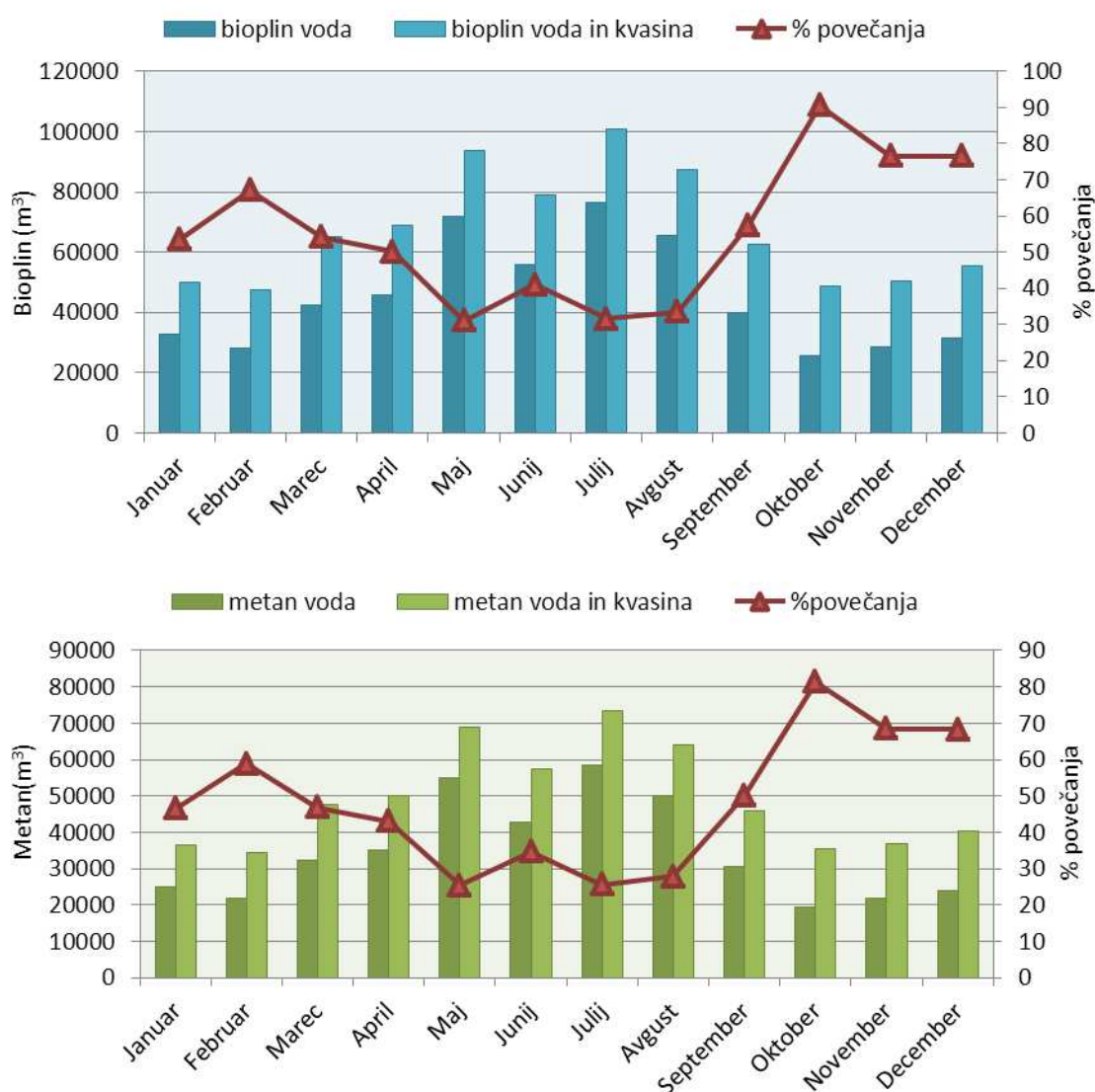
1. Scenarij



Slika 17: Primerjava proizvodnje bioplina in metana po 1. scenariju

Iz grafičnega prikaza (**Error! Reference source not found.**) primerjave med proizvodnjo bioplina (metana) iz odpadne vode (v UASB reaktorju) in iz kvasine v vodi (v ASBR reaktorju) je razvidno, da je bilo povečanje proizvodnje bioplina oz. metana najvišje v obdobju od oktobra do decembra, ko imamo sicer manjšo proizvodnjo kvasine (in s tem plina) kot poleti. Letno se je po 1. scenariju proizvedlo 860570 m³ bioplina in 623179 m³ metana iz kvasine v vodi. Povprečno letno povečanje proizvodnje plina je bilo 58 % za bioplin in 50 % za metan. Določen minimalen volumen egalizacijskega rezervoarja za kvasino je bil 225 m³. Na koncu leta je ostalo v njem 2700 L neobdelane kvasine.

2. scenarij

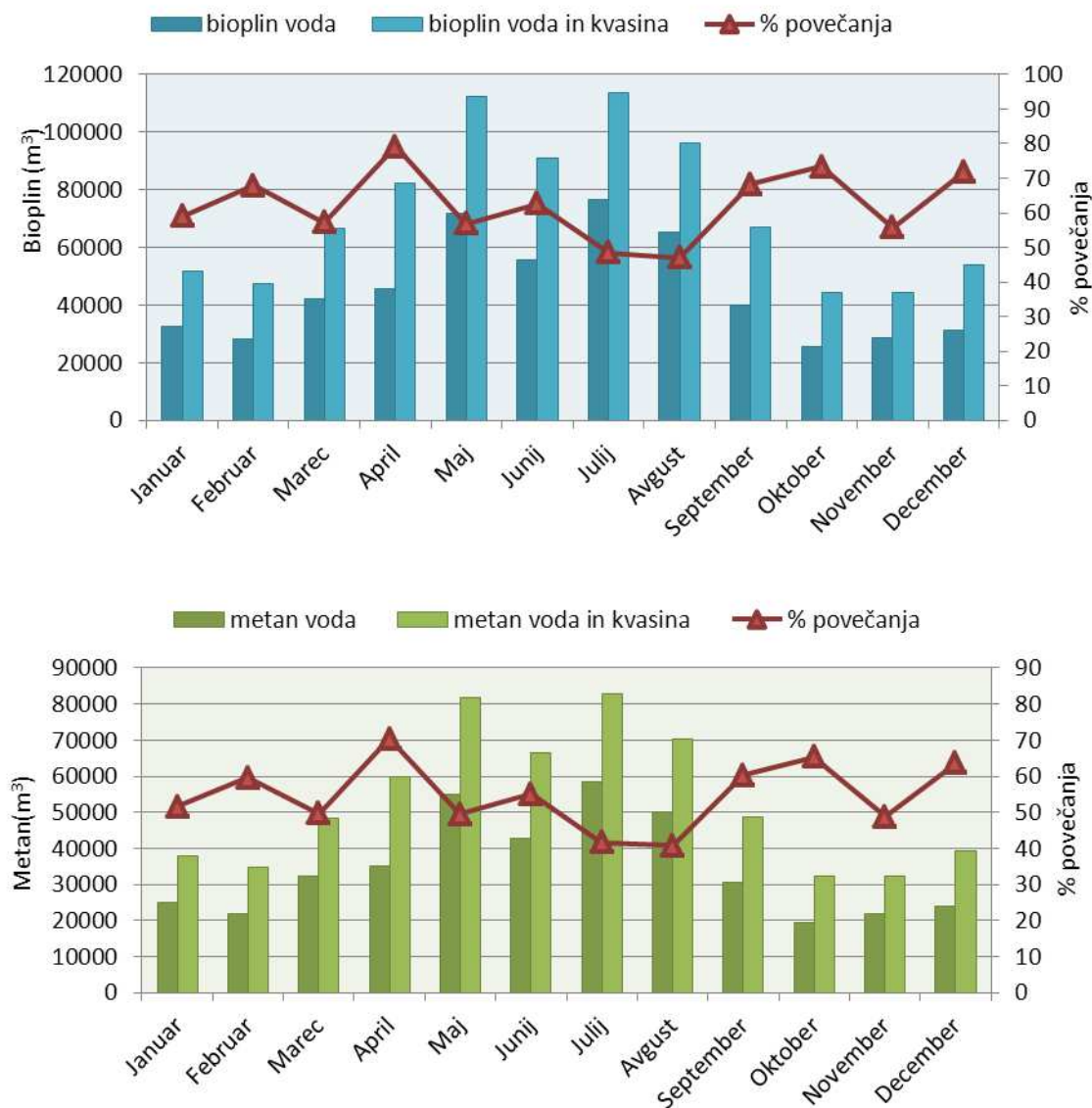


Slika 18: Primerjava proizvodnje bioplina in metana po 2. scenariju

Tudi po 2. scenariju so rezultati pokazali (*Slika 18*), da je povečanje proizvodnje najvišje v zimskem obdobju, in sicer od oktobra do februarja. Proizvodnja bioplina iz vode s kvasino je bila 809140 m³/leto, proizvodnja metana pa 415922 m³/leto. Povprečno letno povečanje proizvodnje plina je bilo 49 % za bioplin in 42 % za metan.

Določen minimalen volumen egalizacijskega rezervoarja za kvasino je bil 593 m³, torej večji kot po 1. scenariju. Na koncu leta je ostalo v njem 470700 L neobdelane kvasine. Posledično se je po 2. scenariju proizvedlo manj bioplina oz. metana, saj smo obdelali manj kvasine v istem reaktorskem volumnu kot po 1. scenariju.

3. scenarij



Slika 19: Primerjava proizvodnje bioplina in metana po 3. scenariju

Po 3. scenariju je bila proizvodnja bioplina in metana iz kvasine v vodi višja kot po prvih dveh scenarijih, kar je posledica spreminjanja (večanja) reaktorskega volumna. Na koncu izračunov smo določili za enkrat večji volumen reaktorja (600 m³) kot je bil predviden pri prvih dveh scenarijih (300 m³). Letna proizvodnja plina iz kvasine v vodi je bila 870552 m³ bioplina in 634977 m³ metana. Pri grafih za 3. scenarij lahko opazimo bolj enakomerno porazdelitev povečanja proizvodnje bioplina in metana skozi celo leto zaradi enakomernejše obremenitve reaktorja. Povprečno letno povečanje proizvodnje plina znaša 60 % za bioplin in 53 % za metan. Fiksen volumen egalizacijskega

rezervoarja za kvasino je bil 50 m³. Na koncu leta je ostalo v njem 1200 L neobdelane kvasine, ki se lahko porabi v naslednjem letu, v prvih zimskih mesecih, ko obremenitev reaktorja še ni visoka. To pomeni, da nam je po 3. Scenariju ostalo v rezervoarju manj neobdelane kvasine kot po prvih dveh scenarijih, kar je poleg večjega reaktorskega volumna še dodatno prispevalo k višji proizvodnji bioplina. Glede na učinkovitejšo porabo kvasine in višjo proizvodnjo bioplina, se je ekstrapolacija po 3. scenariju izkazala kot najbolj primerna za primer modelne pivovarne.

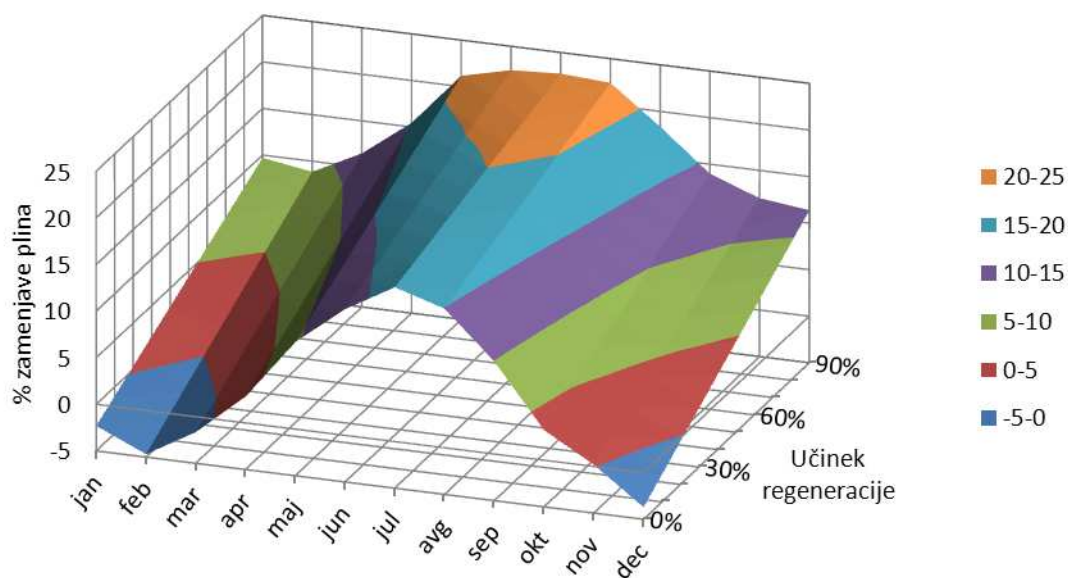
4.2.2 Zamenjava zemeljskega plina z bioplinom v modelni pivovarni

Zamenjava zemeljskega plina z bioplinom je v prvi vrsti odvisna od količine proizvedenega bioplina. Vendar obstaja še nekaj vplivov, ki se jih ne sme spregledati. Iz grafov (Slika 21–23) je razviden vpliv učinkovitosti toplotnega menjalnika regenerativnega predgretja (

Slika 5), ki greje surovo odpadno vodo s toploto obdelane odpadne vode, na procent zamenjave zemeljskega plina z bioplinom za ogrevanje v pivovarni. Vpliv učinka regeneracije predstavlja stopnjo vračanja toplote iz iztoka na vtok surovega substrata ASBR in UASB reaktorjev. Če imamo 0 % učinek regeneracije to pomeni, da smo vso toploto zavrgli. Pri npr. 30 % učinku regeneracije smo jo s 30 % učinkovitostjo prenesli na surov substrat. Čim bolj izkoristimo toploto iztoka iz reaktorjev, manj plina je potrebnega za dodatno segrevanje surovega substrata, ki teče v reaktor. Tako nam ostane več bioplina, ki ga lahko uporabimo namesto zemeljskega plina kot vir toplotnega ogrevanja v proizvodnem delu pivovarne. Z večanjem učinkovitosti toplotnega menjalnika se večja procent zamenjave zemeljskega plina z bioplinom. Rezultati so pokazali, da poleti učinkovitost toplotnega menjalnika regenerativnega predgretja ne vpliva tako izrazito na zamenjavo zemeljskega plina z bioplinom kot pozimi. Glavni razlog za to je višja temperatura surove odpadne vode (do 29°C) zaradi višjih zunanjih temperatur zraka. Manjša kot je razlika v temperaturi surove odpadne vode in obdelane odpadne vode (ΔT), manjši je vpliv učinkovitosti toplotnega menjalnika na procent zamenjave zemeljskega plina z bioplinom. Na drugi strani so pozimi zunanje temperature in s tem temperature surove odpadne vode nižje, vpliv učinkovitosti toplotnega menjalnika na zamenjavo zemeljskega plina z bioplinom pa izrazitejši.

1. scenarij

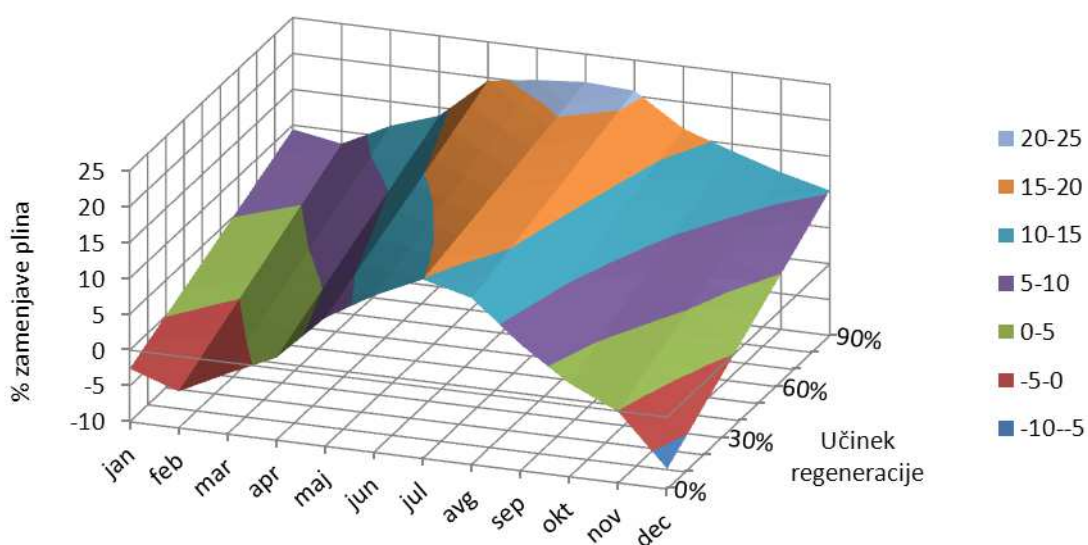
Po 1. scenariju je bila zamenjava zemeljskega plina z bioplinom najvišja v poletnih mesecih (junij, julij, avgust). Najnižja zamenjava zemeljskega plina z bioplinom je bila v zimskih mesecih (december, januar, februar). Pri sedanjem stanju čistilne naprave modelne pivovarne je učinek regeneracije 43 %. Povprečen letni procent zamenjave plina pri sedanjem učinku regeneracije je bil po 1. scenariju 3,3 % pri uporabi vode in 9,9 % pri uporabi kvasine v vodi. Višek zamenjave plina je julija, in sicer 19,5 % pri uporabi kvasine v vodi. Z vgradnjo toplotnega menjalnika z 90 % učinkovitostjo, bi povečali povprečni letni procent zamenjave plina pri uporabi kvasine v vodi na 15,8 %.



Slika 20: Vpliv učinkovitosti toplotnega menjalnika na zamenjavo zemeljskega plina z bioplinom po 1. scenariju

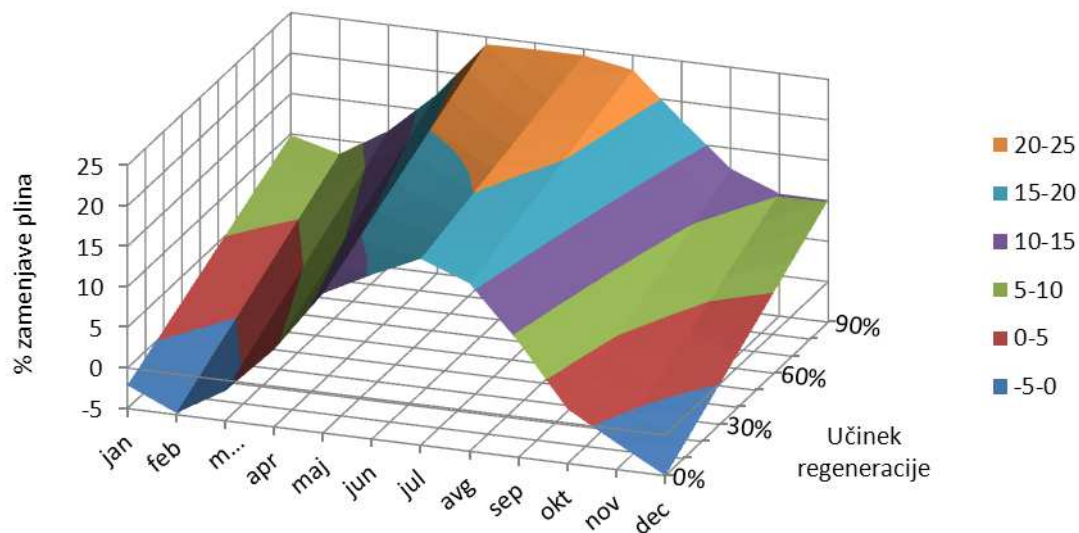
2. scenarij

Po 2. scenariju ima učinkovitost toplotnega menjalnika zelo podoben vpliv na procent zamenjave zemeljskega plina z bioplinom kot po 1. scenariju, le da je ta nekoliko nižji, kar je posledica manjše proizvodnje bioplina iz kvasine v vodi. Povprečen letni procent zamenjave plina pri sedanjem učinku regeneracije je bil po 2. scenariju 3,2 % pri uporabi vode in 8,8 % pri uporabi kvasine v vodi. Višek zamenjave plina je julija, in sicer 17,9 % pri uporabi kvasine v vodi. Z vgradnjo toplotnega menjalnika z 90 % učinkovitostjo, bi povečali povprečni letni procent zamenjave plina pri uporabi kvasine v vodi na 14,8 %.



Slika 21: Vpliv učinkovitosti toplotnega menjalnika na zamenjavo zemeljskega z bioplinom po 2. scenariju

3. scenarij



Slika 22: Vpliv učinkovitosti toplotnega menjalnika na zamenjavo zemeljskega plina z bioplinom po 3. scenariju

Po 3. scenariju smo dobili skupno največ bioplina, zato tudi procent zamenjave plina dosega nekoliko višje vrednosti kot pri ostalih dveh scenarijih (do 24,22 %). Pri sedanjem učinku regeneracije (43 %) znaša povprečen letni procent zamenjave plina po 3. scenariju 3,3 % pri uporabi substrata vode in 10,3 % pri uporabi kvasine v vodi. Višek zamenjave plina je julija, in sicer 21,0 % pri uporabi kvasine v vodi. Z vgradnjo toplotnega menjalnika z 90 % učinkovitostjo, bi povečali povprečni letni procent zamenjave plina pri uporabi kvasine v vodi na 16,1 %.

5 ZAKLJUČKI

V tej diplomski nalogi smo raziskovali možnost proizvodnje bioplina iz mešanice pivovarniške kvasine v anaerobno obdelani odpadni vodi z ASBR reaktorjem. Z rezultati pilotnih laboratorijskih preskusov smo ugotavljali najbolj optimalno razmerje mešanice substrata, ki se ga lahko dozira v reaktor. Z ekstrapolacijo rezultatov pilotnih laboratorijskih preskusov za primer modelne pivovarne smo želeli ugotoviti ali se z uporabo kvasine v vodi poveča proizvodnja bioplina in kolikšno je to povečanje. Zanimala nas je izvedljivost vgradnje ASBR sistema v modelno čistilno napravo in koliko zemeljskega plina bi lahko nadomestili z bioplinom za potrebe pivovarne.

Najprej smo izvedli osem pilotnih laboratorijskih preskusov. Največ bioplina (povprečni pretok 138,2 L/dan) smo sicer proizvedli v Preskusu 6 (12 % kvasine v vodi), a je bil SPB nižji kot v preskusih pred njim (0,440 m³/kg KPK). Tudi vsebnost hlapnih maščobnih kislin je bila pri vzorcu, vzetem iz Preskusa 6, relativno visoka (1611 mg/kg), kar priča o slabši anaerobni presnovi. Sklenili smo, da je najbolj optimalno razmerje za vnos v reaktor 8 % kvasine v odpadni vodi za prve 4 cikle in 10 % kvasine v odpadni vodi za 5. cikel.

Nato smo rezultate pilotnih laboratorijskih preskusov ekstrapolirali za primer modelne pivovarne. Rezultati vrednotenja proizvedenega bioplina za uporabo v modelni pivovarni so v splošnem pokazali, da prihaja do maksimalne proizvodnje bioplina iz kvasine v vodi v poletnih mesecih (največ avgusta po 3. scenariju, in sicer 96103 m³). To sovпада z dejstvom, da je takrat tudi višek proizvodnje odpadne kvasine. Rezultati ugotavljanja povečanja bioplina na račun vgradnje ASBR sistema v že obstoječi anaerobni sistem obdelave odpadne vode v modelni pivovarni so pokazali, da je povprečni letni procent povečanja bioplina po 1. scenariju 58 %, po 2. scenariju 49 % in po 3. scenariju 60 %.

Modelna pivovarna bi z vgradnjo ASBR sistema v čistilno napravo reducirala odpadke nastale med proizvodnjo piva. Poleg tega bi prihranila pri rabi zemeljskega plina, ki ga je prej porabila za sušenje kvasine. Bioplin ki ga tako proizvedemo, lahko uporabimo kot vir toplotnega ogrevanja v proizvodnem delu pivovarne. procent zamenjave zemeljskega plina z bioplinom je poleg količine proizvedenega bioplina odvisen tudi od učinkovitosti toplotnega menjalnika regenerativnega predgretja. Največji procent zamenjave zemeljskega plina je v poletnih mesecih (do 21 % pri 43 % učinku regeneracije po 3. scenariju). Vpliv učinkovitosti toplotnega menjalnika na procent zamenjave plina se najbolj pokaže v zimskih mesecih, ko je temperaturna razlika med surovo odpadno vodo in obdelano odpadno vodo največja. Vgradnja toplotnega menjalnika z visokim učinkom regeneracije (npr 90 %) proti sedanjemu, ki ima učinek regeneracije 43 %, bi pomenila relativno majhno investicijo. Ta bi se z večjo količino proizvedenega bioplina hitro povrnila.

Obdelava odpadne vode in odpadne kvasine na modelni čistilni napravi z anaerobnim postopkom v ASBR reaktorju se je izkazala za energijsko racionalno. S takim načinom bi nadomestili dosedanje (energijsko potratno) ravnanje z odpadno kvasino (sušenje in prodaja) za katerega so letno porabili kar 170487 m³ zemeljskega plina. Opustitev starega ravnanja z odpadno kvasino pomeni prihranek oz. možnost investicije denarja v sodobnejše in energetske varčnejše tehnologije ravnanja. Za dosego varne in uspešne predelave substrata kvasine v odpadni vodi bi morali v obstoječi sistem anaerobne obdelave odpadne vode vgraditi ASBR reaktor z volumnom 300 m³ in egalizacijski rezervoar za kvasino z volumnom nekaj več kot 225 m³. Na takšen način

bi letno proizvedli 860570 m³ bioplina. Druga možnost, s katero bi proizvedli še več bioplina (870552 m³), je vgradnja reaktorja s 600 m³ volumnom in egalizacijskega rezervoarja z volumnom 50 m³.

6 VIRI

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

Chen Y., Cheng J. J., Creamer K. S. 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review, *Biosource Technology*, 99, 10: 4044–4064

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

Grady, C.P., Daigger, G.T., Lim, H.C. 1999. Biological wastewater treatment. 2nd edition. New York, Marcel Dekker, Inc.: 1076

Holdeman L. V., Cato E. P., Moore W. E. C. 1977. Anaerobe Laboratory Manual. 4th Edition. VPI. Blacksburg. Virginia. 1–156

How beer is made. The brewers of Europe
http://www.sallybernstein.com/beverages/beer/beer_is_made.htm (23. maj 2011).

Panjan, J. 2005. Osnove zdravstveno hidrotehnične infrastrukture. 2. Izdaja. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo: 289 str.

Poročilo o obratovalnem monitoringu odpadnih vod za leto 2005 za podjetje Pivovarna Laško d.d. 2006. Zavod za zdravstveno varstvo Maribor: 16 str.

Program prilagajanja zahtevam za pridobitev okoljevarstvenega dovoljenja. 2004. Pivovarna Laško, d.d.: 68 str. (Interni dokument).

Reference document on best available techniques in the food, drink and milk industries, Integrated pollution prevention and control. 2006. European commission, Directorate-general JRC, Institute for prospective technological
http://okolje.arso.gov.si/ippc/bref/20060118_080244_fdm_final_0106.pdf (23 junij 2011)

Roš M., Drolc, A. 2004. Navodila za vaje pri predmetih Onesnaževanje in zaščita voda. Nova Gorica, Politehnika Nova Gorica: 54 str.

Roš M., Zupančič G. D. 2010. Čiščenje odpadnih voda, (Ekotehnologije in trajnostni razvoj 1, zv. 3). 1. izd. Velenje. Visoka šola za varstvo okolja: 330 str.

Shao X., Peng D., Teng Z., Ju X, Treatment of brewery wastewater using anaerobic sequencing batch reactor (ASBR). *Bioresource Technology*, 99, 8: 3182–3186.

Sieldlecka E. M., Kumirska J., Ossowski T., Glamowski P., Gołębiowski M., Gajdus J., Kaczyński, Stepnowski P. 2008. Determination of volatile fatty acids in environmental aqueous samples. *Polish J. Environ. Stud.*, 17, 3: 351–356

Simate G. S., Cluett J., Iyuke S. E., Evans T. Musapatika E.T., Ndlovu S., Walubita L. F., Alex E., Alvarez A. F. 2011. The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art. *Desalination*, 273: 235–247.

Sung S., Liu T. 2003. Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion. *Chemosphere*, 53, 1: 43–52.

Varjenje piva. 1998. Zvone Kosovel. Studio Zodiak. Pivovarna Laško d.d.
<http://www.pivo-lasko.si/blagovne-znamke/o-pivu/kako-nastane-pivo> (23. Januar 2011)

Zupančič G. D., Klemenčič M., Stražiščar M., 2009. Increasing biogas production in brewery wastewater treatment using waste yeast as a substrate. Urednika: Valant M., Pirnat U., Slovenska konferenca o materialih in tehnologijah za trajnostni razvoj, Ajdovščina, 11–12. Maj 2009. Knjiga povzetkov. Zbornik. Založba Univerze v Novi Gorici, 37–41.

Zupančič G. D., Stražiščar M., 2010. Biogas production from surplus brewery yeast and spent brewery grain in a conventional UASB reactor. 12th IWA World congress on anaerobic digestion: Anaerobic digestion: water and energy for the world. 12 str.