

# Proizvodnja bioplina iz odpadnih tokov prehrambne industrije

BIOGAS PRODUCTION FROM WASTE STREAMS OF FOOD AND BEVERAGE INDUSTRY

dr. Gregor D. ZUPANČIČ, univ.dipl.inž. str., dr. okoljskih znanosti  
 dr. Mario PANJIČKO, Centar za razvoj održivih tehnologija, Zagreb  
 Željko BLAŽEKA, univ.dipl.inž.grad., IEI d.o.o., Maribor

**KLJUČNE BESEDE:** bioplin, mlekarniška industrija, odpadni tokovi, pivovarniška industrija, pivske tropine  
**KEYWORDS:** Biogas, Brewery industry, Brewery spent grain, Dairy industry, Waste streams

V predstavljenem prispevku je podan pregled anaerobne obdelave odpadnih tokov iz prehrambne industrije in industrije pijač. V večini primerov novih EU članic ti odpadni tokovi ostanejo izven obdelave s ciljem pridobivanja obnovljive energije. Običajno jih prevzemajo zunanji koncesionarji, ki jih potem obdelajo na manj primeren način s signifikantnimi stroški za proizvajalca. Z višanjem cen energije in s popularizacijo obnovljivih virov energije se tudi obdelava teh odpadnih tokov vedno bolj upošteva. Predvsem je za to zaslužen zelo visok potencial in možnost pridelave bioplina, ki se potem lahko zelo ekonomično uporabi v sami proizvodnji, kjer nadomesti zemeljski plin. Predstavljena sta primera iz pivovarniške in mlekarniške industrije.

V primeru pivovarniške industrije so dominanten tok pivske tropine, ki so ligno-celulozni substrat z visoko vsebnostjo dušika in vlage. Pridelava bioplina iz pivskih tropin je zaradi počasne biorazgradljivosti lignina in celuloze otežena, vendar je mogoča z dvostopenjskim procesom digestije v trdnem stanju. S proizvedenim bioplinom se lahko nadomesti do 90 % potrebnega zemeljskega plina.

Odpadki v mlekarniški industriji so večinoma maščobne narave in prav tako vsebujejo visoko stopnjo vlage. Za uspešno anaerobno obdelavo v bioplin je potrebno uvesti termofilni proces ali pa termofilno predstopnjo v dvostopenjskem procesu, da se maščobe stalijo in hitreje predelajo, lahko skupaj z odpadno vodo. Drugače je potrebno maščobne delce izločiti in jih obravnavati ločeno. Podobno kot v pivovarniški industriji je mogoče nadomesti do 90 % toplotnih potreb.

**V večini primerov se izkaže, da je pridobivanje bioplina iz teh odpadnih tokov tudi zelo ekonomična opcija ravnanja.**

In this paper, an overview of anaerobic treatment of waste streams from food and beverage industry is presented. In most cases in the new member countries such wastes are discarded from energy recovery, mostly they are handled by external concessionaries and present a significant cost to the industry. However, with increasing energy prices and popularization of renewable energy sources, the anaerobic treatment of such waste is increasingly being considered due to the high biogas potentials. In the paper the cases of brewery and dairy waste are presented.

For the case of brewery waste it is predominantly ligno-cellulosic in nature and with high nitrogen and moisture content. Therefore energy recovery is somewhat difficult, but with two stage solid-state anaerobic digestion, viable. With biogas, it is possible to replace natural gas in the brewery and recover up to 90% of brewery heating demand.

Dairy waste is mostly fatty in nature and moist as well. In this case, also a two-stage process with a thermophilic first stage can successfully master the anaerobic digestion. Otherwise, fatty solids must be separated from the waste stream and digested separately. Similarly as in the case of brewery waste, with anaerobic digestion is possible to recover biogas with efficiencies of up to 90 %.

In most cases, also the economic benefits of biogas production from these wastes can be shown.

## Pivovarniška Industrija

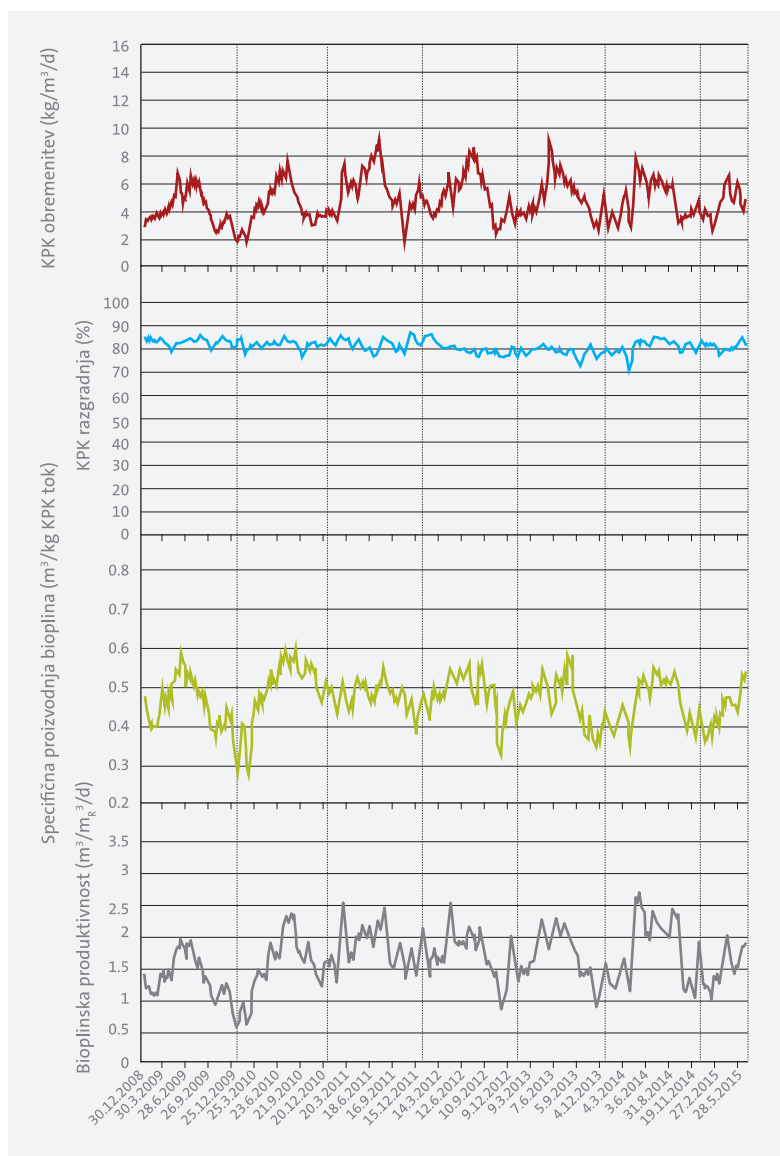
Industrija proizvodnje pijač oz. pivovarniška industrija proizvaja večje količine odpadnih tokov in stranskih proizvodov. Te so v konvencionalnih tehnoloških pri-



merih le delno uporabljeni za proizvodnjo obnovljive energije. Predvsem je to primer za odpadno vodo, kjer je zaradi visokih vsebnosti organskih onesnaževal aerobni proces popolno zapravljanje virov in se anaerobna obdelava ponuja sama po sebi. Tako je aplikacija anaerobnega procesa že sama po sebi (zaradi proizvodnje bioplina, ki je dober energent) izredno ekonomična glede obratovanja, tudi brez okoljskih taks, ki obratovanje naredijo še ekonomičnejše. Posledica tega je, da je anaerobni proces za obdelavo pivovarniških vod in vod iz industrije pijač že zelo dolgo časa dobro razvit in apliciran (Connoughton in sod., 2006; Alvarado-Lassman in sod., 2008; Olajire, 2012). Zaradi draženja energentov v zadnjih desetletjih, kot tudi zaradi potrebe po večanju deleža obnovljivih virov energij v proizvodnji, se je tako fokus raziskav obrnil na dodatne substrate, ki bi lahko povečali delež obnovljive energije v proizvodnem procesu. Poleg odpadne vode, ki lahko prinese do 20

% deleža obnovljive energije v pivovarniški industriji, sta tukaj še odpadna kvasina in odvečne izrabljene pivske tropine kot dva najizdatnejša substrata, ki lahko doprineseta k povečanju deleža obnovljive energije. Predhodne raziskave soavtorja tega prispevka (Zupančič in sod., 2012) so pokazale, da z odpadno kvasino brez kakršnih koli težav in predobdelav lahko povečamo delež obnovljive energije za 50 % na skupno do 30 % obnovljive energije. Na sliki 1 je prikazano večletno obratovanje anaerobnega čiščenja odpadne vode z dodajanjem odpadne kvasine na industrijskem obratu, kjer z dolgoletno prakso lahko potrdimo obratovanje brez večjih težav z dobrimi ekonomskimi učinki (Zupančič in sod., 2016). Uporaba kvasine na ta način kot energenta prinese dodano vrednost od 0,2 EUR centa na liter proizvedene pijače. Tako so v danem primeru lahko na letni osnovi prihranili več kot 150,000 EUR samo iz naslova odpadne kvasine.

Najizdatnejši substrat, izrabljene pivske tropine (85 % vseh organskih odpadnih tokov), so tako še edini substrat, ki trenutno nima še nam znane uspešne aplikacije pretvorbe v bioplin. Veliko raziskav je narejenih v to smer, da bi uspešno in ekonomično pretvorili pivske tropine v bioplin, saj je njihov potencial tako velik, da bi lahko s tako proizvedenim bioplinom delež obnovljive energije povečali tudi do samooskrbnih 100 %. Prav tako je pritisk cene energentov na proizvodnjo pijač izredno velik in se išče vsak možen ekonomičen način, da se le-ta zniža. Razlog, da anaerobna pretvorba tropin v bioplin še nima aplikacije, je pa v tem, da so pivske tropine zelo težko biorazgradljive. Njihova sestava, celuloza (16.8–25.4 %), hemi-celuloza (21.8–28.4 %), lignin (11.9–27.8 %), beljakovine (15.2–24.0 %), maščobe (10 %) in pepel (2.4–4.6 %) (povzeto po Mussatto in sod., 2006), nakazuje na visok delež »polesenele« biomase, ki pa je bakteriološko težko razgradljiva. Potrebna je predobdelava, kjer se razrahljajo ligninske vezi in šele nato lahko pivske tropine anaerobno obdelamo. Kljub predobdelavi je pa anaerobna obdelava izjemno problematična. Predhodne raziskave soavtorja so pokazale (Sežun in sod., 2011), da konvencionalna anaerobna digestija ne da zadovoljivih rezultatov. Pri uporabi katerekoli predobdelave (mehanske, termokemijske, biološke z glivami ...) se je izkazalo, da se zaradi inhibicije s produkti bakteriološke razgradnje, primarno p-krezol-a, proces anaerobne digestije po določenem času zaustavi. Slika 2 prikazuje potek take anaerobne digestije, inhibicija procesa se je pojavila pri koncentraciji 200 mg/L.



Slika 1. Delovanje anaerobne obdelave pivovarniške odpadne vode s odpadno kvasino (povzeto po Zupančič in sod., 2016)

Da bi lahko uspešno pretvorili pivske tropine v bioplin, je potrebno anaerobni proces fazno ločiti na hidrolizni del in metanogeni del ter vsako od teh faz obdelati v

posebnem reaktorju. Ideja, ki so jo avtorji prispevka in sodelavci predstavili v literaturi (Panjičko in sod., 2015 in 2016), je ta, da se fenolne spojine lahko razgradijo s pomočjo granulirane biomase, ki se že uporablja za obdelavo odpadne vode in kvasine. Tako s fazno ločitvijo procesa v reaktorju, kjer obdelujemo trdno snov (SS-AD – angl. Solid State Anaerobic Digestion), izločimo v tekočino organske snovi, ki jih nato predelamo v bioplin v reaktorju z granulirano biomaso, enakim, kot se že uporablja za obdelavo odpadne vode in kvasine. Tako lahko predelavo pivskih tropin tudi integriramo v že obstoječi sistem pridobivanja bioplina. Naše raziskave so pokazale, da je mogoče tak proces voditi uspešno, z učinkovitostjo vsaj 80 %, kar nam da do 90 m<sup>3</sup> biometana na tono pivskih tropin. S tem rezultatom je mogoče doseči več kot 90 % delež obnovljive energije v proizvodnji. Potek procesa je prikazan na sliki 3. Prav tako se lahko izboljša ekonomika trenutnega ravnanja s pivskimi tropinami. Pivske tropine kot živinska krma dosegajo ceno 13 EUR po toni. Z njihovo energetsko uporabo bi lahko dosegli celo ceno višjo od 25 EUR po toni.

## Mlekarniška industrija

Mlekarniška industrija predstavlja velik del prehrambene industrije, kjer se prav tako pojavljajo signifikantni odpadni tokovi, ki se lahko uporabijo za proizvodnjo obnovljive energije.

Proizvodnja mleka v EU znaša 164,8 milijonov ton (leto 2014), večina tega je kravjega. To mleko se procesira v zelo pisano paleto svežih in predelanih produktov skozi procese, ki pa dajo signifikantne količine odpadkov. Njihove karakteristike lahko povzamemo v sledečih lastnostih: visoka vsebnost organskih snovi (predvsem beljakovine, maščobe in sladkorje – laktoze), precejšnje nihanje v pH vrednosti (4,2–9,4), relativno visoka vsebnost suspendiranih snovi (do 2 g/L) in pa seveda velika nihanja v času nastanka in količini nastanka (povzeto po Kosseva in sod., 2003). V splošnem jih lahko razdelimo v mlekarniško odpadno vodo, sirotko različnih vrst, odpadni produkti ter mulj iz mehanskih stopenj čistilnih naprav za odpadno vodo. Nekateri v kategorijo mlekarniških odpadkov štejejo tudi govejo gnojevko. Karakteristike odpadnih tokov so prikazane v tabeli 1.

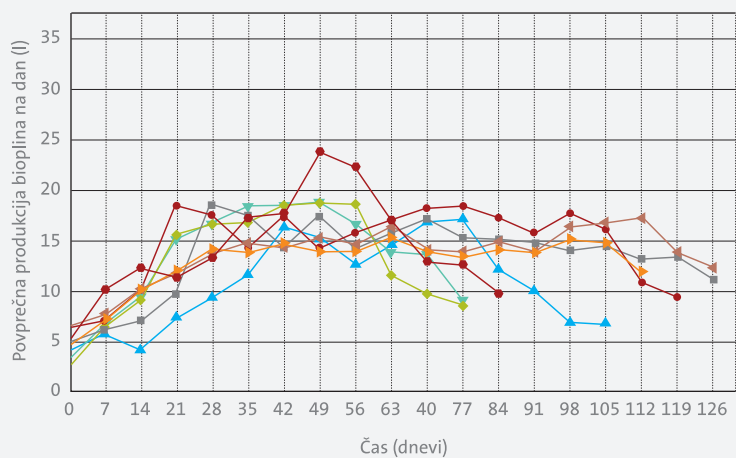
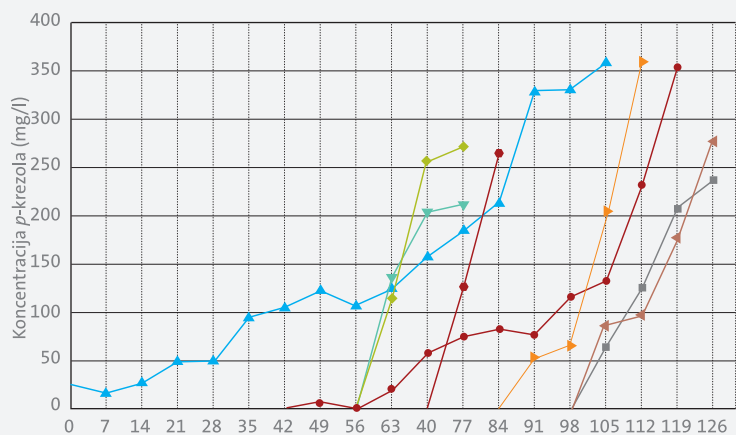
Anaerobna obdelava odpadnih tokov je najbolj ekonomična možnost tako v pivovarniški kot tudi v mlekarniški industriji. Zadnja desetletja se je veliko raziskovalo na tem področju (Demirel in sod., 2005) in pozitivni učinki anaerobne obdelave so zaradi cen energentov kot tudi taks za obremenjevanje okolja vedno bolj očitni. Iz mlekarniške odpadne vode je s

proizvodnjo bioplina namreč mogoče pridobiti do 30 % obnovljive energije za toplotne potrebe proizvodnje. K odpadni vodi je mogoče dodati tudi odpadne substrate (kot je pokvarjeno mleko, smetana in jogurti), ki se nato brez težav anaerobno razgradijo in povečajo delež obnovljive energije. Odpadne produkte lahko dodajamo odpadni vodi, ker je njihova količina relativno majhna v primerjavi s količino odpadne vode, medtem ko pa je količina sirotke velika in se običajno obravnava posebej. V literaturi lahko zasledimo (Traversi in sod., 2013), da je anaerobna obdelava sirotke težavna zaradi nizke alkalitete in visokega KPK (hitro zakisanje in preobremenitev metanogene faze), zato je potrebno dodajanje sredstev za povišanje alkalitete ali pa mešanje z drugimi substrati, ki vsebujejo visoko alkaliteto. Tako se je v preteklosti precej raziskovalo na ko-digestiji sirotke in goveje gnojevke. Skupna digestija da izjemne sinergijske učinke, ki jih obdelava vsakega substrata posebej ne bi (Traversi in sod., 2013). Tako se lahko sirotka anaerobno razgradi brez dodatkov, prav tako pa je razgradnja gnojevke precej boljša. Tak način predelave sirotke se lahko uporablja na že obstoječih napravah za predelavo gnojevke. V literaturi zasledimo (Comino in sod., 2012), da so dosegli v obdelavi mešanice sirotke in goveje gnojevke metansko proizvodnjo 211 m<sup>3</sup>/tono hlapne snovi in KPK razgradnjo 74 %, kar je precej bolje kot pri sami gnojevki.

Za obdelavo mlekarniških odpadnih vod se uporabljajo konvencionalni procesi z granulirano biomaso, podobno kot pri pivovarniških procesih. Pri tem je potrebno biti pozoren na vsebnost maščob, ki lahko povzročajo težave pri razgradnji, ne toliko zaradi biorazgradljivosti kot zaradi fizikalnih in mehanskih lastnosti. Konvencionalni anaerobni procesi za odpadne vode se vodijo v temperaturnem območju med 30 in 38° C, v katerem je večina mlečnih maščob še v trdnem agregatnem stanju. Trdno stanje maščob povzroča čisto mehanske težave v reaktorju z granulirano biomaso, saj se obnašajo kot delci, kar pa upočasnjuje razgradnjo. Prav tako maščobe plavajo na vodi tako v reaktorju z granulirano biomaso povzročajo izplavanje granul, ki se rade prilepijo na maščobne delce,

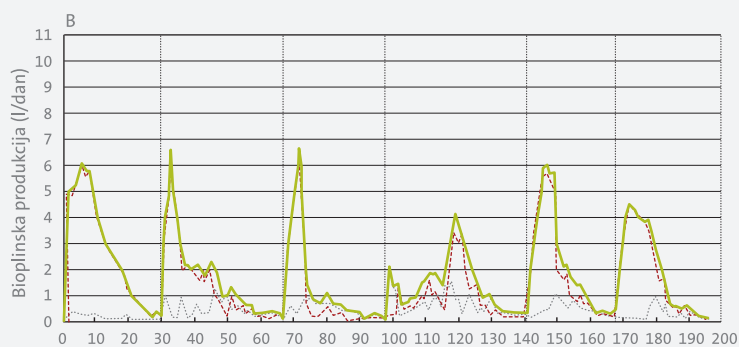
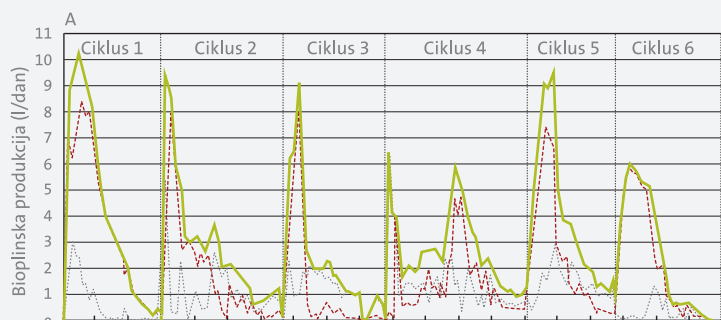
SUBSTRAT	KPK (g/l)	PH	SUHA SNOV (g/l)	HLAPNA SNOV (g/l)
Odpadna smetana in skuta (30 %)	850–860	8–11	0,35–1,00	0,33–0,94
Odpadno mleko 3,5 %	210–760	6.92	0,34–1,73	0,25–0,83
Odpadno mleko <1,5 %	9–100	6.92	0,09–0,45	0,08–0,42
Sirotka	68–75	3,5–6,5	0,5–2,5	0,4–2,3
Goveja gnojevka	180–250	7,0–7,2	196–204	162–169

Tabela 1 – Karakteristike odpadnih mlekarniških tokov (povzeto po Demirel in sod., 2005) in (Kosseva 2013))



- mehanška predobdelava
- termo-kemična predobdelava (mezofilno območje)
- termo-kemična predobdelava (termofilno območje)
- kemična predobdelava (alkalna)
- kemična predobdelava (kislá)
- biološka predobdelava
- negativna biološka kontrola
- neobdelan substrat

Slika 2. Koncentracije p-krezol-a in proizvodnja bioplina med konvencionalno anaerobno digestijo pivskih tropin z različnimi pred-obdelavami (povzeto po Sežun in sod., 2011)



- Skupna produkcija
- ..... Produkcija SS\_AD
- - - Produkcija reaktorja z granulirano biomaso



Slika 3 – Bioplinska produkcije iz pivskih tropin v dvostopenjski fazno ločeni anaerobni digestiji (povzeto po Panjičko in sod., 2016) in slika tropin pred in po digestiji

zato se v marsikateri aplikaciji obdelave uporabljajo flotatorji maščob in se le-te odstranijo ter obdelajo posebej v konvencionalni bioplinarni.

Zaradi tako otežene razgradnje se po literaturnih podatkih pojavljajo tudi vmesni produkti nepopolne razgradnje, ki lahko delujejo inhibitorno (Yu in Fang, 2001). Težava z maščobami se lahko reši tako, da se namesto konvencionalnega mezofilnega temperaturnega področja (30–38° C) uporabi termofilno področje (50–60° C). Pri tej temperaturi so maščobe v tekočem agregatnem stanju in substrat je tako lažje dostopen mikroorganizmom za razgradnjo, kar ne povzroča mehanskih in fizikalnih težav (Zupančič in Jemec, 2010). Na ta način se lahko zmanjša tudi volumen naprave in izločijo se lahko flotatorji. Zadnje čase se uporabljajo tudi dvostopenjski sistemi, kjer se za maščobno bogate tokove uporabi majhna predstopnja v termofilnem področju, v kateri se maščobe delno razgradijo do stopnje, ki je popolnoma in brez težav razgradljiva v mezofilnem področju in tako konvencionalnem reaktorju z granulirano biomaso. Taka rešitev se običajno aplicira na že obstoječih napravah, ki se nadgrajujejo za sprejem maščobnih substratov, ki so zelo ugodni za pridelavo bioplina, saj dajo izjemno visok doprinos, tudi do 1 m<sup>3</sup>/kg hlapne snovi, zato se vedno bolj upoštevajo kot energetski substrati ne samo v mlekarčni industriji ampak tudi drugod.

Za zaključek lahko povemo, da je anaerobni proces in tako proizveden bioplin zelo ekonomičen način, kako predelati odpadne tokove v prehranski industriji in je za uspešno podjetje že skoraj nujno, da se na tak način lotijo svojih odpadnih tokov. Ravno zaradi dobre ekonomike anaerobnih procesov je anaerobna obdelava tako odpadne vode, kot tudi drugih substratov, ki jih dodamo odpadni vodi ali jih integriramo v sistem obdelave odpadne vode, po našem mišljenju trenutno edini pravi način reševanja odpadnih tokov prehranske industrije.

#### Reference:

1. Alvarado-Lassman, A., Rustrián, E., García-Alvarado, M.A., Rodríguez-Jiménez, G.C., Houbron, E., 2008. Brewery wastewater treatment using anaerobic inverse fluidized bed reactors. *Bioresource Technology* 99, 3009-3015.
2. Comino, E., Riggio, V.A., Rosso, M., 2012. Biogas production by anaerobic co-digestion of cattle slurry and cheese whey. *Bioresource Technology* 114, 46–53
3. Connaughton, S., Collins, G., O'Flaherty, V., 2006. Psychrophilic and mesophilic anaerobic digestion of brewery effluent: A comparative study, *Water Research* 40, 2503-2510.
4. Demirel, B., Yenigun, O., and Onay, T. T. 2005. Anaerobic treatment of dairy wastewaters:

A review. *Process Biochemistry* 40, 2583–2595.

5. Kosseva, M.R., 2013. Management and Processing of Food Wastes. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, from *Comprehensive Biotechnology* (Second Edition) 6, 557-593.
6. Kosseva, M.R., Kent, C.A., Lloyd, D.R., 2003. Thermophilic bioremediation strategies for a dairy waste. *Biochemical Engineering Journal* 15, 125–130.
7. Olajire, A.A., 2012. The brewing industry and environmental challenges, *Journal of Cleaner Production* doi:10.1016/j.jclepro.2012.03.003, 1-21.
8. Panjičko, M., Zupančič, G.D., Zelič, B., 2015. Anaerobic biodegradation of raw and pre-treated brewery spent grain utilizing solid state anaerobic digestion. *Acta Chimica Slovenica* 62, 818-827.
9. Panjičko M., Zupančič G.D., Marinšek Logar R., Tišma M., Zelič B. 2016. Anaerobic digestion of brewery spent grain as a mono-substrate in a two-stage anaerobic digestion using solid-state digestion reactor and granulated biomass reactor. 2nd SEE SDEWES Conference Piran 2016: 2nd South East European Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, June 15-18, 2016, Piran, Slovenia
10. Sežun, M., Grilc, V., Zupančič, G.D., Marinšek-Logar, R., 2011. Anaerobic digestion of brewery spent grain in a semi-continuous bioreactor: inhibition by phenolic degradation products. *Acta Chimica Slovenica* 58, 158-166.
11. Traversi, D., Bonetta, S., Degan, R., Villa, S., Porfido, A., Bellerio, M., Carraro, E., Gilli G., 2013. Environmental Advances Due to the Integration of Food Industries and Anaerobic Digestion for Biogas Production: Perspectives of the Italian Milk and Dairy Product Sector. *BioEnergy Research* 6, 851-863.
12. Yu, H.Q., Fang, H.H.P., 2001. Acidification of mid- and high-strength dairy wastewaters. *Water Research* 35, 3697–3705.
13. Zupančič, G.D., Škrjanec, I., Marinšek Logar, R., 2012. Anaerobic co-digestion of excess brewery yeast in a granular biomass reactor to enhance the production of biomethane. *Bioresource Technology* 124, 328-337.
14. Zupančič, G.D., Jemec, A., 2010. Anaerobic digestion of tannery waste: Semi-continuous and anaerobic sequencing batch reactor processes. *Bioresource Technology*, 101, 26-33.
15. Zupančič, G.D., Roš, M., Klemenčič, M., Oset, M., Marinšek-Logar, R., 2016. Biogas production from brewery yeast in an EGSB Reactor. *Brauwelt international* 34, 108-113.