

Zbrinjavanje pivskog tropa kroz proizvodnju energije u malim pivovarama - primjer „Zmajska pivovara“

Puškaric, Andrea

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Agriculture / Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:302174>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-12**



Repository / Repozitorij:

[Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



Zbrinjavanje pivskog tropa kroz proizvodnju energije u malim pivovarama – primjer „Zmajska pivovara“

DIPLOMSKI RAD

Andrea Puškarić

Zagreb, rujan, 2021.



Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



Diplomski studij:

Poljoprivredna tehnika - Mehanizacija

Zbrinjavanje pivskog tropa kroz proizvodnju energije u malim pivovarama – primjer „Zmajska pivovara“

DIPLOMSKI RAD

Andrea Puškarić

Mentor:

doc. dr. sc. Nikola Bilandžija

Zagreb, rujan, 2021.



Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



IZJAVA STUDENTA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, **Andrea Puškarić**, JMBAG 0178095966, rođen/a 20.09.1993. u Bjelovaru, izjavljujem da sam samostalno izradila/izradio diplomski rad pod naslovom:

Zbrinjavanje pivskog tropa kroz proizvodnju energije u malim pivovarama – primjer „Zmajska pivovara“

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica/jedini autor ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznata/upoznat s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana _____

Potpis studenta / studentice



Sveučilište u Zagrebu
Agronomski fakultet

University of Zagreb
Faculty of Agriculture



IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studenta/ice **Andrea Puškarić**, JMBAG 0178095966, naslova

Zbrinjavanje pivskog tropa kroz proizvodnju energije u malim pivovarama – primjer „Zmajska pivovara“

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

potpisi:

- | | | | |
|----|--------------------------------|--------|-------|
| 1. | doc. dr. sc. Nikola Bilandžija | mentor | _____ |
| 2. | doc. dr. sc. Vanja Jurišić | član | _____ |
| 3. | prof. dr. sc. Neven Voća | član | _____ |

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Tehnologija proizvodnje piva	3
2.1. Sastojci za proizvodnju piva	3
2.2. Tehnološki proces proizvodnje piva	6
2.3. Pivski trop	8
3. Upotreba biomase u energetske svrhe.....	9
3.1. Biomasa.....	9
3.2. Kogeneracija/trigeneracija	9
3.3. Izgaranje biomase	10
3.4. Postupci pripreme pivskog tropa u procesu izgaranja.....	12
3.4.1. Odvlaživanje	12
3.4.2. Sušenje	13
3.4.3. Peletiranje	15
3.4.4. Izgaranje.....	16
3.5. Proizvodnja bioplina	17
3.6. Bioplinsko postrojenje	18
3.6.1. Anaerobna digestija pivskog tropa.....	20
3.7. Agregati za konverziju toplinske energije i bioplina	21
3.7.1. Parna turbina	21
3.7.2. Organski Rankineov ciklus	22
3.7.3. Plinski motor s pilot paljenjem	23
3.7.4. Modularni CHP sustavi	24
4. Proizvodnja energije iz pivskog tropa – primjeri dobre prakse	25
4.1. Pročišćavanje otpadnih industrijskih voda u pivovari Carlsberg	25
4.2. Pivovara Laško.....	25
4.3. Pivovara Černá Hora.....	26
5. Upotreba pivskog tropa u neenergetske svrhe	27
5.1. Ishrana životinja.....	27
5.2. Proizvodnja papira	27
5.3. Adsorbent.....	27
5.4. Supstrat za uzgoj mikroorganizama	27
5.5. Komponenta opeke	27
6. Cilj istraživanja	28
7. Materijali i metode.....	29

7.1.	Materijali.....	29
7.1.1.	Uzorkovanje pivskog tropa.....	29
7.1.2.	Podatci o potrošnji energije u Zmajskoj pivovari	30
7.2.	Metode	30
7.2.1.	Određivanje vlage	30
7.2.2.	Sadržaj pepela	31
7.2.3.	Sadržaj hlapljive tvari	31
7.2.4.	Fiksirani ugljik	31
7.2.5.	Određivanje ogrjevne vrijednosti.....	32
7.2.6.	Ukupna količina ugljika, vodika, dušika i sumpora	32
7.2.7.	Energetski potencijal biomase	33
8.	Rezultati i rasprava	34
8.1.	Energetska svojstva pivskog tropa iz Zmajске pivovare	34
8.2.	Proizvodnja pivskog tropa Zmajске pivovare.....	35
8.3.	Očekivana proizvodnja energije anaerobnom digestijom	36
8.4.	Očekivana proizvodnja energije neposrednim izgaranjem	38
8.5.	Potencijalna uporaba pivskog tropa - Zmajска pivovara	39
8.5.1.	Anaerobna digestija.....	39
8.5.2.	Neposredno izgaranje.....	40
9.	Zaključak.....	42
10.	Literatura.....	43

Sažetak

Diplomskog rada studentice **Andrea Puškarić**, naslova

Zbrinjavanje pivskog tropa kroz proizvodnju energije u malim pivovarama – primjer „Zmajska pivovara“

U prehrambenoj industriji tijekom procesa proizvodnje nastaju značajne količine biorazgradivog ostatka. Zbrinjavanje takve sirovine predstavlja okolišni problem i dodatne troškove svakoj primarnoj proizvodnji, pa tako i u industriji proizvodnje piva. Pivski trop čini približno 85% ukupnih nusproizvoda u procesu proizvodnje piva. Zbrinjavanje nusproizvoda predstavlja veliki izazov pivskoj industriji zbog velikih količina proizašlog pivskog tropa, njegove niske tržišne vrijednosti te visokog sadržaja vlage koji otežava daljnju manipulaciju. U Hrvatskoj se trenutno većina pivskog tropa kompostira, odlaže na odlagalištima ili prodaje kao stočna hrana. Kompostiranje i odlaganje je može predstavljati veliki ekonomski gubitak za pojedine pivovare. U urbanim sredinama gdje je mala ili nikakva stočarska proizvodnja zbrinjavanje tropa može uzrokovati probleme tijekom primarnog poslovanja. Zbog toga je jedna od opcija zbrinjavanja pivskog tropa kroz proizvodnju energije. U ovom radu razmotrit će se dvije opcije oporabe pivskog tropa - anaerobnom digestijom i direktnim izgaranjem pivskog tropa primjeru Zmajске pivovare u Zagrebu.

Ključne riječi: pivski trop, uporaba pivskog tropa, direktno izgaranje, anaerobna digestija

Summary

Of the master's thesis – student Andrea Puškarić, entitled

Disposal of beer dregs through energy production in small breweries – example on “Zmajska pivovara”

Many biodegradable byproducts are created during production processes in the food industry. Disposal of such byproducts represents an environmental problem, as well as creates significant additional production costs. Brewery spent grain represent approximately 85% of all byproducts created during the beer brewing process. Disposal of such dregs represents a major challenge for the beer industry, due to the large amounts of brewery spent grain created during the brewing process, low market price of the spent grain, and high humidity contained in the spent grain which limits further processing. In Croatia, most brewery spent grain are currently composted, stored on landfills, or sold as livestock feed. Composting and landfill storage is a major financial loss for the breweries. In urban environments with little to none livestock breeding it is usually impossible to dispose of brewery spent grain by selling them as feed. For this reason, energy generation presents itself as a viable option of spent grain disposal. This paper explores two such options of brewery spent grain disposal – anaerobic digestion and combustion of brewery spent grain - on the example of Zmajska pivovara in Zagreb.

Keywords: brewery spent grain, brewery spent grain disposal, combustion, anaerobic digestion

1. Uvod

U hrvatskom zakonu obnovljivi se izvori energije definiraju kao: „Izvori energije koji su sačuvani u prirodi i obnavljaju se u cijelosti ili djelomično, posebno energija vodotoka, vjetra, neakumulirana sunčeva energija, biodizel, biomasa, bioplin, geotermalna energija itd.” (NN 68/2001).

Kao članica europske unije, Republika Hrvatska je prihvatila Europski klimatsko-energetski pakt, Direktivu 2009/28/EZ o poticanju upotrebe obnovljivih izvora energije. Time je u Hrvatskoj do 2020. godine 20% potrošene energije trebalo biti iz obnovljivih izvora. Strategijom energetskog razvoja Hrvatske do 2030. s pogledom na 2050. godinu potrebno je povećati udio proizvodnje obnovljive energije, veću energetsku učinkovitost i smanjenje stakleničkih plinova. Do 2030. planira se povećanje udjela obnovljive energije na 32% - 36,4% u odnosu na cjelokupnu potrošnju energije, a do 2050. na 65% (2009/28/EZ; 2018/851).

Kada se govori o biorazgradivom otpadu najveća prijetnja je produkcija metana, koji je jači staklenički plin od ugljikovog dioksida, a nastaje uslijed razgradnje biootpada na odlagalištima. Čini 3% u ukupnim emisijama stakleničkih plinova prema EU-15 u 1995. godini. Zbog toga EU direktiva o odlagalištima otpada obvezuje članice EU na smanjenje količine biorazgradivog otpada koji odlažu, do 2016. godine. Za neke zemlje je rok produljen do 2020. Prema zakonskoj definiciji: „biootpad znači biorazgradivi otpad iz vrtova i parkova, hrana i kuhinjski otpad iz kućanstava, ureda, restorana, veleprodaje, kantina, ugostiteljskih i maloprodajnih objekata i sličan otpad iz proizvodnje prehrambenih proizvoda.” (2009/28/EZ).

Ciljevi unutar Direktive o odlaganju otpada, vezano uz biootpad:

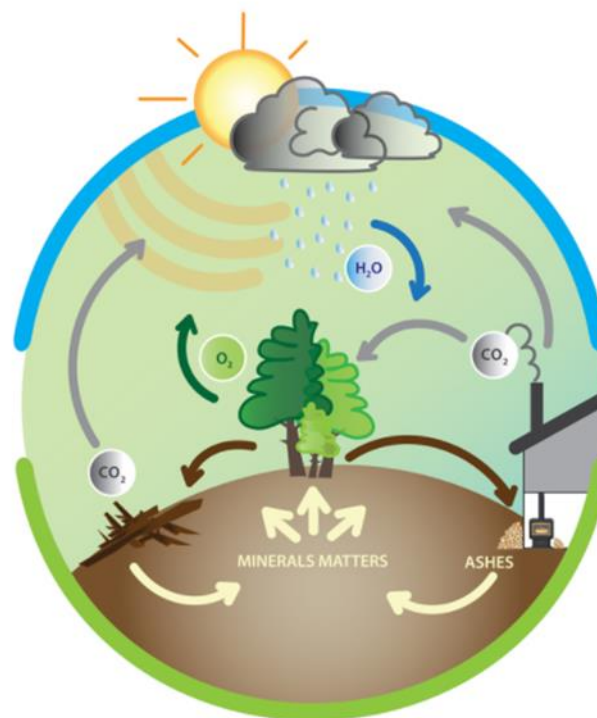
- potrebno povećanje do 2030. godine na 70% recikliranja i pripreme za oporabu komunalnog otpada (uključujući biootpad),
- prestanak odlaganja recikliranog otpada do 2025. (uključujući plastiku, papir, metale, staklo i biootpad) na odlagališta za neopasni otpad – korespondira s maksimalnom stopom odlaganja od 25%,
- mjere usmjerene na smanjenje proizvodnje otpada od hrane za 30% do 2025.,
- uvođenje odvojenog prikupljanja biootpada.

Biootpad se može koristiti u spalionicama, kompostanama i bioplinskim postrojenjima. Kod spalionica i bioplinskih postrojenja dolazi do oporabe energije iz biootpada. Nastala toplinska energija iz spalionica može se koristiti u kućanstvima, u sklopu industrije u proizvodnim procesima ili kogeneraciji. Bioplinska postrojenja iz biootpada proizvode bioplin koji se može koristiti kao zamjena za zemni plin, za sagorijevanje u kogeneracijskim postrojenjima ili pročišćen, kao gorivo za prijevozna sredstva (2009/28/EZ; 2018/851).

Biootpadom se općenito može smatrati kuhinjski otpad i vrtni otpad iz kućanstva, biorazgradivi otpad iz parkova, hrana i otpad iz ugostiteljskih objekata, biorazgradivi otpad iz pogona za proizvodnju i preradu hrane, drveni otpad iz drvnoprerađivačke industrije, žetveni i rezidbeni ostatci iz poljoprivrede i sl. Tri su načina zbrinjavanja biootpada: kompostiranje, spaljivanje i

anaerobna digestija. Spaljivanjem i anaerobnom digestijom se može proizvesti toplinska i/ili električna energija. Ove metode zbrinjavanja biootpada su CO₂ neutralne. Ugljična neutralnost je balans između emisija CO₂ u atmosferu i njegove apsorpcije u tzv. ponore ugljika. Ponori ugljika su sustavi koji apsorbiraju više ugljika nego što ga emitiraju, to su šume, tlo i oceani. U domeni biootpada CO₂ neutralnost znači da biljka gorenjem emitira jednaku (ili manju) količinu CO₂ od one koju je apsorbirala iz atmosfere, shema tog procesa prikazana je na slici 1.

Osim problema s emisijama CO₂ u atmosferu, spaljivanjem i anaerobnom digestijom se smanjuju emisije metana u atmosferu (metan je jači staklenički plin). Anaerobna digestija je zatvoreni sustav unutar kojeg nastaje bioplin, a dvije trećine bioplina je metan. On se sagorijeva u motoru kako bi se proizvela toplinska i električna energija ili se pročišćava i koristi kao gorivo za transportna sredstva. Gorenjem metana nastaju CO₂ i voda. Voda ne predstavlja ekološki problem, a CO₂ je neutralan jer je nastao iz biootpada (Pavlas i sur. 2020).



Slika 1. Kruženje CO₂ u prirodi (<https://www.drolet.ca/en/wood-a-carbon-neutral-source-of-heating/>)

2. Tehnologija proizvodnje piva

2.1. Sastojci za proizvodnju piva

Slad su prokljivale žitarice i on predstavlja glavnu komponentu u proizvodnji piva. Sadrži škrob koji se ukomljavanjem pretvara u saharide dostupne kvascima za fermentaciju. Od svih žitarica najčešće se koristi ječam i nešto manje pšenica, ali se mogu koristiti i raž, zob, heljda (za bezglutensko pivo), sirak (u Africi), kukuruzna krupica ili riža, kao nadopuna osnovnom sladu (Karlović i sur. 2020).

Ječmeni slad se dobiva naklijavanjem pivarskog ječma, a zatim sušenjem ili pečenjem na različitim temperaturama, čime se dobivaju različiti tipovi slada. Pivski ječam je dvoredni, jari ili ozimi; sortno čist, zdrav ječam s hektolitarskom masom od 68 do 72 kg, težinom 1.000 zrna od 40 do 46 g, sadržajem vode od 11 do 14%, sadržajem bjelancevina od 10 do 11,5% i klijavošću od najmanje 95%. Osnovne grupe slada su bazni i specijalni. Upotrebom specijalnih vrsta slada ciljano se utječe na okus, boju, miris i ostala svojstva piva (npr. prženi pšenični i prženi ječmeni slad, karamel-slad, aromatični slad i melanoidni-slad). Prženi pšenični i prženi ječmeni slad proizvode se prženjem gotovog sušenog slada. Tijekom prženja razvijaju se aromatične tvari tamne boje koje pivu daju karakterističan prženi okus koji može asociirati na čokoladu ili kavu. Karamelni se slad proizvodi od zelenog slada (prokljalo zrnje), u posebnim spremnicima za prženje. Zrno se saharificira na umjerenj temperaturi, potom se karamelizira, suši i prži, jače ili slabije, ovisno o vrsti i afinitetima. Tijekom saharifikacije (stvaranje šećera) formiraju se sastojci koji sladu daju tipičan okus i boju. U peći za sušenje aromatični i melanoidni slad podvrgavaju se intenzivnom sušenju korištenjem posebno ugrijanog zelenog slada. Zbog posebnog postupka sušenja dolazi do takozvane Maillard-ove reakcije u intenzivnoj mjeri, što rezultira vrlo tamnim sladom i ugodnom aromom (slika 2.) (Panjičko 2015; Polášek 2017; Dudek i sur. 2019; Karlović i sur. 2020).



Slika 2. Boje slada (<https://www.malteurop.com/en/node/178>)

Hmelj (lat. *Humulus lupulus*) je biljka penjačica iz porodice *Cannabaceae*, čije se šišarke ili peleti šišarka (slika 3.) koriste u proizvodnji piva i daju mu posebnu aromu i gorčinu. Prije nego se hmelj ustalio u pivarstvu koristili su se razni začini u svrhu konzerviranja i aromatiziranja piva. Trenutno se u pivarskoj industriji koristi preko 80 sorti kultiviranog hmelja, a nove se razvijaju svakog dana. Neke od najpoznatijih sorti su Saaz (slika 4.), Golding, Hallertau, Cascade, Columbus, Nelson Sauvign, Aurora (slovenska sorta koja se nekad uzgajala i u Hrvatskoj) i mnoge druge. Hmeljne smole u šišarkama primarno sadrže alfa kiseline i esencijalna ulja. Kuhanjem hmelja dolazi do izomerizacije alfa kiselina i nastaju izo-alfa kiseline, koje su topive u vodi i pivu daju karakterističnu gorčinu. Za dobru iskoristivost alfa kiselina hmelj je potrebno kuhati 60-90 min. Esencijalna ulja daju karakterističan miris i okus pivu, no lako su hlapiva te se hmeljevi bogati ovim uljima dodaju tek na kraju kuhanja ili čak u hladnu fermentiranu sladovinu (Polášek 2017; Dudek i sur. 2019).



Slika 3. Hmelj; peleti i češeri (prilagođeno: <https://petrovec-hops.com/sr/ctz-2/>; <https://www.geterbrewed.com/cascade-bbc-enhanced-hop-pellets/>)



Slika 4. Nasadi Saaz hmelja u pokrajini Žatec, Češka Republika (<https://www.mesto-zatec.cz/mesto/aktualne/zatec-a-krajina-zateckeho-chmele-usiluje-o-zapis-na-seznam-svetoveho-dedictvi-2550cs.html>)

Pivski kvasac fermentira šećere iz slada, produkti fermentacije su alkohol i CO₂ i oni daju organoleptička svojstva pivu. U pivarskoj industriji se koriste deseci sorti kvasca koji, osim osnovne funkcije fermentacije, generiraju razne okuse i mirise karakteristične za pojedine tipove piva. Kvasci se dijele na lager kvasce (donjeg vrenja), ale kvasce (gornjeg vrenja) i divlje kvasce. Divlji kvasci su se koristili prije nego su ljudi naučili kultivirati kvasce, neke pivovare ih koriste i danas, no ne koriste se u masovnoj proizvodnji. Fermentacija divljim kvascima zove se spontana fermentacija. Ale kvasci (*Saccharomyces cerevisiae*) fermentiraju na višim temperaturama. Većina fermentacije se odvija pri vrhu fermentora, a kako kvasci postaju dormantni padaju na dno fermentora. Lager kvasci (*Saccharomyces pastorianus*) (slika 5.) fermentiraju na nižim temperaturama i na dnu fermentora. Zbog niže temperature fermentacije moraju duže odležavati. Tijekom fermentacije ale kvasaca nastaje mnogo aromatskih spojeva, dok lager kvasac daje ujednačeniji okus i arome pivu (Karlović i sur. 2020).



Slika 5. Pivski kvasac (<https://learn.kegerator.com/dry-yeast/>)

Najveći udio piva čini voda. Većina pivovara koristi RO (Reverzna Osmoza) filtere uz pomoć kojih demineraliziraju vodovodnu vodu. Nakon toga pripremaju svoju vodu dodavanjem određenih kemijskih spojeva (najčešće minerala) dok ne dobiju željenu tvrdoću vode koja odgovara određenom stilu piva. Neke pivovare koriste izvorsku vodu, prema kojoj su tradicionalno nastala njihova piva. Na temelju lokalne vode i njenog sadržaja minerala razvili su se različiti stilovi piva. Npr. meka voda češkog Plzena dovela je do razvoja popularnog Pilsnerovog lagera, a tvrda voda s puno sulfata odgovorna je za engleske stoutse, portere i bitter (Karlović i sur. 2020).

2.2. Tehnološki proces proizvodnje piva

Drobljenje slada je mehanička priprema slada za ekstrakciju. Time se olakšavaju i ubrzavaju biokemijski procesi u daljnjoj proizvodnji (Panjičko 2015; Bolwig i sur. 2019)

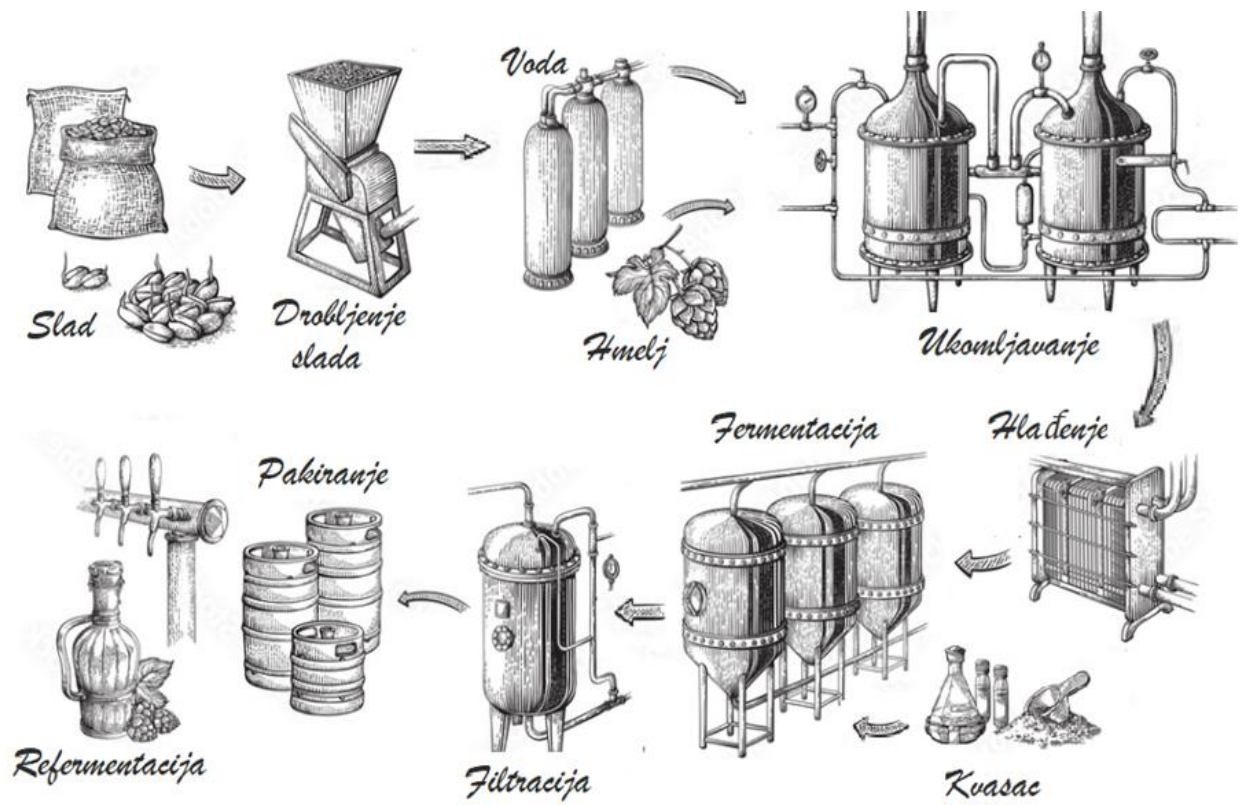
Komljenje je postupak miješanja sladne prekrupe i vode, u kojem se odvijaju enzimatske reakcije pretvaranja škroba iz zrna u topive i fermentabilne šećere. Glavni enzimi koji sudjeluju u ukomljavanju su alfa-amilaza i beta-amilaza. Za djelovanje enzima važna je odgovarajuća temperatura - 70 °C za alfa-amilazu te 62 °C za beta-amilazu. Kontroliranjem temperature kontrolira se djelovanje alfa i beta-amilaze i time se određuje stupanj konverzije šećera i utječe na buduće pivo. Niže temperature unutar raspona djelovanja enzima za konverziju škroba stvaraju više fermentabilnih šećera, a više temperature stvaraju više nefermentabilnih šećera (Panjičko 2015; Bolwig i sur. 2019).

Filtracijom/cijeđenjem sladovine potpuno se otklanjaju neželjeni sastojci iz komine (zrna, pljevice zrna, neotopljene bjelančevine itd.). Dobivena komina se cijedi od ostataka zrnja i pretače u posudu za kuhanje s hmeljem (Panjičko 2015; Bolwig i sur. 2019).

Kuhanje sladovine s hmeljem omogućava upravljanje viškom vode i regulaciju sadržaja ekstrakta, inaktivaciju enzima i mikroorganizama, koagulaciju proteina, uklanjanje nepoželjnih sastojaka i dodavanje hmelja. Tijekom kuhanja dolazi do ekstrakcije aroma i gorčine iz hmelja. Kuhanjem hmelja dolazi do izomerizacije alfa-kiselina i nastajanja izo-alfa kiselina, koje su topive u vodi i pivu te daju karakterističnu gorčinu. Za dobru iskoristivost alfa-kiselina hmelj je potrebno kuhati 60-90 min. Hmeljena sladovina se hladi, bistri, aerira te pumpa u fermentacijske tankove (Panjičko 2015; Bolwig i sur. 2019).

U fermentacijskim tankovima pivski kvasaci razgrađuju šećer maltozu dobivenu ukomljavanjem slada. U procesu razgradnje maltoze kao produkti nastaju čisti CO₂ te etilni alkohol. Bistrio pivo ostaje u tanku na odležavanju i daljnjem bistrenju. Glavna fermentacija u prosijeku traje 3-7 dana i u to vrijeme nastaje najveća količina etilnog alkohola. Naknadno vrenje karakterizira lagana fermentacija šećera, pri kojoj se provode isti procesi kao kod glavnog vrenja, ali su sporiji. Brzina biokemijskih procesa se smanjuje uslijed nižih temperatura i manjeg broja kvasca u pivu jer se većina kvasca uklanja po završetku glavnog vrenja. Naknadna fermentacija ili odležavanje traje u prosijeku 3-6 tjedana i za to vrijeme pivo se karbonizira, oplemenjuje i postiže finalni okus (Polášek 2017; Karlović i sur 2020).

Po završetku odležavanja u tankovima pivo se puni u ambalažu (bačve ili staklene boce, limenke itd.). Ambalaža ima velik utjecaj na gotov proizvod jer je pivo osjetljivo na sunčevu svjetlost i oksidaciju. Staklena ambalaža bi trebala biti smeđe boje jer upija najviše svjetla i dozvoljava da pivo dugo vremena ostane svježije, čak i ako nije skladišteno u idealnim uvjetima (tamna i hladna prostorija). Prije punjenja boce je potrebno isprati sterilnom vodom i napuniti s CO₂ da se umanjí kontakt s kisikom. Po punjenju se pivo pasteurizira da mu se produži trajnost i kvaliteta. Posebne vrste piva se ne pasteuriziraju već se pri punjenju u boce miješaju s malom količinom nefermentirane sladovine i finalno sazrijevaju u boci. Ovakva piva su posebno cijenjena. Slika 6 prikazuje tehnološki proces proizvodnje piva (Polášek 2017).



Slika 6. Tehnološki proces u proizvodnji piva
 (https://stock.adobe.com/search?k=beer+yeast+icon&asset_id=202434176)

2.3. Pivski trop

Trop predstavlja netopive komponente dobivene nakon ukomljavanja, neposredno prije fermentacije te čini oko 85% svih nusproizvoda pivovara. Pri proizvodnji sladovine na 100 kg slada dobije se 100-130 kg tropa (na 100 L piva dobije se oko 20 kg tropa) sa sadržajem vlage između 70-80%. Pivo se proizvodi i konzumira tijekom cijele godine zbog čega nastaju velike količine pivskog tropa koji, ako se ne odlaže pravilno, može predstavljati veliki ekološki problem. Da bi se očuvala kvaliteta tropa, ali i produžio rok trajanja, može ga se sušiti. Osušeni trop treba svesti na oko 10% vlage. Sušenje, osim što sprječava kvarenje, smanjuje volumen tropu, što olakšava skladištenje i transport. Osim sušenja, trop se može konzervirati do tri mjeseca dodavanjem mliječne kiseline, kalijevog sorbata ili organskih kiselina (octena ili mravlja) (Mussatto i sur. 2006; Karlović i sur. 2020).

Pivski trop (slika 7.) je lignocelulozni materijal koji sadrži necelulozne polisaharide, uglavnom hemiceluloze i lignin. Ima visok sadržaj proteina i vlakana. Kemijski sastav tropa ovisi o sorti žitarica, vremenu žetve, sladovini i granulaciji sladne prekrupe. Najčešći sastav pivskog tropa (% suhe tvari) je: celuloza (25,4%), hemiceluloza (21,8%), lignin (11,9%), proteini (24%), lipidi (10,6%), pepeo (2,4%) i neke sporedne komponente poput ferulinske kiseline, kumarske kiseline itd. (Mussatto i sur. 2006; Karlović i sur. 2020).

Lignin sadržan u pivskom tropu ima složenu strukturu, veliku molekulsku masu, kemijski je stabilan i netopljiv. To je ograničavajući čimbenik u proizvodnji bioplina (ometa hidrolizu vlakana), ali ima dobra goriva svojstva (lignin nije poželjan za anaerobnu razgradnju, poželjan je za izgaranje). Prženi sladovi smanjuju biorazgradivost lignina u tropu, a povećavaju njegovu ogrjevnu vrijednost. Količina lignina ovisi o sorti ječma i vrsti slada (Kanauchi i sur. 2001; Praveen i sur. 2010; Manyuchi i sur. 2016).



Slika 7. Pivski trop (<https://www.stompingground.beer/sustainability>)

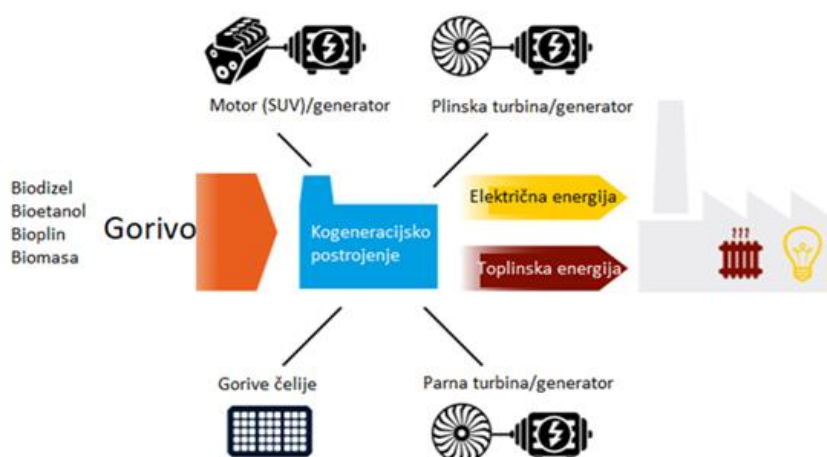
3. Upotreba biomase u energetske svrhe

3.1. Biomasa

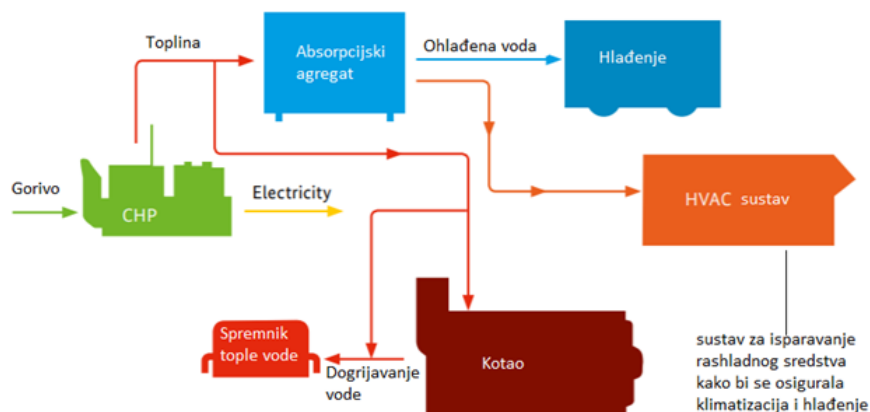
Biomasa po svojoj osnovnoj definiciji uključuje biorazgradivi otpad, drvo i poljoprivredne (otpadne) proizvode, npr. rezanci šećerne repe, ostaci usjeva, ljuske i sl. Biomasa se koristi za procese izgaranja i proizvodnje bioplina, stoga je prikladna za primjenu u kogeneracijskom parno - turbinskom ili ORC sustavu (DFIC 2016).

3.2. Kogeneracija/trigeneracija

Kogeneracija (CHP - *Combined Heat and Power*) je proces u kojemu se proizvodi korisna toplinska energija i električna energija (slika 8). U kogeneracijskom sustavu se otpadna toplina, koja nastaje uslijed proizvodnje električne energije, koristi za grijanje prostora i/ili u proizvodnim procesima. Toplinska energija se može koristiti za zagrijavanje vode ili zraka, zagrijani medij pokreće turbinu i u generatoru proizvodi električnu energiju. Otpadna toplinska energija se koristi za grijanje i tako postaje korisna toplinska energija. Osnovni zadatak kogeneracije je povećati učinkovitost energentu. Trigeneracija (CCHP - *Combined Cooling, Heating and Power*) je proces u kojemu se, uz toplinsku i električnu energiju, proizvodi i rashladna energija (slika 9). Od otpadne toplinske energije u adsorberima ili apsorberima nastaje ohlađena voda. Trigeneracijski sustavi dodatno optimiziraju učinkovitost CHP-a koristeći (otpadnu) toplinu koja se proizvodi za grijanje i/ili hlađenje. Štoviše, CCHP povećava fleksibilnost korištenja otpadne topline jer se proces može prilagoditi sezonskim potrebama za energijom grijanja i hlađenja. Apsorpcijski rashladni agregati često koriste korozivne soli litijevog bromida kao rashladno sredstvo. Ti sustavi obično imaju visoke troškove održavanja zbog posljedica izazvanih korodiranjem. Adsorbenti su relativno nova tehnologija te zbog toga još nisu u širokoj upotrebi. Njihov rad se temelji na interakciji između plinova i krutih tvari (npr. aktivni ugljen, zeolit, silika gel). Adsorpcijski rashladni agregati ne zahtijevaju pokretne dijelove pa su relativno tihi i imaju manje troškove održavanja (DFIC 2016).



Slika 8. Vrste procesa konverzije goriva, tehnologije i energije za kogeneraciju (prilagodeno: DFIC 2016)



Slika 9. Elementi trigeneracijskog sustava (prilagodeno: DFIC 2016)

3.3. Izgaranje biomase

Izraz "biogorivo" obuhvaća različite vrste goriva kao što su biomasa, bioplín, bioetanol ili biodizel. Mogućnosti primjene za kogeneraciju na bazi biomase razlikuju se ovisno o vrsti izvora goriva i tehnologiji. Postoje brojne aplikacije i razne veličine kogeneracija za svaku vrstu tehnologije i goriva na biomasu. Kogeneracije na bazi biogoriva ne uključuju potpuno novu tehnologiju niti različitu tehnologiju kogeneracije od onih prethodno opisanih u radu. Međutim, u većini slučajeva jedinice za izgaranje i tehnologije moraju se prilagoditi kako bi odgovarale posebnim zahtjevima biogoriva (npr. peć na drva ili na pelete). Biogoriva se općenito mogu podijeliti na kruta (biomasa), tekuća (biodizel i bioetanol) i plinovita (bioplín) (Demirbas, 2008).

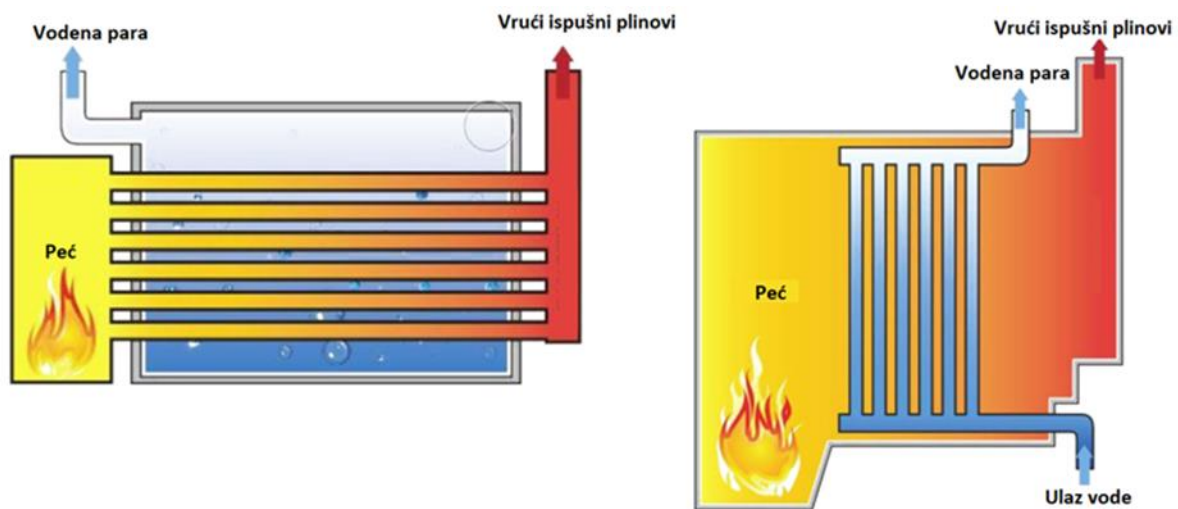
Najčešća upotreba krute biomase je direktno izgaranje koje proizvodi paru u kotlu. Današnji kotlovi sagorijevaju različita goriva, a koriste se za grijanje industrijskih procesa, komercijalno grijanje i proizvodnju električne energije. Kotlovi se razlikuju po konfiguraciji, veličini i kvaliteti proizvedene pare ili tople vode.

Dvije najčešće korištene vrste kotlova za izgaranje biomase su kotlovi s izgaranjem na rešetci i kotlovi s fluidiziranim slojem. Kotlovi s izgaranjem na rešetci izravno sagorijevaju biomasu uz prisustvo "viška" zraka. Izgaranjem se proizvode vrući dimni plinovi koji zatim proizvode vodenu paru preko izmjenjivača topline. Para se koristi izravno za grijanje ili prolazi kroz parnu turbinu i preko generatora proizvodi električnu energiju. Suvremena mehanička ložišta sastoje se od četiri elementa: sustav za unos goriva, nepokretni ili pomični sklop rešetki, sustav za pregrijavanje zraka (koji omogućuje potpuno izgaranje i smanjenje emisija štetnih plinova u atmosferu) i sustav ispuštanja pepela.

Kotlovi s fluidiziranim slojem su tipovi kotlova primarno razvijeni za izgaranje krutih goriva (najviše ugljena). Razvojem tehnologije ovakvi kotlovi danas mogu učinkovito sagorijevati biomasu i druga goriva niske kvalitete koja su teška ili nepraktična za sagorijevanje konvencionalnim metodama.

U ovoj metodi izgaranja gorivo sagorijeva u sloju vrućih inertnih/nezapaljivih čestica (npr. pijesak) suspendiranih uzlaznim strujanjem zraka za izgaranje, koji se ubrizgava s dna

ložišta kako bi se sloj zadržao u fluidiziranom stanju. Fluidizirano kretanje unutar kotla pospješuje proces sagorijevanja jer se uklanjaju CO_2 i krute čestice koje se normalno stvaraju oko čestica goriva. Postoji više izvedbi kotlova s fluidiziranim slojem, od kojih je najučinkovitiji kotao s fluidiziranim slojem pod tlakom. Cijeli kotao je zatvoren unutar velike posude pod tlakom. Sagorijevanje pod tlakom proizvodi visokotlačni tok plinova izgaranja. Nakon što plinovi izgaranja prođu kroz sustav za pročišćavanje vrućih plinova, ubacuju se u plinsku turbinu za stvaranje električne energije, a toplina u vrućem ispušnom plinu može se iskoristiti za zagrijavanje vode (slika 10.). Iako je kotao s fluidiziranim slojem pod tlakom učinkovitiji, kompliciraniji je i skuplji. Troškovi ove tehnologije sagorijevanja veći su troškova ložišta s atmosferski fluidiziranim slojem (Wickwire 2007).



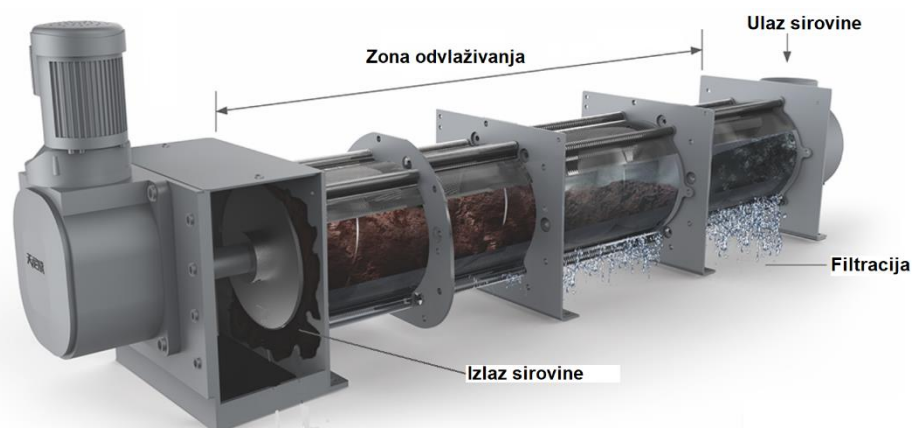
Slika 10. Pojednostavljena shema toplovodnih kotlova (Prilagođeno: Nordholm H. 2020)

3.4. Postupci pripreme pivskog tropa u procesu izgaranja

3.4.1. Odvlaživanje

Pivski trop ima visok udio vlage (~77–81%) pa je podložan kvarenju zbog mikrobiološke aktivnosti. Sušenje se smatra potencijalnom alternativom za skladištenje pivskog tropa. Sušenjem se također smanjuje volumen proizvoda, čime se smanjuju troškovi transporta i skladištenja. Proces sušenja je skup. Da bi se vrijeme sušenja smanjilo, pivski trop se prvo odvlažuje. Mehaničko odvlaživanje se provodi uz pomoć centrifuge ili kontinuiranih preša (npr. kontinuirane preše ili preše s valjcima).

Najčešće se koristi pužna preša. Pužna preša (slika 12.) je vijak s navojem, čiji se promjer povećava. Materijal se umetne u početak vijka, gdje je promjer najmanji, i ide prema kraju, gdje se promjer povećava. Time se povećava tlak u preši te se tako istiskuje višak tekućine iz tropa. Vijak se obično pokreće malim elektromotorom. Cilj prešanja je da se udio vode smanji s početne vlažnosti na oko 45% (slika 11). Takav trop je pogodan za izgaranje u kotlovima koji rade na principu gasifikacije. Kod tih sustava velika su početna ulaganja u opremu za pročišćavanje ispušnih plinova pa za male industrije ovaj proces nije toliko isplativ (Nordholm H. 2020).



Slika 11. Shematski prikaz rada vijčane preše (https://www.tnwen.com/PRODUCTS/SLUDGE_DEWATERING/)

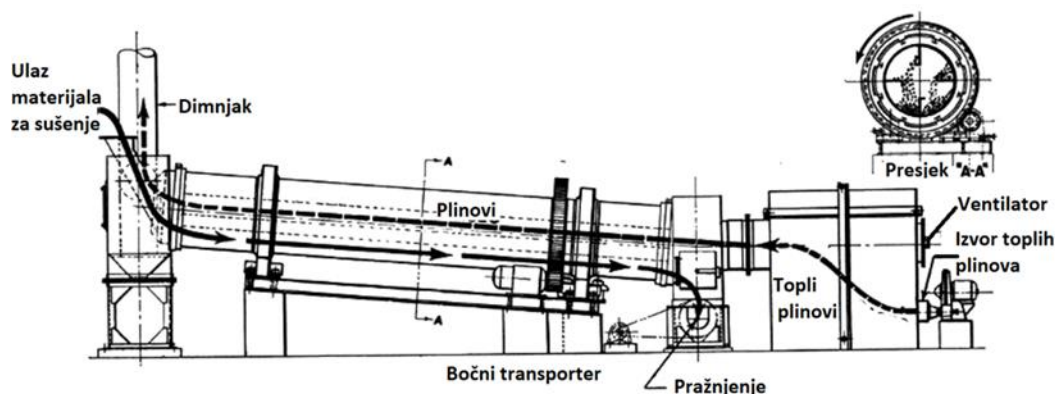


Slika 12. Pužna preša (Nordholm H. 2020)

3.4.2. Sušenje

U ljetnim mjesecima trop se može sušiti na suncu u sloju od 10-15 cm uz okretanje i uklanjanje suhih dijelova dva puta dnevno. Proces traje dva tjedna, a vlažnost ovako sušenog tropa je oko 13% (Brown 2011; Arranz i sur. 2021).

Pivski trop se konvencionalno suši u sušarama na ~60 °C. Tehnike sušenja se dijele na: direktno sušenje (sušenje toplim plinovima izgaranja), sušenje pregrijanom parom, sušenje zagrijanim zrakom i sušenje preko izmjenjivača topline. U kogeneracijskom postrojenju su dostupni plinovi izgaranja i otpadna toplinska energija kojom se može zagrijavati zrak ili izmjenjivač topline. Za sušenje sipke biomase se najčešće koriste rotacijske sušare. U izravno zagrijanoj sušari materijal se stavlja u rotirajući bubanj, gdje dolazi u kontakt s toplim plinovima. Rotacijom bubnja materijal se miješa i time se povećava dodirna površina materijala s toplim plinovima (slika 13.). Na isti način funkcionira rotacijska sušara koja za medij koristi zagrijani zrak ili pregrijanu paru. Indirektna rotacijska sušara ima toplovodne cijevi koje prolaze kroz sredinu rotacijskog bubnja ili su smještene na obodu bubnja. Do sušenja dolazi kada materijal dođe u kontakt s izmjenjivačem topline. Bitno je napomenuti da je tehnika direktnim sušenjem isplativija od indirektnog sušenja. Na slici 14. je prikazana industrijska rotacijska sušara (Nordholm 2020).

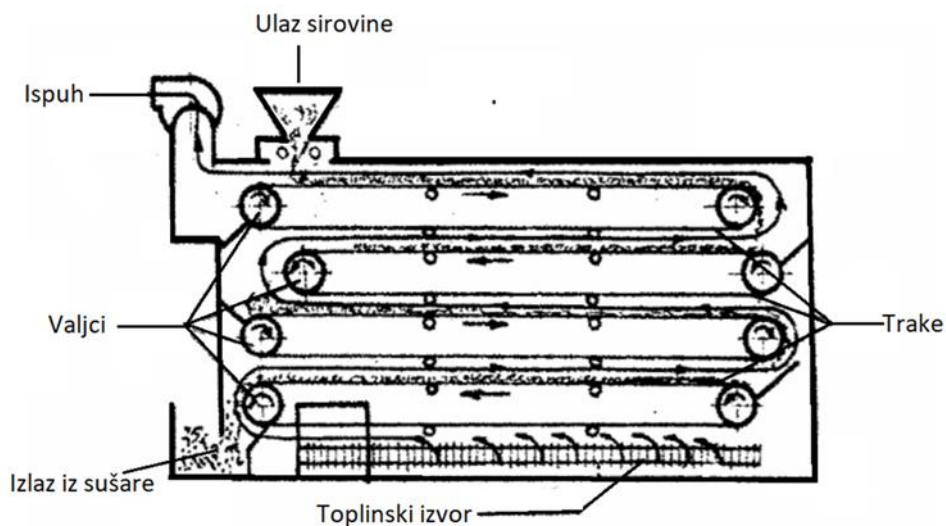


Slika 13. Shema direktne rotacijske sušare (Prilagođeno: Nordholm H. 2020)



Slika 14. Industrijska rotacijska sušara (<https://www.woodpelletmachinecn.com/wood-pellet-machine/the-wood-sawdust-rotary-drum-dryer-machine.html>)

U pivarstvu se trop može sušiti u trakastim sušarama (slika 16), koje su također pogodne za iskorištavanje energije iz kogeneracijskog postrojenja. One imaju manja početna ulaganja, ali su energetske manje učinkovite od rotacijskih. Unutar kućišta sušare nalaze se beskonačne trake. Materijal se na njima giba kroz zagrijani medij i tako se suši. S gornje trake materijal pada na donju sve dok ne dođe do izlaza iz sušare. Sušara se može zagrijavati direktno ili indirektno. Zagrijani medij se ventilatorima tlači u sušaru (slika 15.) (Brown 2011; Arranz i sur. 2021).



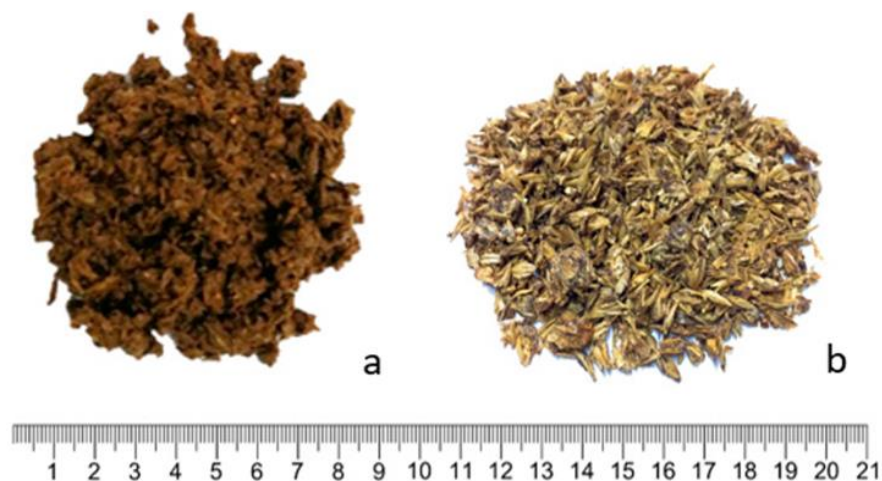
Slika 15. Shema trakaste sušare (Prilagođeno: <https://zir.nsk.hr/en/islandora/object/unin%3A1575/datastream/PDF/view>)



Slika 16. Trakasta sušara (<https://sudaneseyha.net/conveyor-dryer-machine/ce-approved-screen-printing-conveyor-dryer-belt-machine-for-sale.html>)

3.4.3. Peletiranje

Nakon sušenja pivskog tropa dobiva se sipki materijal velikog volumena u odnosu na masu (na slici 17. je prikazan vlažni i suhi trop). Zbog velikog volumena zauzima puno skladišnog prostora i otežava transport. Takav se materijal može doraditi sabijanjem u pelete. Doradenom proizvodu se povećava energetska vrijednost za korištenje u termokemijskim procesima, smanjuje zapremina biomase za skladištenje, omogućava lakše rukovanje i transport te su smanjeni gubici materijala zbog truljenja. Ako su čestice tropa veće od 5 mm, potrebno ih je prije procesa peletiranja usitniti (Arranz i sur. 2021).



Slika 17. a) uzorak tropa prije sušenja b) uzorak tropa nakon sušenja (Arranz J i sur.)

Peletiranje je proces u kojem se sipki i zrnati materijal okrupnjuje u valjke koji se zovu peleti. Njihova veličina se kreće između 2-5 cm. U smjesu za pelete se ponekad mora dodavati vezivo, najčešće su veziva na bazi lignina. Pivski trop je bogat ligninom i škrobom pa u većini slučajeva takva veziva nisu potrebna (ovisno o vlažnosti tropa ponekad se dodaje voda). Trop se stavlja u peletirku (slika 18.), gdje se miješa i pod povišenim tlakom i temperaturom istiskuje kroz perforiranu matricu iz koje izlaze valjkasti peleti. Sirovi peleti su mekani pa se moraju doraditi prženjem. Prženje peleta je proces u kojima se iz peleta gubi višak vode i dolazi do kristalizacijskih procesa, zbog kojih peleti očvrstnu te su prikladni za skladištenje i loženje (Šop 2015; Arranz i sur. 2021).



Slika 18. Peletirka NEGRI P70EHP4 (<https://kosiarka.pl/gb/2747-negri-p70ehp4.html>)

3.4.4. Izgaranje

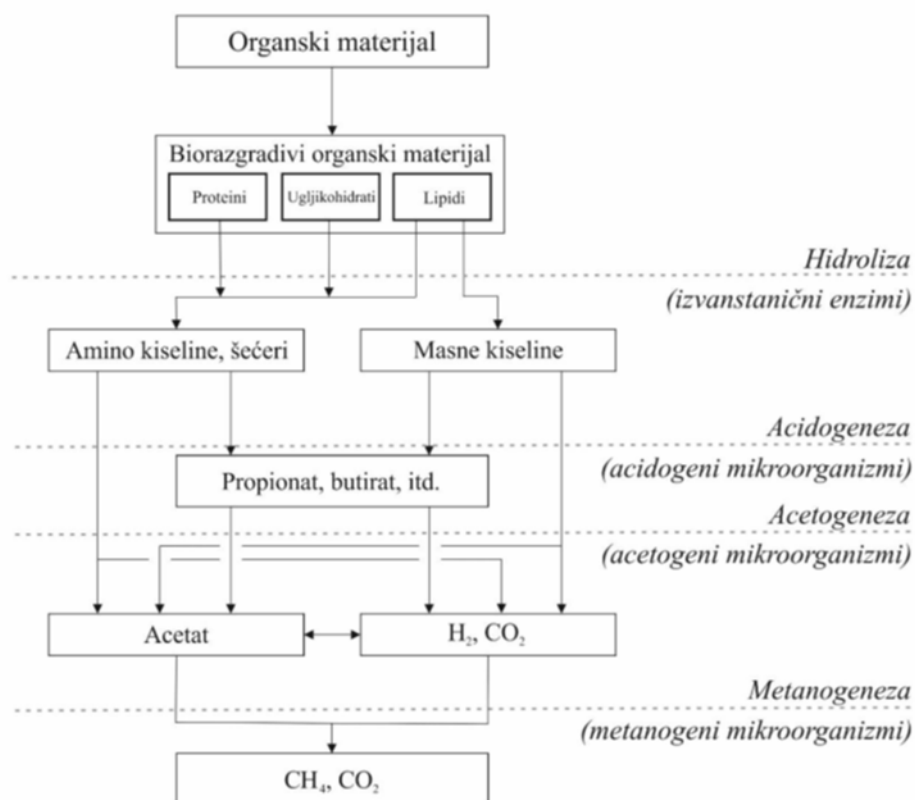
Izbor ložišta ovisi o količini pivskog tropa koji je pivovari na raspolaganju. Kao što je spomenuto, dvije su metode izgaranja pivskog tropa - gasifikacija i direktno izgaranje. Kod gasifikacije pivski trop nije potrebno peletirati i sušiti (dovoljno ga je samo odvlažiti). U ovoj varijanti se smanjuju ekonomski troškovi jer nije potrebno nabavljati peletirku i sušaru, što ujedno smanjuje potrošnju energije i ljudski rad. Iako se troškovi smanjuju na sušenju i peletiranju, povećavaju se zbog pročišćavanja dimnih plinova. Samo taj segment sustava zahtjeva dodatna održavanja i servis. U sustavu za direktno izgaranje su potrebne sušara i peletirka, ali su početna ulaganja u opremu za izgaranje manja i ima manje dijelova zbog kojih bi bili potrebni dodatni servisi. Kotlovi za direktno izgaranje mogu imati ugrađen ili odvojen inox spremnik potrošne tople vode. Kotlovi imaju mogućnost ugradnje opreme za automatsko dodavanje peleta u ložište, svi parametri sustava su digitalizirani što omogućava automatizaciju sustava i daljinsko upravljanje procesom. Slika 19. prikazuje kotlovsku jedinicu s odvojenim spremnikom tople vode i sustavom za automatsko dodavanje peleta (Nordholm 2020).



Slika 19. Kotlovska jedinica s automatiziranim sustavom za dodavanje peleta (<https://www.atmos.eu/en/pellet-boilers/>)

3.5. Proizvodnja bioplina

Bioplin nastaje uslijed mikrobiološkog procesa u anaerobnim uvjetima. Anaerobne bakterije razgrađuju organske materijale čiji su produkt bioplin, toplinska energija, i digestat. Anaerobna razgradnja je proces koji se u prirodi odvija u buragu preživača, prilikom razgradnje mulja u močvarama i sl. Kada govorimo o kontroliranoj anaerobnoj digestiji, za proizvodnju bioplina mogu se koristiti stajski gnoj, gnojovka, gnojnica, žetveni ostaci, organski otpad iz mliječne industrije, organski otpad iz prehrambeno-prerađivačke industrije, organska frakcija mulja nastala pročišćavanjem otpadnih voda, organski otpad iz kućanstava i ugostiteljskih djelatnosti, biljke proizvedene kao energetski nasadi i dr. U procesu anaerobne digestije može se koristiti homogena mješavina dvaju ili više različitih supstrata i to se naziva kodigestija. Anaerobnom digestijom nastaje bioplin. Bioplin je mješavina plinova koja se sastoji od dvije trećine metana (CH_4), jedne trećine ugljikovog dioksida (CO_2) i u manjim količinama vodene pare, amonijaka, vodikovog sulfida, dušika i kisika. Ogrjevna vrijednost bioplina ovisi o količini metana te je poželjno da udio metana bude što veći (udio metana u bioplinu se kreće između 50%-70%). Proces anaerobne digestije može se podijeliti u nekoliko faza: hidroliza, acidogeneza, acetogeneza, metanogeneza (slika 20.). U svakoj od pojedinih faza sudjeluju druge grupe bakterija, a produkti prethodne faze su polazne sirovine za odvijanje iduće faze. Sve faze odvijaju se prostorno i vremenski paralelno jer svakoj grupi bakterija odgovaraju specifični uvjeti (Panjičko M. 2017; Polášek D 2017; Dudek M. i sur. 2019).



Slika 20. Shematski prikaz procesa anaerobne digestije (Panjičko M. 2017)

3.6. Bioplinsko postrojenje

Za stabilnost anaerobne digestije potreban je ujednačen prinos bioplina približno istog sastava te sličan sastav i količina produkata u sve četiri faze digestije. Osiguravanjem uvjeta za stabilnost procesa ostvaruje se pogonska sigurnost i ekonomičan rad bioplinskog postrojenja. Parametri se mogu podijeliti na fizičke, kemijske i mikrobiološke (Martinov i sur. 2012).

Najjednostavnije je kontrolirati i upravljati fizičkim uvjetima. Oni moraju osigurati anaerobne uvjete (najmanje količine kisika mogu ubiti anaerobne mikroorganizme i zaustaviti proces digestije), miješanje sadržaja fermentora (sprječava nastanak kore na površini supstrata, ujednačava supstrat i njegov kontakt s mikroorganizmima i osigurava ujednačenost temperature i supstrata po površini fermentora), održavanje temperature u fermentoru i kontrolirati vrijeme zadržavanja supstrata u fermentoru, usklađeno s količinom supstrata (Seadi i sur. 2010; Martinov i sur. 2012).

Anaerobne uvjete osigurava digestor koji je hermetički zatvorena posuda. Punjenje digestora supstratom se odvija u hermetičkim uvjetima i ispod površinskog sloja digestata kako bi se spriječilo isticanje bioplina. Izvedba digestora se dijeli prema obliku (cilindrični ili pravokutni), materijalu (betonski ili čelični) i orijentaciji (horizontalni ili vertikalni) Unutar digestora se nalaze mehaničke miješalice s lopaticama i malim brojem okretaja kako se ne bi remetila simbioza mikroorganizama, a da se spriječi nastanak kore na supstratu (slika 21.). (Seadi i sur. 2010; Martinov i sur. 2012).



Slika 21 Mehaničke miješalice (Martinov i sur. 2012)

Spremnici za skladištenje bioplina su hermetički, otporni na povišenu temperaturu, tlak, sunčevo zračenje i vremenske utjecaje. Spremnici mogu biti niskog, srednjeg ili visokog tlaka. Niskotlačni spremnici (50 mBar) se izrađuju od specijalne folije (etilen propilen dien monomer - EPDM), izvide se kao kupola iznad digestora ili kao plinski balon. Ako je produkcija plina veća od zapremine skladišta, višak plina sagorjeva na sigurnosnoj plinskoj baklji (Seadi i sur. 2010; Martinov i sur. 2012).

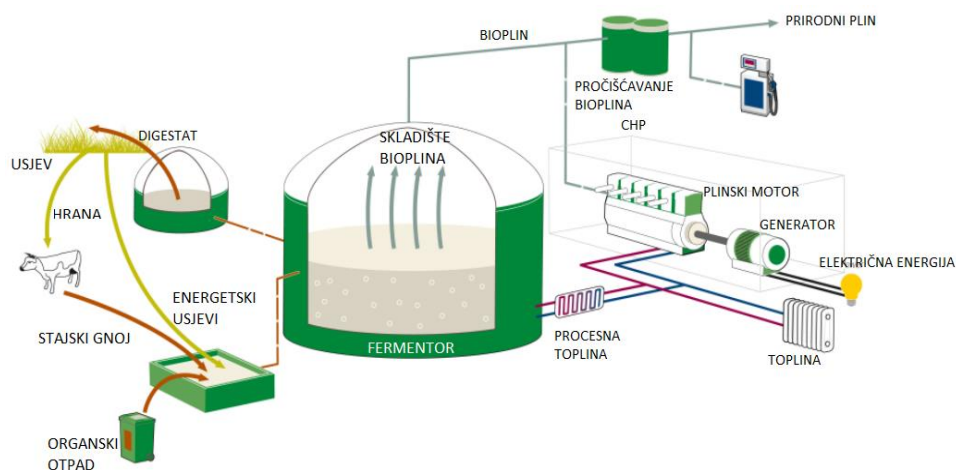
Postoje tri temperaturna režima: psihofilni (< 25 °C), mezofilni (32-42 °C), termofilni (50-57 °C). U psihofilnom režimu nije potrebno zagrijavati supstrat, proces se odvija na temperaturi okoline. Temperatura se povisuje samozagrijavanjem u toku procesa. Proces je spor i ima nizak prinos bioplina. Najčešće fermentori rade u mezofilnom temperaturnom režimu, time se ostvaruje veći prinos bioplina i bolja stabilnost procesa. Fermentori se toplinski

izoliraju i zagrijavaju kako bi se izbjegle oscilacije temperature (slika 22.). Za termofilni režim je potrebno uložiti više energije za održavanje temperature, ali je proces brži i postiže se visok prinos bioplina. Ove temperature su pogodne kada je potrebno eliminirati nepoželjne mikroorganizme iz supstrata. Nusprodukti tehnoloških procesa (supstrati visokih temperatura) pogodni su za digestiju u ovom temperaturnom režimu. Nedostatak termofilnog režima je povećana osjetljivost na temperaturne oscilacije (Martinov i sur. 2012).



Slika 22. Toplovodne cijevi u digestoru (Martinov M i sur. 2012)

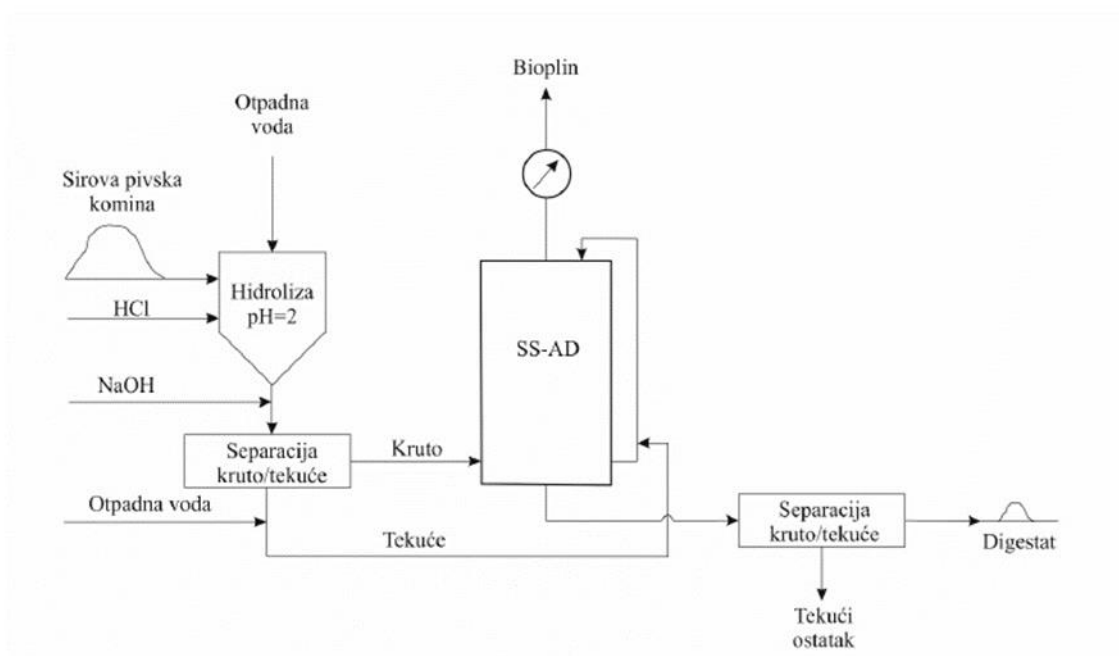
Kemijski sastav supstrata ima velik utjecaj na tok anaerobne digestije. Reakcija (pH) također znatno utječe na sastav i aktivnost bakterija u svim fazama. Pri povećanju ili smanjenju pH izvan optimalnih okvira mikroorganizmi mogu preživjeti, ali im se smanjuje aktivnost i proces se usporava. U procesu anaerobne digestije negativno mogu djelovati inhibitori ako je njihov sadržaj iznad graničnih vrijednosti. Oni u fermentor mogu dospjeti sa supstratom (antibiotici, dezinficijensi, herbicidi, soli, teški metali, razni detergentsi) ili nastati kao međuprodukt faza anaerobne digestije. Na slici 23. prikazana je shema rada bioplinskog postrojenja (Seadi i sur. 2010; Martinov i sur. 2012).



Slika 23. Prikaz rada bioplinskog postrojenja (<https://balkanengineer.com/news/second-biogas-power-plant-launched-macedonia>)

3.6.1. Anaerobna digestija pivskog tropa

Pivski trop je dobar supstrat za proizvodnju bioplina, ali sadrži lignin koji je mikroorganizmima teško probavljiv. Da bi se poboljšala probava lignina u reaktor se može dodati lužina (npr. NaHCO_3) kako bi se povećao pH. Ako se u pivovari pročišćavaju otpadne vode, tada voda i trop ulaze u spremnik za predobradu. U spremnik se prvo dodaje kiselina (najčešće HCl) do pH 2. Ovaj proces se naziva hidroliza. Na izlazu iz spremnika se supstratu dodaje lužina (NaOH), dok se ne postigne optimalni pH. Supstrat se separira na krutu i tekuću fazu. Kruta faza odlazi u reaktor. U reaktoru nastaju bioplin i digestat. Digestat isto ima krutu i tekuću fazu. Kruta faza ide u skladište digestata, a tekuća može ići u spremnik otpadne vode gdje se pročišćava (najčešće se koristi kao poboljšivač tla). Osim kemijske predobrade, moguće su i fizikalne. Fizikalna predobrada je toplinska predobrada. Spremnik za predobradu se zagrijava kako bi se inaktivirali enzimi kvasaca i povećala probavljivost lignina. Shema ovog procesa prikazana je na slici 24. (Zelić 2016; Dudek i sur. 2019).

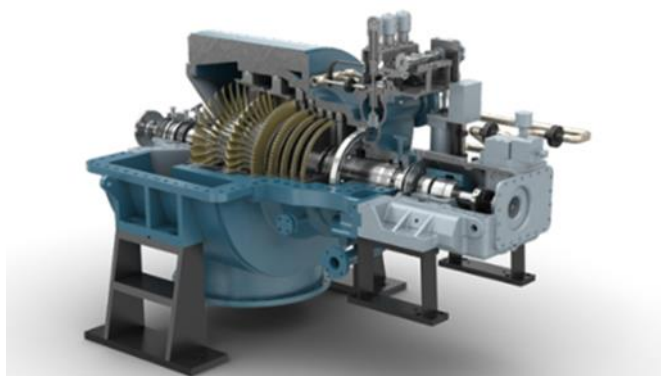


Slika 24. Anaerobna digestija pivskog tropa (Zelić 2016)

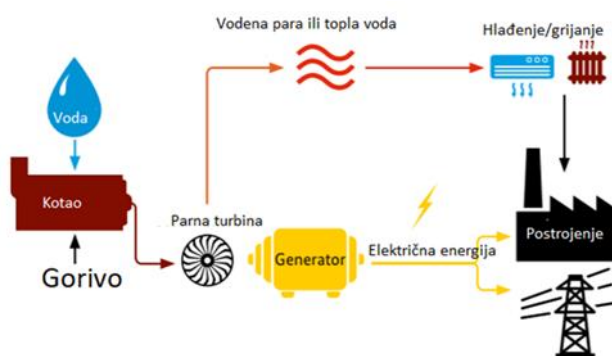
3.7. Agregati za konverziju toplinske energije i bioplina

3.7.1. Parna turbina

Parne turbine rade na principu Rankineovog ciklusa (termodinamički proces koji ulaznu toplinu pretvara u mehanički rad). U ovakve sustave se implementiraju toplovodni kotlovi koji proizvode vodenu paru, a snaga vodene pare pokreće turbinu (slika 25.) koja generira električnu energiju. Kogeneracijske sustave s parnim turbinama karakterizira vrlo mala toplinska efikasnost zato što parne turbine generiraju električnu energiju kao nusprodukt proizvodnje toplinske energije. Kogeneracijski sustavi na bazi parnih turbina obično se koriste u industrijskim procesima gdje su kruta goriva (biomasa) ili otpadni proizvodi lako dostupni za napajanje kotlova (slika 26.). Male parne turbine se koriste u sustavima na biomasu, jer se neki poljoprivredni ili šumarski ostaci mogu koristiti samo za izgaranje. Kapaciteti modernih industrijskih parnih turbina variraju od 45 kW_{el} do velikih parnih turbina s oko 250 MW_{el} (i više za termoelektrane) (Boss 1996).



Slika 25. Parna turbina <10 kW do 25 MW (<https://www.siemens-energy.com/global/en/offersings/power-generation/steam-turbines.html>)



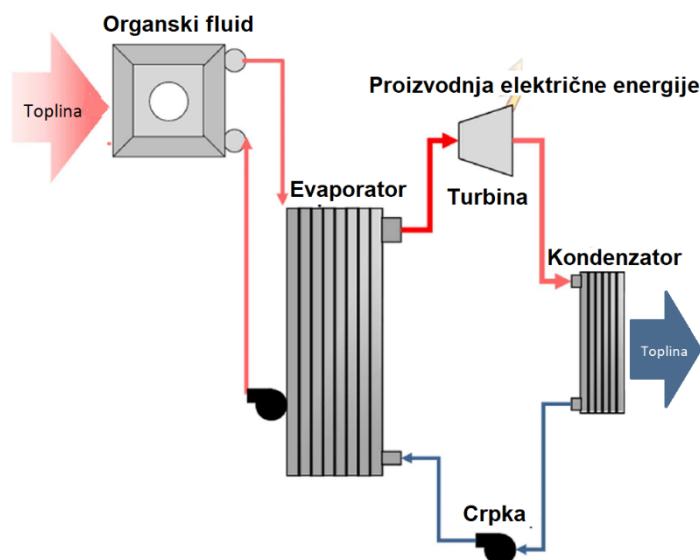
Slika 26. Kogeneracija/trigeneracija s parnom turbinom (prilagodeno: DFIC 2016)

3.7.2. Organski Rankineov ciklus

Organski Rankineov ciklus (ORC) je oblik Rankineovog ciklusa kojemu je radni medij organski fluid umjesto vode. Zbog relativno niske temperature isparavanja organskih fluida može se koristiti pri nižim temperaturama izgaranja. ORC sustavi (slika 27. i 28.) najčešće se nalaze u energanama na biomasu i u geotermalnim elektranama. Ovi sustavi postižu učinkovitost oko 10-12%, ali mogu doseći i do 18-20%. Ova tehnologija omogućava generiranje energije iz različitih izvora koja često ostaje neiskorištena (npr. iz industrijskih procesa). ORC sustavi obično imaju kapacitet od 300 kWel do nekoliko MWel, ali su dostupni i manji kapaciteti, počevši od oko 3,5 kWel (Krumdieck i sur. 2013).



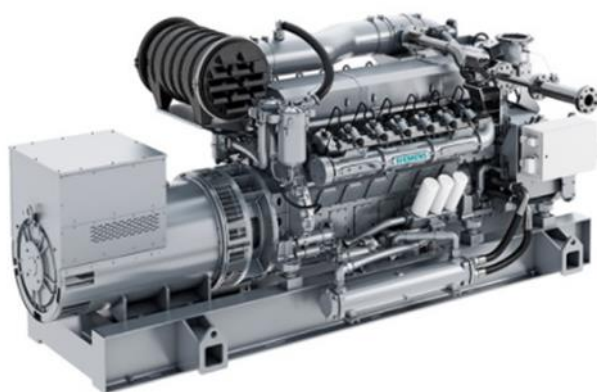
Slika 27. ORC jedinica (<https://www.pilotorc.mek.dtu.dk/about/orc-units>)



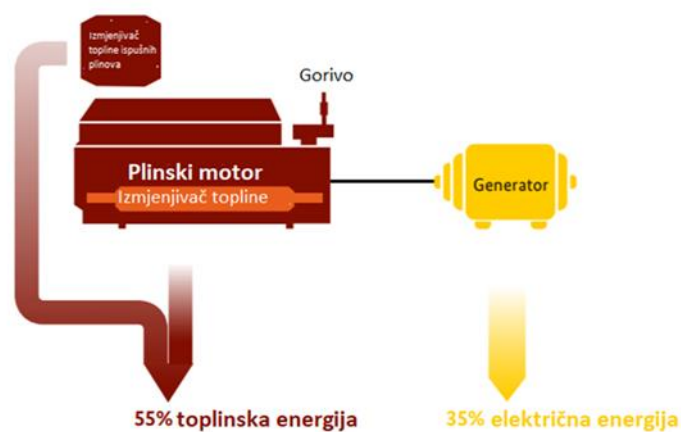
Slika 28. ORC sustav (prilagođeno: Krumdieck i sur. 2013)

3.7.3. Plinski motor s pilot paljenjem

Modificirani benzinski motor (slika 29.) je jedan od najstarijih agregata korištenih u kogeneraciji. Po uzoru na automobilske motore ti su motori dodatno optimizirani i opremljeni komponentama za oporabu toplinske energije prilagođene individualnim potrebama klijenta. Motori izgaraju plinove i oslobađa se mehanička energija koju generator pretvara u električnu energiju (slika 30.). Toplina proizvedena u motoru tijekom procesa može se iskoristiti putem integriranog izmjenjivača topline. Osim plinskih motora u ovu svrhu se mogu koristiti mikro plinske turbine ili Stirlingova tehnologija (Wickwire 2007).



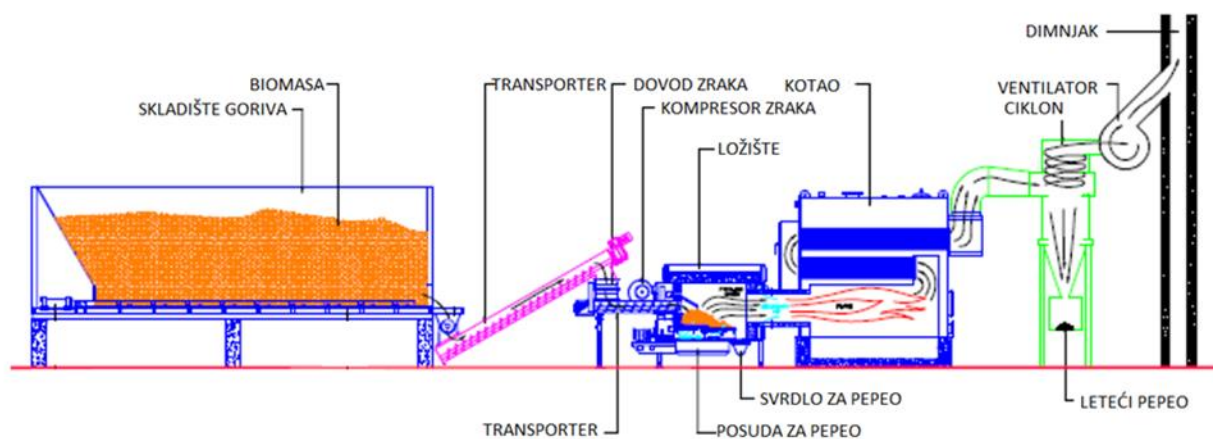
Slika 29. Plinski motor (<https://www.siemens-energy.com>)



Slika 30. Kogeneracija s plinskim motorom (prilagođeno: DFIC 2016)

3.7.4. Modularni CHP sustavi

Modularni CHP sustavi na biomasu definirani su kao mali sustavi (manji od 5 MW) s glavnim radnim komponentama koje dolaze u jednom ili više unaprijed projektiranih i sastavljenih modula za jednostavnu instalaciju na mjestu korištenja (slika 31.). Sustav obično uključuje ložište (za izgaranje ili rasplinjavanje) ili plinski motor, turbinu, električni generator i sustav za oporabu toplinske energije. Za potpuni operativni sustav dodaje se automatsko skladištenje i isporuka goriva.



Slika 31. Prikaz modularnog sustava direktnim izgaranjem/gasifikacijom (Prilagođeno: Wickwire S. 2007)

4. Proizvodnja energije iz pivskog tropa – primjeri dobre prakse

4.1. Pročišćavanje otpadnih industrijskih voda u pivovari Carlsberg

Pivovara Carlsberg u Srbiji (slika 32.) proizvodi bioplin od otpadnih industrijskih voda. Dnevne količine otpadnih voda osciliraju ovisno o količini proizvedenog piva. Maksimalni kapacitet postrojenja za preradu otpadnih voda je 2500 m³/dan. Prije fermentacije u reaktoru voda se kemijski tretira kako bi se odstranili inhibitori. Proizvodnja bioplina kreće se oko 100 m³/h i ostvaruje uštedu energije između 10% i 15% na godišnjoj bazi. Vrijednost ukupne investicije iznosila je oko 4,5 M€. Ušteda koja se ostvaruje primjenom bioplina na godišnjoj razini iznosi od 120 000€ do 140 000€. Kapacitet bioplinskog postrojenja iznosi 3,4 MW (Martinov i sur. 2012).



Slika 32. Skladište bioplina (Martinov M i sur. 2012)

4.2. Pivovara Laško

Kapacitet pivovare iznosi 100 000 000 l piva godišnje. U svom bioplinskom postrojenju proizvode bioplin od nusproizvoda pivarske industrije, što uključuje otpadne vode, kvasac i pivski trop. Ukupni korisni bioplinski potencijal pivovare iznosi od 1 600 000 do 2 000 000 m³. Pivovara godišnje upotrebljava 50 – 55% obnovljive energije u svom proizvodnom procesu, što čini uštedu do 1 500 000 €/godišnje. Na slici 33. je prikazana pivovara Laško (Martinov i sur. 2012).



Slika 33. Pivovara Laško (<https://old.delo.si/novice/slovenija/cistilna-naprava-v-laskem-na-zatozni-klopi.html>)

4.3. Pivovara Černá Hora

Pivovara Černá Hora (slika 34.) godišnje proizvodi oko 900 000 hl piva. Uz pivo proizvode voćne sokove, pivske voćne mješavine i pakiraju prirodne vode. Glavni motiv za implementaciju bioplinskog postrojenja je bilo pročišćavanje otpadnih voda i ušteda energije. Pivovara proizvodi 5% vlastite električne energije. Instalirana električna snaga postrojenja iznosi 40kW, a godišnje proizvedu 403 MWh električne energije i 576 MWh toplinske energije. Danas su energetske najefikasnija pivovara u Republici Češkoj (Polášek 2017).



*Slika 34. Pivovara Černa Hora, laguna za pročišćavanje otpadne vode i reaktor
(https://www.youtube.com/watch?v=_LS9IKcNwu4&t=1s)*

5. Upotreba pivskog tropa u neenergetske svrhe

5.1. Ishrana životinja

Glavna primjena pivskog tropa bila je stočna hrana (uglavnom za goveda) zbog visokog sadržaja bjelancevina i vlakana. Kao hrana za životinje pivski trop se može koristiti kao mokri ostatak, nedugo nakon odvajanja od sladovine pri ispiranju, ili kao osušeni materijal. Pivski trop je odličan sastojak hrane za preživače jer se može koristiti u kombinaciji s jeftinim izvorima dušika, poput ureje, kako bi se osigurale sve esencijalne aminokiseline. Uz svoje visoke hranjive vrijednosti, pivski trop poboljšava mliječnost goveda. Trenutno je primarno tržište pivskog tropa hrana za mliječna goveda, ali kako pivski trop sadrži proteine, vlakna i ostale važne nutrijente, njegova potrošnja također je istražena u hranidbi peradi, svinja i riba (Bolwig i sur. 2019).

5.2. Proizvodnja papira

Pivski trop je vlaknast pa se pokazao kao dobra sirovina za proizvodnju papira. Koristi se za proizvodnju papirnatih ručnika, posjetnica i podmetača (Mussatto i sur. 2006).

5.3. Adsorbent

Zbog niske cijene i lake dostupnosti, pivski trop je testiran kao adsorbent za nekoliko vrsta spojeva. Pirolizirani pivski trop se može koristiti kao adsorbent za uklanjanje hlapljivih sastojaka organskih spojeva iz otpadnih plinova. Kapacitet adsorpcije hlapljivih sastojaka organskih spojeva na piroliziranom pivskom tropu je sličan ugljenu od kokosovog vlakna. Pivski trop adsorbira kadmij i olovo iz vodenih otopina. Prema Low i sur., maksimalni sorpcijski kapacitet pivskog tropa je od 17,3, odnosno 35,5 mg/g (Kanauchi i sur. 2001).

5.4. Supstrat za uzgoj mikroorganizama

Pivski trop se uspješno koristi kao podloga za uzgoj vrsta *Pleurotus*, *Agrocype* i *Lentinus*. Također je imao dobru biološku učinkovitost i visoku hranjivu vrijednost kao supstrat za *Pleurotus ostreatus*. Szpnar i sur. (2003) koristili su proteinsku frakciju iz tropa kao medij za pojačani rast i sporulaciju aktinobakterija u tlu (posebno *Streptomyces*) (Kanauchi i sur. 2001; Mussatto i sur. 2006).

5.5. Komponenta opeke

Niski udio pepela u pivskom tropu i velika količina vlaknastog materijala (celuloza, necelulozni polisaharidi i lignin) čine ga prikladnim za upotrebu u građevinskim materijalima. Pivski trop se eksperimentalno koristio za povećanje poroznosti opeke, nije utjecao na boju ili ugrozio kvalitetu opeke i nije zahtijevao nikakve promjene u proizvodnim operacijama. Smatra se da bi pivski trop mogao zamijeniti piljevinu koja se uobičajeno koristi u proizvodnji opeke za povećanje poroznosti (Kanauchi i sur. 2001; Mussatto i sur. 2006).

6. Cilj istraživanja

Cilj istraživanja je na primjeru Zmajске pivovare utvrditi mogućnost energetske uporabe pivskog tropa. Kako bi se ostvario cilj potrebno je provesti analizu istraživane sirovine i definirati godišnju proizvodnju pivskog tropa. Temeljem dobivenih podataka napraviti će se proračun potencijalno proizvedene energije anaerobnom digestijom i neposrednim izgaranjem.

7. Materijali i metode

7.1. Materijali

Zmajaska pivovara zagrebačka je craft pivovara osnovana 2013. godine. Pogon pivovare isprva se nalazio na zagrebačkoj Trešnjevci, a 2017. preseljen je na Jankomir (Kreše Golika 3a).

Prva piva Zmajaska pivovara predstavila je u jesen 2014. Iste godine (2014.) na portalu Ratebeer njihov Porter je uvršten na listu 15 svjetskih najboljih portera, a Zmajaska pivovara proglašena je jednom od 10 najboljih svjetskih novootvorenih pivovara (u konkurenciji od njih 3800). Od 2014. do danas izbacila je 45 piva. Kapacitet pivovare je oko 500 000 litara godišnje, a nedavno je napunjena 5 000 000. boca. Stalnu ponudu danas čini 5 piva različitih stilova: pale ale (Pale Ale), porter (Porter), IPA (Pozoj), pilsner (Pils) i *Session IPA (Therapy Session IPA)*. Zmajaska pivovara kuha sezonska piva i specijale tijekom čitave godinu te predstavlja barem jedno takvo pivo mjesečno, pa je uz 5 piva u stalnoj ponudi redovito u prodaji dostupno još desetak specijala i *one-off* piva.

7.1.1. Uzorkovanje pivskog tropa

Uzorkovanje biomase provedeno je neposredno nakon separacije pivskog tropa i komine na izlazu iz kotla (slika 35). Vaganje se provodilo tri dana za redom, dva puta dnevno, kako bi se odredila količina tropa u odnosu na količinu ulazne sirovine (sladne prekrupe). Tijekom vaganja se mjerila temperatura tropa na izlazu iz kotla i uzimali su se uzorci za laboratorijsku analizu pivskog tropa (slika 36. i 37.). Analize su provedene u laboratoriju Zavoda za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport, na Agronomskom fakultetu u Zagrebu.



Slika 35. Uzorkovanje pivskog tropa u Zmajskoj pivovari



Slika 36. Pivski trop iz Zmajске pivovare (autor: N. Bilandžija)



Slika 37. Skladištenje pivskog tropa u Zmajskoj pivovari (autor: N. Bilandžija)

7.1.2. Podatci o potrošnji energije u Zmajskoj pivovari

Na temelju dobivenih podataka iz Zmajске pivovare o potrošnji energije (prirodni plin i električna energija) napravljena je tablica 1. U proračunima za opremu se referentnom godinom smatra 2019., jer je te godine proizvedeno najviše piva (tablica 2.).

Tablica 1. Potrošnja energije u Zmajskoj pivovari

Godina	Plin (m ³)	Električna energija (kWh)
2018.	26 471	92 172
2019.	29 174	109 612
2020.	24 855	1 020

7.2. Metode

7.2.1. Određivanje vlage

Klasična metoda određivanja vlage u sušioniku koristi princip izračunavanja postotka gubitka mase uzorka nakon sušenja i ta se razlika masa smatra postotnim sadržajem vlage. Određivanje sadržaja vode provedlo se u šest ponavljanja. Uzorak se sušio u laboratorijskom sušioniku 4h na 105 - 110 °C. Prije sušenja odmjerena je masa prazne posude (M1) i posude + vlažnog uzorka (M2). Nakon 4h posuda za uzorak s uzorkom pivskog tropa izvađena je iz sušionika i ohlađena u eksikatoru, a nakon hlađenja odmjerena je i zabilježena je masa (M3). Sadržaj vode određen je prema sljedećoj jednadžbi:

$$\% \text{ Sadržaj vode} = [(M2 - M3)/(M2 - M1)] \times 100$$

7.2.2. Sadržaj pepela

Pepeo je anorganski materijal vezan u strukturi biomase koji ostaje kao nusprodukt nakon suhe oksidacije na 575°C. Njegovo nakupljanje na površinama za prijenos topline u kotlovima i unutarnjim površinama u rasplinjačima uzrokuje ubrzanje korozije takve opreme i smanjuje njezinu učinkovitost.

Sadržaj pepela se odredio tako da se izvagao porculanski lončić i zabilježila se njegova masa (M1). Uzorak od 10 grama pivskog tropa je stavljen u lončić i zabilježena je masa (M2). Lončić s uzorkom stavljen je u mufolnu peć na $575 \pm 25^\circ\text{C/h}$ i ohlađen u eksikatoru. Uzorak lončića + pepeo se vagao i zabilježena je masa (M3). Sadržaj pepela određen je prema sljedećoj jednadžbi:

$$\% \text{ Sadržaj pepela} = [(M3 - M1) / (M2 - M1)] \times 10$$

7.2.3. Sadržaj hlapljive tvari

Hlapljive tvari su bilo koji dio biomase koji se oslobađa kao hlapljivi plinovi zagrijavanjem na temperaturi oko 400°C. Sadržaj hlapljivih tvari predstavlja udio biomase koja će ispariti kao plin. Hlapljiva tvar sadrži zapaljive i nezapaljive plinove.

Za određivanje sadržaja hlapljive tvari uzorak se prvo sušio u sušioniku kao dio pripreme uzorka. Uzorak od 2 grama izvagan je u porculanskom lončiću (A) i stavljen u mufolnu peć za zagrijavanje na 550°C na 10 minuta. Nakon toga se uzorak ohladilo u eksikatoru, izvagao (B) i izračunao postotak hlapljivih tvari na sljedeći način:

$$\% \text{ Hlapljive tvari} = 100 \times (A - B) / A$$

A = masa uzorka osušenog u sušioniku, B = masa nakon 10 minuta u mufolnoj peći

7.2.4. Fiksirani ugljik

Količina fiksnog ugljika u uzorku daje grubu procjenu ogrjevnosti. Ugljik generira većinu topline tijekom gorenja pa je veća vjerojatnost da bi uzorak s visokim sadržajem ugljika imao visoku ogrjevnost.

Sadržaj fiksnog ugljika se određuje računski:

$$\% \text{ fiksirani ugljik} = \% \text{ koks} - \% \text{ pepeo}$$

7.2.5. Određivanje ogrjevnosti

Kalorijska vrijednost goriva izražava količinu energije oslobođenu tijekom potpunog izgaranja goriva po jedinici mase. Za pokuse je korišten adijabatski kalorimetar prema ISO (HRN EN 14918:2010) standardu. U kvarcnu posudicu odvažuje se 0,5 grama uzorka koji se spaljuje u kalorimetru. Nakon spaljivanja kalorimetar prikazuje gornju ogrjevnost. Donja ogrjevnost izračunava se pomoću sljedeće jednačine:

$$Q = [(C_{\text{voda}} + C_{\text{kal}})(T_2 - T_1)] / M_{\text{uzorka}}$$

Q = Kalorijska vrijednost uzorka (KJ/kg), Muzorka = Masa uzorka (kg), Ckal = Toplinski kapacitet kalorimetra, T2 - T1 = Povećanje temperature i Cvode = Toplinski kapacitet vode

7.2.6. Ukupna količina ugljika, vodika, dušika i sumpora

Analiza za određivanje ukupnog ugljika, vodika, dušika i sumpora (CHNS), provodi se metodom suhog spaljivanja na Vario Macro CHNS analizatoru prema protokolima za ugljik, vodik i dušik (HRN EN 16948:2015) i sumpor (HRN EN 15289:2011).

Uzorak se spaljuje u struji kisika na 1150°C u prisutnosti volfram (VI) oksida kao katalizatora. Tijekom spaljivanja oslobađaju se plinovi NOx, CO2, SO2 i H2O. U redukcijском nizu na 850°C (djelovanje bakra kao redukcijског sredstva) NOx plinovi se reduciraju do N2, a SO3 plinovi do SO2. Nastale N2 plinove, helij (plin nosilac) nosi direktno na detektor TCD (termo-vodljiv detektor), a ostali plinovi CO2, H2O, SO2 prije dolaska na detektor prolaze kroz adsorpcijski niz za CO2, H2O i SO2, dok se sadržaj kisika izračunava se računski:

$$\% \text{ Kisika} = 100 - C \% - H \% - N \% - S \%$$

7.2.7. Energetski potencijal biomase

Energetski potencijal izgaranja

Energetski potencijal se izračunava prema sljedećoj formuli:

$$E_{\text{pot}} = T_{\text{eh_pot}} \times H_d$$

gdje je na s.t.:

E_{pot} - energetski potencijal biomase [TJ]

$T_{\text{eh_pot}}$ - tehnički dostupna količina biomase [t]

H_d - donja ogrjevna vrijednost [MJ/t]

Primarna energija (MJ) = $E_{\text{pot}} \times \eta$

gdje je:

η - efikasnosti kotla (%)

U CHP sustavima se primarna energija djeli na efikasnost sustava za konverziju energije. Ako je odabranom sustavu za konverziju energije indeks iskoristivosti za električnu energiju 20%, ukupnu primarnu energiju množimo s $\eta=0,2$. Ostatak energije otpada na toplinsku energiju i gubitke (koji se računaju na isti način).

Proračun efikasnosti se temelji na jednostavnom postotnom računu:

$\% = \text{proizvedena energija} / \text{ukupno potrošena energija}$

Energetski potencijal bioplina

Bioplinski potencijal se izračunava prema sljedećoj formuli:

$$B_p(m^3) = m(\text{kg}) \times ST(\%) \times P_b(m^3/\text{kg})$$

gdje je:

m - količina sirovine (kg)

ST - udio suhe tvari u sirovini (%)

P_b - prinos bioplina (m^3/kg)

* P_b pivskog tropa je u ovom radu preuzet iz literaturnih izvora.

Primarna energija se računa množenjem bioplinskog potencijala i donje ogrjevne vrijednosti. Donja ogrjevanja vrijednost se računa prema sadržaju metana u bioplinu. Donja ogrjevna vrijednost (LHV) bioplina s 55-70% sadržaja metana kreće se u rasponu od 18-26 MJ/ m^3 .

Primarna energija (MJ) = $B_p \times LHV(\text{bioplina})$

8. Rezultati i rasprava

8.1. Energetska svojstva pivskog tropa iz Zmajске pivovare

U tablica 2. prikazana je kemijska analiza istraživаног tropa, odnosno temeljni parametri potrebni kako se ocijenila pogodnost neke sirovine za energetsку konverziju.

Tablica 2. Sastav pivskog tropa (s.t.)

Uzorak	Vlaga (%)	Pepeo (%)	Cfix*	HT**	Dušik (%)	Ugljik (%)	Sumpor (%)	Vodik (%)	Kisik (%)	Hd, MJ/kg
I	76,99	3,35	15,55	77,82	2,35	50,38	0,61	6,42	40,25	18,06
II	76,77	3,06	15,97	77,42	2,88	49,49	0,87	6,31	40,45	18,12
II	77,04	3,52	15,68	77,70	2,62	50,21	0,71	6,20	40,27	18,14
A	76,45	3,31	15,73	77,64	2,61	50,03	0,73	6,31	40,32	18,11
st. dev	0,17	0,23	0,22	0,21	0,27	0,47	0,13	0,11	0,11	0,4

*HT – hlapive tvari; **Cfix – fiksirani ugljik

Sadržaj vode u pivskom tropu se kreće od 70% do 80%. Prosječan sadržaj vode u tropu iz Zmajске pivovare iznosi 76,45%. Voda u pivskom tropu je jedan od glavnih uzročnika kvarenja pa ga se mora sušiti ako je potrebno duže skladištenje. U proizvodnji bioplina voda je poželjna jer omogućava mikrobiološku aktivnost. Kod izgaranja voda je nepoželjna jer onemogućuje gorenje ili se dio toplinske energije gubi na isparavanje vode (Demirbas 2008; Praveen i sur 2010; Molinoa i sur. 2016).

Pepeo čine mineralne tvari koje ne sagorijevaju (balast). Poželjno je da pepela ima što manje u biomasi. Kod poljoprivredne biomase pepeo se kreće između 2,3% i 23%, a kod šumske biomase do 0,55%. Balasti u biomasi su kisik (O) (udio u biomasi od 33% - 45%), natrij (N) (do 2% udjela u biomasi). Sumpor (S) je u svim gorivima nepoželjan. Na niskim temperaturama izgaranja oslobađa se voda koja u kombinaciji sa sumporovim dioksidom stvara korozivne kiseline koje uništavaju opremu sustava za izgaranje. Biomasa uglavnom sadrži male količine sumpora pa on ne predstavlja ekološki problem (Demirbas 2008; Praveen i sur 2010; Molinoa i sur. 2016).

Udio ugljika (C) kao i kod svih goriva zauzima najveći dio, oko 37% - 46% kod poljoprivredne biomase i oko 50% kod šumske biomase. U uzorcima pivskog tropa iz Zmajске pivovare iznosi 50,03%. U biomasi ugljik se nalazi slobodan i u vezanom stanju (Cfix), u spojevima s vodikom, dušikom i kisikom. Ogrjevna vrijednost dušika iznosi 33,829 MJ/kg. Vodik (H) zauzima mali udio, oko 5%. Iako ga je malo, njegova ogrjevna vrijednost iznosi 142,014 MJ/kg (Demirbas 2008; Praveen i sur 2010; Molinoa i sur. 2016).

Donja ogrjevna vrijednost (LHV) je toplina koja se oslobađa tijekom izgaranja, bez povratka toplinske energije utrošene na kondenzaciju vodene pare. Dakle, kada ugljikovodično gorivo izgara jedan od nusprodukata izgaranja je voda. Zbog visokih temperatura izgaranja, voda poprima oblik pare koja skladišti mali dio energije oslobođene tijekom izgaranja kao latentnu toplinu isparavanja; jednostavno rečeno, toplinska energija se pohranjuje u vodenoj pari. Pri odabiru plinskih motora, kogeneracijskog postrojenja ili ložišta proračuni se rade na temelju donje ogrjevne vrijednosti (LHV) (Brown 2011).

LHV pivskog tropa iz Zmajске pivovare iznosi 18,11 MJ/kg. U istraživanju Jurišić i sur. (2019.) Napravljena je analiza tropa tri različite vrste piva. LHV tropa nakon proizvodnje Staropramena iznosio je 17,90 MJ/kg, Ožujskog 18,331 MJ/kg i Tomislava 17,99 MJ/kg. Prema Villarini i sur. (2019.) LHV vinske komine iznosila je 18,60 MJ/kg, a komina maslina 19,00 MJ/kg. Iz ovih podataka je vidljivo da pivski trop ima slične ogrjevne vrijednosti kao komina maslina koja se komercijalno koristi za proizvodnju peleta za ogrjev (Demirbas 2008; Praveen i sur 2010; Brown 2011; Molinoa i sur. 2016).

8.2. Proizvodnja pivskog tropa Zmajске pivovare

Na temelju podataka o količini ulaznih sirovina i količini dobivenog pivskog tropa, izračunata je proizvedena količina pivskog tropa po godinama (tablica 3.). Godine 2020. je zbog pandemije koronavirusa se smanjila konzumacija piva, što je posljedično utjecalo i smanju proizvedenog tropa. Smanjena potražnja je uzrokovala smanjenu proizvodnju piva u Zmajskoj pivovari što se može vidjeti iz tablice 3. Te godine je proizvodnja pala za oko 35%.

Tablica 3. Količina pivskog tropa

Godina	Količina svježeg tropa (t/god)
2018.	143
2019.	169
2020.	111

8.3. Očekivana proizvodnja energije anaerobnom digestijom

U tablici 4. prikazana su svojstva tropa potrebne za proračun prinosa bioplina i njegovog energetskog iskorištenja. Prema literaturnim podacima uzeta je srednja vrijednost za prinos bioplina i udio CH₄.

Tablica 4. Svojstva pivskog tropa, prinos bioplina i metana

Godina	Količina tropa (t)	Udio suhe tvari (%)	Prinos bioplina m ³ /t ST	Količina bioplina (m ³ /god)	MJ/god*	kWh/god	Električna energija** (kWh/god)	Toplinska energija** (kWh/god)
2018.	143	23,54	120	4 038	88 831	24 675	9 870	10 610
2019.	169	23,54	120	4 958	109 087	30 301	12 123	12 727
2020.	111	23,54	120	3 136	68 982	19 162	7 665	8 048

* Donja ogrjevna vrijednost (LHV) bioplina s 55-70% sadržaja metana kreće se u rasponu od 18-26 MJ/m³. U ovom izračunu LHV = 22 MJ/m³ i 60% udio CH₄ (Martinov i sur. 2012).

** Proizvodnja toplinske i električne energije izračunata je prosječnom učinkovitosti CHP generatora (40% električna i 42% toplinska energija) (Martinov i sur. 2012).

Tablica 5. prikazuje uštedu električne i toplinske energije u CHP sustavu kojemu je stupanj iskoristivosti za električnu 40% i 42% za toplinsku energiju. Iako je veća iskoristivost toplinske energije unutar CHP sustava, ukupna ušteda je manja u odnosu na električnu energiju zbog veće potrošnje toplinske energije u pivovari. Opcionalno, bioplin se može izgarati samo za potrebe toplinske energije. Tada bi ušteda toplinske energije iznosila oko 8%. Ako se uzme u obzir da je cijena električne energije 50% veća od toplinske, ekonomska isplativost ide u prilog CHP sustavu s 25% većom dobiti od iskorištavanja samo toplinske energije (<https://www.hep.hr/plin/cijene-plina-i-usluga/cijene-plina/>; <https://www.hep.hr/elektra/poduzetnistvo/tarifne-stavke-cijene-1578/1578>).

Tablica 5. Prikaz uštede energije bioplinskim postrojenjem

Godina	električna energija (%)	toplinska energija (%)
2018.	11	4
2019.	11	5
2020.	7	3

Organski otpad iz prehrambene industrije nastaje u proizvodnji alkohola, ulja, šećera, preradi voća i povrća i sl. Ovakav otpad se dijeli na čvrsti otpad i otpadne vode. Ako na istoj lokaciji nastaju čvrsti otpad i otpadne vode (kao u pivovari), zbrinjavaju se u istom bioplinskom postrojenju. Industrijska biopostrojenja se izgrađuju samo u slučaju ako za zbrinjavanje

biootpada ne postoji jednostavnije i ekonomičnije rješenje. Pivski trop je sirovina koja ima jako malu tržišnu vrijednost i rijetko se prodaje (Mussatto i sur. 2006).

Za razliku od tropa, repini rezanci i melasa su povoljan supstrat za bioplinsko postrojenje. Nusproizvodi šećerne repe imaju prinos metana od 70%-75% (tablica 5.). Međutim, melasa i repini rezanci se koriste kao stočna hrana i u proizvodnje stočne hrane (vezivo za peletiranu stočnu hranu). Prema Matinovu i sur. (2012.) tržišna cijena osušenog repinog rezanca se kreće između 100-150 €/t te se njegoa upotreba za proizvodnju bioplina ne isplati (Fang 2010; Matinov i sur. 2012).

Bioplinsko postrojenje se smatra isplativim ako industrija ima dovoljno nusprodukata za proizvodnju bioplina tijekom cijele godine. Pivovara Černa Hora, kako je već spomenuto, trenutno je energetska najefikasnija pivovara u Češkoj Republici. Oni osim piva proizvode voćne sokove i pivske mješavine ("Radleri"). Osim pivskog tropa u njihovo bioplinsko postrojenje ulazi mulj od pročišćavanja otpadnih voda, komine voća i primjese sirovina. To su sirovine koje imaju malu ili nikakvu tržišnu vrijednost pa je u njihovom slučaju izgradnja bioplinskog postrojenja isplativa (Polášek 2017).

U tablici 6. su prikazani osnovni nusprodukti prehrambene industrije i njihova svojstva kao supstrata za proizvodnju bioplina. Iz tablice je vidljivo kako repini nusprodukti sadrže puno suhe tvari i imaju velik prinos bioplina i metana po jedinici mase, ali oni se mogu iskoristiti i u druge svrhe. Ostali supstrati imaju manji sadržaj suhe tvari i prinos bioplina, ali su pogodni kao supstrat za proizvodnju bioplina, ponajviše pivski trop koji sadrži više suhe tvari i ima veći prinos bioplina po jedinici mase (Fang, C. 2010; Matinov i sur. 2012).

Tablica 6. prikazuje svojstva supstrata koji su nusprodukt prehrambene industrije (Matinov i sur. 2012).

Supstrat	Suha tvar (%)	Prinos bioplina $\text{Sm}^3/\text{t}_{\text{s.tv.}}$	Udio CH_4 (%)
Repin rezanac	22-26	60-75	70-75
Melasa	80-90	290-340	70-75
Komina žitarica	6-8	30-50	58-65
Komina krumpira	6-7	36-42	58-65
Komina voća	2-3	10-20	58-65
Pivski trop	20-25	105-103	59-60

8.4. Očekivana proizvodnja energije neposrednim izgaranjem

U tablici 7. prikazana su svojstva tropa potrebne za proračun proizvodnje energije direktnim izgaranjem. U drugom stupcu tablice je prikazana proizvedena količina vlažnog tropa, u trećem stupcu je prikazana količina tropa koja bi se dobila nakon sušenja. Količina osušenog tropa se kositi za daljnje proračune. Pri projektiranju postrojenja za iskorištavanje biomase kapacitet se određuje prema godini u kojoj je bilo najviše sirovine za obradu. U ovom slučaju je to 2019. godina. Godine 2020. je bilo manje sirovine pa se tijekom projektiranja mora pronaći sustav koji će moći raditi i u slučaju smanjene proizvodnje (npr. ložište za pelete i drvenu biomasu).

Tablica 7. Energija dobivena neposrednim izgaranjem pivskog tropa

Godina	Količina tropa 76,46% vl (t/god)	Količina tropa 10% vl (t/god)	Primarna energija (MJ)	Sekundarna energija* (MJ)	Električna energija** (kWh)	Toplinska energija (kWh)
2018.	143	48	869 280	695 424	32 839	121 699
2019.	169	55	996 058	796 846	37 629	139 448
2020.	111	37	670 070	536 056	25 314	93 809

* $\eta=0,8$

** Proizvodnja električne energije izračunata je na bazi parne turbine kojoj električna učinkovitost iznosi od 15 do 20 % (u ovom izračunu $\eta=17\%$), a ukupna učinkovitost 80%

Tablica 8. prikazuje uštedu električne i toplinske energije u CHP sustavu kojemu je stupanj iskoristivosti za električnu energiju 17% i 63% za toplinsku. Iz tablice je vidljivo kako je proizvodnja električne i toplinske energije direktnim izgaranjem veća nego proizvodnjom i iskorištavanjem bioplina (tablica 5). S obzirom na veću potrošnju toplinske energije unutar pivovare, sustav se može prilagoditi samo proizvodnji toplinske energije. Taj sustav bi zadovoljavao oko 78% potreba za toplinskom energijom pivovare. Ekonomska dobit u ove dvije varijante za oko 3% ide u prilog sustavu za proizvodnju toplinske energije.

Tablica 8. Prikaz uštede energije direktnim izgaranjem

Godina	električna energija (%)	toplinska energija (%)
2018.	36	48
2019.	34	49
2020.	25	39

8.5. Potencijalna uporaba pivskog tropa - Zmajska pivovara

8.5.1. Anaerobna digestija

Efikasnost bioplinskog postrojenja mogla bi se povećati dodatnim pročišćavanjem otpadnih voda i kodigestijom s drugim supstratima. Tvrtka *Bioelectric* iz Italije proizvodi mikro bioplinska postrojenja (izgled takvog bioplinskog postrojenja nalazi se na slici 38.). Najmanje bioplinsko postrojenje u njihovoj ponudi je nazivne snage 11 kW, dnevne potrebe za supstratom iznose 4-8 tona. Ako bioplinsko postrojenje godišnje radi 8000 sati, pivovari je potrebno oko 1333 tone supstrata. Kao referentna godina za proračune uzima se najbolja, dakle 2019. u kojoj je Zmajska pivovara proizvela 168,8 tona pivskog tropa. Ovom količinom tropa bi Zmajska pivovara mogla opskrbljivati bioplinsko postrojenje od 11 kW 21 dan. Za opskrbljivanje ovakvog bioplinskog postrojenja bilo bi potrebno osam malih pivovara kao što je Zmajska. Bioplinsko postrojenje od 11 kW košta 130 000 eura, a cijena ovakvog bioplinskog postrojenja uključuje: dizajn postrojenja, transport, montažu, hidrauličke priključke, edukaciju kupaca, potrošni materijal za jednu godinu i osiguranje za prvu godinu. Dodatni troškovi su dozvole, zemljište i sl.



Slika 38. Mikro bioplinsko postrojenje (<https://microbiogasitalia.it/>)

8.5.2. Neposredno izgaranje

Proizvodnja energije izgaranjem se pokazala efikasnijom. Kako je već spomenuto, proizvodnja toplinske energije i proizvodnja toplinske i električne energije se u ekonomskoj dobiti razlikuju za 3%. Trop se prvo mora sušiti i peletirati. Nakon toga peleti izgaraju u ložištu i nastaje toplinska energija kojom se zagrijava voda. Toplinska energija se može koristiti za zagrijavanje prostora i proizvodnih procesa. Daljnji troškovi opreme idu na sustav za prijenos topline (npr. radijatore, toplovodne cijevi, senzore i sl.). Ako toplinu koristimo za kogeneraciju, dodatni troškovi su turbina s generatorom, sustav za prijenos električne energije i sustav za prijenos toplinske energije.

Ako bi se proizvodila energija od pivskog tropa tijekom sezone grijanja (5000 radnih sati), potrebni nazivni toplinski učinak toplovodnog kotla bio bi 45 kW. Ako bi se proizvodila toplinska energija tokom cijele godine (8760 h/g - 760 h/servis period= 8000 radnih sati), potrebni nazivni toplinski učinak toplovodnog kotla bio bi 28 kW.

Kako bi se pivovari pružila fleksibilnost potrebno je pronaći kotao koji je u zadanim rasponima. Npr. toplovodni kotao Centrometal EKO-CKB P 50 (slika 37.), nazivnog toplinskog učina od 20 do 50 kW, predviđen je za loženje krutim gorivom, peletima, uljem ili plinom. U slučaju smanjene proizvodnje pivskog tropa i velikih energetske izdataka, pivovara može nedostatak vlastitog goriva nadomjestiti nekim drugim (npr. drvnim peletima). Kotao ima ugrađeni spremnik vode zapremine 100 l. Ako bi se toplina koristila za zagrijavanje proizvodnih procesa (npr. sušara ili fermentora), potrebno je precizno dovođenje i doziranje tople vode pa se otvara potreba za dodatnim akumulacijskim spremnikom.



Slika 39. Toplovodni kotao Centrometal EKO-CKB i solarni akumulacijski spremnik
(<https://termometal.hr/kotao-centrometal-eko-ckb-50-proizvod-488/>)

Na tržištu postoje akumulacijski spremnici sa solarnim zagrijavanjem i/ili dogrijavanjem vode (slika 37.). U pivovarama mogu biti klasični akumulacijski spremnici, solarni pružaju opciju zagrijavanja sanitarne vode u ljetnim mjesecima kad se možda neće "ložiti". Cijena toplovodnog kotla i akumulacijskog solarnog spremnika iznosila bi oko 18400 kn, dodatni troškovi su sustavi za prijenos topline. Oni ovise o rasporedu prostorija i opreme unutar pivovare (<https://termometal.hr/kotao-centrometal-eko-ckb-50-proizvod-488/>;<https://termometal.hr/solarni-akumulacijski-spremnik-tesy-acu-solar-duo-ev-s2-200-2-izmjenjivaca-8-bar-proizvod-5391/>).

U CHP sustavu dodatan trošak su sustav za proizvodnju električne energije i sustav za prijenos električne energije. Cijena te opreme je znatno skuplja od cijene opreme za proizvodnju toplinske energije. Zbog toga je u slučaju Zmajске pivovare ekonomski isplativija proizvodnja toplinske energije bez kogeneracije.

9. Zaključak

Na primjeru Zmajске pivovare napravljeni su proračuni za dobivanje električne i toplinske energije izravnim izgaranjem i anaerobnom digestijom. Proizvodnjom bioplina anaerobnom digestijom iz vlastitog pivskog tropa zadovoljilo bi se oko 10% potreba za eklektičnom energijom pivovare i 4,5% potreba za toplinskom energijom. S obzirom na količinu tropa koju Zmajска pivovara godišnje proizvede bioplinsko postrojenje bi bilo neisplativo jer bi ga mogli opskrbljivati samo 21 dan. Moguće je udruživanje u energetske zadruge s obližnjim pivovarama i prehrambenim industrijama da bi investiranje u bioplinsko postrojenje bilo profitabilno.

Direktnim izgaranjem prethodno osušenog i peletiranog pivskog tropa zadovoljilo bi se oko 35% potreba za električnom energijom i 45% potreba za toplinskom energijom. Korištenje tropa za proizvodnju samo toplinske energije zadovoljilo bi 78% potreba pivovare. Ulaganja u opremu za proizvodnju toplinske energije su manja nego u opremu za proizvodnju toplinske i električne energije. Zbog toga bi proizvodnja toplinske energije neposrednim izgaranjem trenutno bila optimalna investicija. Ostalih 22% toplinske energije pivovara bi mogla nadoknaditi izgaranjem nekog drugog krutog goriva.

10. Literatura

1. Arranz, José I., Francisco J. Sepúlveda, Irene Montero, Pilar Romero, María T. Miranda (2021). Feasibility Analysis of Brewers' Spent Grain for Energy Use: Waste and Experimental Pellets. *Applied Sciences* 11, no. 6: 2740. <https://doi.org/10.3390/app11062740> - pristup 18.04.2021.
2. Bolwig S., Spjelkavik Mark M., Brekke A., Happel M. (2019). Beyond animal feed? The valorisation of brewers' spent grain. *From Waste to Value: Valorisation Pathways for Organic Waste Streams in Circular Bioeconomies*, poglavlje 6
3. Brown R. (2011). *Thermochemical Processing of Biomass, Conversion into Fuels, Chemicals and Power*. WILEY. Iowa
4. Bochmann G., Pesta G., Rachbauer L., Gabauer W. (2020). Anaerobic Digestion of Pretreated Industrial Residues and Their Energetic Process Integration. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 8:487. doi: 10.3389/fbioe.2020.00487
5. Boss M. (1996). *Steam turbines for stag combined-cycle power system*. GE Power Systems Schenectady. New York
6. Demirbas A. (2008). Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections, *Sila Science and Energy*, University Mah, Mekan Sok No. 24. Turska
7. Dudek M., Świechowski K., Manczarski P., Koziel A., Białowiec A. (2019). The Effect of Biochar Addition on the Biogas Production Kinetics from the Anaerobic Digestion of Brewers' Spent Grain. *Energies* 12, no. 8: 1518. <https://doi.org/10.3390/en12081518> - pristup 20.05.2021.
8. DFIC - Dr. Fromme International Consulting (2016), *Cogeneration & Trigeneration – How to Produce Energy Efficiently*. Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH. Njemačka
9. Eurostat; COMBINED HEAT AND POWER (CHP) GENERATION Directive 2012/27/EU of the European Parliament and of the Council Commission Decision 2008/952/EC
10. Fang C. (2010). *Biogas production from food-processing industrial wastes by anaerobic digestion*. Technical University of Denmark. <http://www.er.dtu.dk/publications/fulltext/2010/ENV2010-283.pdf> - pristup 20.05.2021.
11. Jurišić V., Škorić D., Matin A., Krička T., Grubor M. (2019). Piroliza ostataka nakon proizvodnje piva s ciljem dobivanja energije i proizvoda dodane vrijednosti. *Zbotnik radova 47. međunarodnog simpozija agronoma*, Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Opatija, 5. – 7. ožujak 2019. str. 389-397.
12. Kanauchi O., Mitsuyama K., Araki Y. (2001). Development of a functional germinated barley foodstuff from brewers' spent grain for the treatment of ulcerative colitis. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*. 59:59–62.
13. Karlović A., Jurić A., Čorić N., Habschied K., Krstanović V., Mastanjević K. (2020). By-Products in the Malting and Brewing Industries—Re-Usage Possibilities. *Fermentation*. doi:10.3390/fermentation6030082

14. Meyer D., Wong C.S., Engle F., Krumdieck S. (2013). Design and Build of a 1 Kilowatt Organic Rankine Cycle Power Generator. Rotorua, New Zealand: 35th New Zealand Geothermal Workshop (NZGW). 18/11/2013-21/11/2013.
15. Manyuchi M. M., Frank R. (2016). Techno-economic feasibility of using sorghum brewers spent grain to generate one megawatt of electricity. 47th Ghana Institution of Engineers (GhIE) Annual Conference, Accra, Ghana, 29-30
16. Martinov M., Kovacs K., Đatkov Đ. (2012). Biogas tehnologija. Fakultet tehničkih nauka u Novom Sadu. Novi Sad, Srbija
17. Mišković I. (2019). Proračun potencijala energije biomase pokušališta Jazbina i Šašinovec Agronomskog fakulteta u Zagrebu, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, diplomski rad
18. Molino A., Chianese S., Musmarrab D. (2016). Biomass gasification technology: The state of the art overview, Journal of Energy Chemistry Volume 25, Issue 1, stranice 10-25
19. Mussatto S.I., Dragone G., Roberto I.C. (2006). Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications. Journal of Cereal Science, 43:1-14
20. Nordholm H (2020) Process design for utilizing spent grain as a potential energy source for craft breweries, Diplomski rad. Department of Chemical Engineering Lund University, Švedska
21. Panjičko M. (2015). Razvoj procesa proizvodnje bioplina anaerobnom digestijom pivske komine kod monosupstrata. Doktorska disertacija. Fakultet za kemijsko inženjerstvo i tehnologiju Sveučilišta u Zagrebu, Hrvatska
22. Pavlas M., Dvořáček J., Pitschke T., Peche R. (2020). Biowaste Treatment and Waste-To-Energy—Environmental Benefits, Energies. 2020; 13(8):1994. <https://doi.org/10.3390/en13081994> - pristup 01.06.2021.
23. Praveen J., Jitendra P.I., Stefan C.(2010). Issues with utilisation of brewers' spent grain, Stewart Postharvest Review, 1-8
24. Polášek D. (2017). Anaerobní membránový bioreaktor (AnMBR) pro čištění odpadních vod potravinářského průmyslu. Doktorski rad. Brno University of Technology. Češka
25. Seadi T., Rutz D., Prassl H., Köttner M., Finsterwalder T., Volk S., Janssen R. (2008). Priručnik za bioplin. BigEast. Njemačka
26. Službeni list Europske unije, DIREKTIVA (EU) 2018/851 EUROPSKOG PARLAMENTA I VIJEĆA od 30. svibnja 2018. o izmjeni Direktive 2008/98/EZ o otpadu
27. Službeni list Europske unije, DIREKTIVA 2009/28/EZ EUROPSKOG PARLAMENTA I VIJEĆA od 23. travnja 2009. o promicanju uporabe energije iz obnovljivih izvora te o izmjeni i kasnijem stavljanju izvan snage direktiva 2001/77/EZ i 2003/30/EZ
28. Šop M. (2015). Stroj za izradu peleta. Dplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje