

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

IVANA MLINARIĆ

RJEŠAVANJE PROBLEMATIKE OTPADNIH VODA U PROCESU PROIZVODNJE
PIVA – PRIMJER KOPRIVNIČKE PIVOVARNE „CARLSBERG CROATIA“

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

IVANA MLINARIĆ

RJEŠAVANJE PROBLEMATIKE OTPADNIH VODA U PROCESU PROIZVODNJE
PIVA – PRIMJER KOPRIVNIČKE PIVOVARNE „CARLSBERG CROATIA“

ZAVRŠNI RAD

KANDIDAT:

IVANA MLINARIĆ

MENTOR:

doc.dr.sc. ALEKSANDRA ANIĆ VUČINIĆ

VARAŽDIN, 2016.

Sažetak rada:

Sve veća briga o okolišu i njegovom očuvanju, za sadašnje i buduće generacije, dovodi i do brige o vodi, izvoru života. Voda je vrlo važna sirovina za proizvodnju piva, jer pivo sadržava od 85 do 95 posto vode.

Proizvodnja piva, od prvog koraka u proizvodnji pa do ambalažiranja gotovog proizvoda koristi velike količine vode i one se moraju adekvatno zbrinuti. Rijetke industrije, tj. tvornice imaju vlastiti sustav pročišćavanja otpadnih voda i zbrinjavanje mulja i to od samog otvaranja pogona, kao što je to slučaj kod koprivničke pivovare „Carlsberg Croatia“, koja je sa radom počela 1997. godine. Pročišćene vode iz uređaja za obradu otpadnih voda i prešanje mulja, odlaze iz pivovare u kanalizaciju, jer nažalost ponovna uporaba pročišćene vode je tek u razmatranju zbog velikih troškova izgradnje sustava, dok mulj odlazi na poljoprivredna gospodarstva gdje služi za kompostiranje i druge potrebe poljoprivrednika.

Da bi se poboljšala kakvoća vodnih sustava, pročišćavanje otpadnih voda je presudno i to je tehnološki proces koji se odvija na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda prema propisima koji su na snazi u Hrvatskoj. Sami procesi su složeni i mogu biti fizikalni, fizikalno-kemijski i biološki. Izbor procesa za obradu otpadnih voda i muljeva ovisi o tome hoće li se otpadne vode i mulj ispuštati ili ponovno uporabiti.

Ključne riječi: proizvodnja piva, industrijske otpadne vode, pročišćavanje.

Sadržaj rada:

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. <i>Povijest piva</i>	2
2.3. <i>Proces proizvodnje piva</i>	5
2.4. <i>Karakterizacija piva</i>	11
3. OTPADNE VODE	16
3.1. <i>Industrijske otpadne vode</i>	17
4. PROCESI U TEHNOLOGIJI PROČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA	18
4.1. <i>Fizikalni procesi pročišćavanja otpadnih voda</i>	19
4.2. <i>Biološki procesi pročišćavanja otpadnih voda</i>	22
4.3. <i>Kemijski i fizikalno kemijski procesi pročišćavanja otpadnih voda</i>	24
5. OPIS PROCESA PROČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA NA PRIMJERU PROČISTAČA KOPRIVNIČKE PIVOVARA “CARLSBERG CROATIA”	29
5.1. <i>Proizvodni objekti postrojenja (procesne jedinice)</i>	30
5.1.1. <i>Glavni proizvodni objekti</i>	30
5.1.2. <i>Pomoćni proizvodni objekti</i>	36
5.2. <i>Uređaj za obradu otpadnih voda pivovara „Carlsberg Croatia“ d.o.o. .</i>	39
5.2.1. <i>Objekti i oprema</i>	40
5.2.2. <i>Stavljanje postrojenja u rad</i>	41
5.2.3. <i>Priprema polimera</i>	42
5.2.4. <i>Priprema i doziranje uree</i>	42
5.2.5. <i>Rezervni dijelovi i servisiranje</i>	42

5.3. Postupak obrade otpadnih voda i prešanje mulja	43
5.3.1. Potrošnja vode i količine otpadnih voda postrojenja „Carlsberg Croatia“	44
5.3.1.1. Potrošnja vode	44
5.3.1.2. Količine i sastav otpadnih voda.....	47
6. ZAKLJUČAK.....	48
7. POPIS LITERATURE.....	49
8. POPIS SLIKA.....	51
9. POPIS TABLICA.....	52
10. POPIS I OBJAŠNJENJE KRATICA KORIŠTENIH U RADU	53

Zahvala

Nažalost, najzaslužniji čovjek za osmišljavanje ovog rada, zahvalu neće moći pročitati. Hvala Vam od srca poštovani profesore Dinko Vujević što ste imali zanimanje za moju ideju i što smo ovaj rad započeli, ali najviše Vam hvala za vaše razumijevanje, brigu, dobrotu, ugodne razgovore i toliku pozitivnu energiju koju ste sa sobom donosili gdje god išli.

Puno hvala Ivani Galić (Health, Safety, Enviroment and Continous Improvement Suprevisor) iz pivovare „Carlsberg Croatia“ na toploj dobrodošlici i poučnom obilasku same pivovare, kao i na materijalima i vremenu koje je odvojila te Ratku Hadelanu (Utility and CapEx Supervisor) i Darku Vargi (Upravitelj postrojenja za obradu otpadnih voda), koji su puno doprinjeli svojim znanjem i podacima o pivovari i samom postrojenju za pročišćavanje otpadnih voda.

Hvala mag.ing.geoing. Ivani Melnjak na ispravljanju i brizi oko samog rada, kako bi izgledao kako treba.

Najviše hvala doc.dr.sc. Aniti Ptiček Siročić na ukazanoj pomoći i odličnim sugestijama tijekom izrade rada.

Hvala mentorici doc.dr.sc. Aleksandri Anić Vučinić na preuzimanju mentorstva i prihvaćanju ove teme.

1. UVOD

Proces proizvodnje piva često stvara velike količine otpadnih voda i krutog otpada koji se mora odlagati ili tretirati na najmanje skup i najsigurniji način da zadovolji stroge propise koji su postavljeni od strane državnih tijela kako bi zaštitili život (i ljudski i životinjski) te okoliš. Široko rasprostranjena procjena je da se za svaku litru piva koje je proizvedeno, potroši do 10 litara vode; uglavnom za proizvodnju, ispiranje i procese hlađenja. Nakon toga, ova voda mora biti zbrinuta ili sigurno tretirana za ponovnu uporabu, što je često skupo i problematično za većinu pivovara. Kao rezultat toga, mnogi pivari su danas u potrazi za: načinom kako smanjiti korištenje vode tijekom procesa proizvodnje piva, i / ili sredstva da učinkovito postupaju sa otpadnom vodom pivovare za njenu ponovnu uporabu [1]. Sve restriktivniji zakoni o zaštiti okoliša mogu rezultirati ogromnim naknadama za otpadne vode koje se izravno ispuštaju u kanalizaciju bez postupka pročišćavanja. Razvoj učinkovitih tehnologija za pročišćavanje otpadnih voda je kritična za održivi rast kako pivarske, tako i ostalih poglavito prehrambenih industrija [2]. Jedan dio tih tehnologija su i uređaji za pročišćavanje otpadnih voda. Pivovara „Carlsberg Croatia“ ima vlastito postrojenje za obradu otpadnih voda u aerobnim uvjetima. Na temelju podataka ustupljenih od koprivničke pivovare „Carlsberg Croatia“ i ostale literature, u radu se daje pregled proizvodnje piva iz koje i potječu otpadne vode koje se zatim pročišćavaju na vlastitom pročišćavaču pivovare. Također, obrađeni su i fizikalni, fizikalno-kemijski i biološki procesi pročišćavanja otpadnih voda, poglavito industrijskih, koji utječu na kakvoću vode na ispustu iz uređaja.

2. OPĆI DIO

2.1. Povijest piva

Pivo je staro koliko i ljudska povijest. Tijekom povijesti proizvodni procesi i kvaliteta piva prošli su i još uvijek prolaze kroz brojne promjene. Pivo se proizvodi više od 5000 godina. Najvjerojatnije, pronalazak piva nije bilo genijalno djelo pojedinca, nego posljedica slučaja. Zapisi na glinenim pločicama potvrđuju da su Sumerani, stanovnici nekadašnje Mezopotamije, preko 40 % svojih žitarica pretvarali prvo u kruh, a zatim od njega proizvodili pivo, kojim su plaćali i fizičke radnike i državne službenike. Egipćani su također kao polaznu sirovinu za proizvodnju piva koristili hljepčiče kruha, a seljaci s Nila to čine još i danas. I naši seljaci, kada žele proizvesti rakiju od kukuruza koriste postupak spontanog šećerenja namočenog kukuruznog kruha, izazvanog rastom plijesni koji proizvode amilolitičke enzime i alkoholnog vrenja s prisutnim kvascima.

Tisuće godina poslije, pivo se počelo proizvoditi i na sjeveru Europe, gdje se nije uzgajala vinova loza. Gali koji su nastanjivali područje današnje Francuske i dijela Njemačke, poznavali su piće od ječma. Piva proizvedena u davna vremena bitno su se razlikovala od današnjih, bila su jako mutna i podložna kvarenju. Par stoljeća kasnije u carstvu Karla Velikog proizvodnja piva se razvila do razine proizvodnje vina. Zbog primjene „barbarski napoj“ postaje mnogo bolji, odnosno postaje piće sve sličnije suvremenom pivu. Sve do polovine 19. stoljeća proizvodnja piva je bila ništa drugo nego zanatsko umijeće, jer majstori pivari nisu znali ništa o uzrocima i posljedicama promjena koje su se događale tijekom proizvodnje i čuvanja piva.

Znanstvenu osnovnu pivarstva čine fundamentalne znanstvene discipline, kemija biokemija i mikrobiologija koje se počinju primjenjivati pri izučavanju sirovina (ječam, slad, hmelj i voda) i kod tehnoloških postupaka slađenja ječma, varenja sladovine, njenog alkoholnog vrenja, doviranja i dozrijevanja piva.

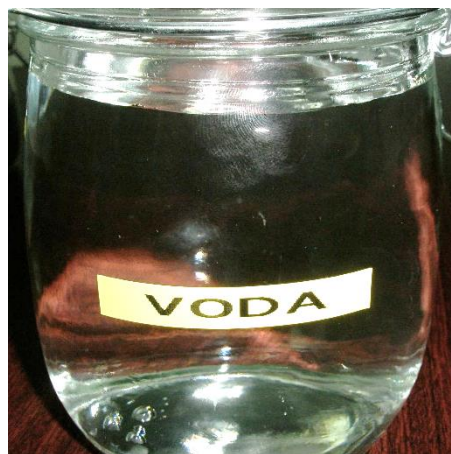
Industrijski razvoj proizvodnje piva započinje tek krajem 19. stoljeća i u velikoj je mjeri posljedica općeg razvoja znanosti i tehnologije, kada se otvaraju mnoga, još i danas aktivna središta istraživanja umijeća varenja piva. Tako je 1886. godine u Britaniji osnovan *The Laboratory Club*, preteča današnjeg Instituta za pivarstvo (*The Institute of Brewing, Reding*). Nijemci su, daleke 1865. godine, u Weihenstephanu započeli s tečajevima za pivare iz kojih je 1895. nastala Visoka škola za poljoprivredu i pivarstvo, koja je 1930. kao fakultet ušla u sastav Tehničkog sveučilišta u Münchenu. U Danskoj je J.C. Jacobson, utemeljitelj Carlsberg pivovare, osnovao *Carlsberg Laboratory* 1875. godine s namjerom da istraži znanstvene osnove sladenja ječma, varenja i vrenja piva, a upravu laboratorija je birala Danska akademija znanosti.

Tehnološki napredak pružio je nove mogućnosti, kao što su uporaba parnog stroja, kasnije elektromotora, zamjena ručnog rada strojnim te primjena rashladnog uređaja koji je proizvodnju piva učinio neovisnom o godišnjem dobu i vremenskim prilikama [3].

2.2. Sirovine za proizvodnju piva

Za proizvodnju piva potrebne su četiri osnovne sirovine: voda (Slika 1.), ječmeni slad (Slika 2.), hmelj (Slika 4.) i kvasac (Slika 5.). Dio ječmenog slada može se zamijeniti žitaricama i proizvodima od žitarica (kukuruzna krupica), te dodacima na bazi škroba i šećera [3].

Voda se može svrstati u osnovnu sirovinu za proizvodnju piva.



Slika 1. Voda [3]

Slad je najvažnija sirovina zbog izvora šećera potrebnog kvascima za fermentaciju.



Slika 2. Slad [3]

Gris se koristi u određenom omjeru za određene vrste piva.



Slika 3. Gris [3]

Hmelj daje pivu gorak okus, pomaže taloženje proteina, djeluje pozitivno na pjenu i prirodni je konzervans.



Slika 4. Hmelj [3]

Kvasac je jednostanični organizam koji u procesu fermentacije proizvodi alkohol te ima velik utjecaj na okus i karakter piva.



Slika 5. Kvasac [3]

Kvaliteta ovih sirovina ima odlučujući utjecaj na kvalitetu gotovog proizvoda. Osiguranje odgovarajućih uvjeta prilikom manipulacije i skladištenja sirovina preduvjet je kvalitetnog gotovog proizvoda. Količina sirovina koje se skladište ovisi o mogućnostima redovite opskrbe što direktno određuje skladišne kapacitete [3].

2.3. Proces proizvodnje piva

Proizvodnja ohmeljene sladovine

Ohmeljena sladovina osnova je za kvalitetan gotovi proizvod. Osim toga sadržaj suhe tvari (ekstrakt) u sladovini određuje tip piva, odnosno utrošak energije potrebne za proizvodnju sladovine.

Cjelokupan proces proizvodnje ohmeljene sladovine provodi se u 5 procesnih koraka:

- komljenje usitnjenih sirovina (prekrupe/krupice),
- izdvajanje sladovine iz ošeećerene komine,
- kuhanje sladovine s hmeljom,
- bistrenje sladovine,
- hlađenje i aeracija sladovine.

Alkoholno vrenje i zrenje (odležavanje) piva

U postupku vrenja i dozrijevanja piva dolazi do pretvaranja fermentabilnih šećera (*ekstrakta*) pomoću pivarskog kvasca u etilni alkohol, CO₂, nusprodukte vrenja i biomasu kvasca kod povišene temperature (*fermentacija* ili *vrenje*) te modificiranje nusprodukta vrenja pomoću zaostalog kvasca pri niskoj temperaturi (*dozrijevanje* ili *odležavanje*). Cjelokupan proces odvija se u anaerobnim uvjetima pri temperaturi 6 - 16 °C te bez nadpritiska CO₂ i provodi se u 5 procesnih koraka:

- naciepljivanje pivarskog kvasca u hladnu sladovinu
- glavno vrenje sladovine
- uklanjanje (sakupljanje) kvasca
- hlađenje mladog piva
- dozrijevanje (odležavanje) mladog piva.

Dorada piva

Pivo je nakon dovršetka procesa odležavanja još uvijek mutno, odnosno nedovoljno bistro za distribuciju na tržište. Zbog toga je potrebno pivo izbistriti i pripremiti za otakanje u ambalažu u skladu s deklaracijom proizvoda. U postupku dorade piva provode se finalne korekcije karakteristika piva ovisno o primijenjenom tehnološkom procesu.

Postupak dorade piva provodi se u 4 procesna koraka:

- stabilizacija piva,
- filtracija piva,
- korekcija udjela sastojaka piva,
- skladištenje filtriranog piva.

Ambalažiranje piva

Prije prodaje pivo se mora napuniti u ambalažu koja se razlikuje po volumenu (0,2 l do 50 l) i materijalu izrade (staklene ili polietilen tereftalat, PET [4] boce, bačve od nehrđajućeg čelika), pa je zavisno od toga, kao i od toga radi li se o novoj, nepovratnoj

ili povratnoj ambalaži i sama priprema ambalaže i postrojenja za punjenje piva u ambalažu (ambalažiranje) različita. Rukovanje pivom i ambalažom mora biti optimirano i ispunjavati osnovne preduvjete za ispravan gotov proizvod.

Otakanje piva u ambalažu vrlo je složen proces koji se sastoji od sljedećih tehnoloških operacija:

- priprema ambalaže,
- pranje/dezinfekcija ambalaže,
- kontrola oprane ambalaže,
- biološka stabilizacija (protočna pasterizacija piva),
- punjenje i zatvaranje,
- biološka stabilizacija (tunelska pasterizacija boce i piva),
- etiketiranje i označavanje.

Skladištenje gotovog proizvoda

Nakon opremanja ambalaža se pakira ovisno o vrsti u poli(vinil-klorid), PVC [5] nosiljke (povratne staklene boce), kutije (nepovratne staklene boce i limenke), foliju (nepovratne staklene ili PET boce), slažu na palete (paletizatori) i odvođe u skladište gotovih proizvoda. Palete s gotovim proizvodima čuvaju se u skladištu opremljenom s opremom za kondicioniranje zraka (hlađenje/grijanje). Limenke se pune u vanjskim punionicama i dopremaju na skladište.

Ostali korisni procesi

Pomoćni (korisni) procesi neposredno vezani za proces proizvodnje piva definirani su osnovnim karakteristikama tehnološkog procesa proizvodnje piva te su ukratko navedeni u nastavku:

- Pripreme tehnološke vode

Voda se primarno koristi kao sirovina (89-93 % vode u proizvodu), te za ispiranje ekstrakta iz tropa, hlađenje sladovine, pripremu naplavnog filtera piva, pasterizaciju piva,

pranje i dezinfekciju tehničko tehnološke opreme i radnih površina, održavanje opće higijene, pranje i dezinfekciju ambalaže, proizvodnju pare, kondenzaciju amonijaka u rashladnim postrojenjima, hlađenje zračnih i amonijačnih kompresora i dr.

- Proizvodnje vodene pare

Para se proizvodi iz omekšane napojne vode zagrijavanjem u dva kotla pomoću prirodnog plina kao goriva. Napojna voda se vraća kao kondenzat (80%) natrag u kotlove dok se preostalih 20% nadomješta novom. Postrojenje se sastoji od 2 kotla s plinskim plamenicima, 2 izolirana dimnjaka, ionskog izmjenjivača za pripremu napojne vode, dovoda prirodnog plina, pripreme tople vode za centralno grijanje, pripadajućih cjevovoda za napojnu vodu, kondenzat, paru i toplu vodu s pripadajućom armaturom. Glavnina potrošnje pare odvija se u procesu proizvodnje sladovine (komljenje, kuhanje sladovine), filtracije (sterilizacija filtera) te punjenja u ambalažu (pranje boca i pasterezacija) i pranje („Clean in place“ ili čišćenje na mjestu, CIP pranja).

- Proizvodnje rashladne energije

Rashladno postrojenje je neophodno za vođenje tehnološkog postupka proizvodnje piva. Postrojenje je namijenjeno za proizvodnju rashladne energije za potrebe hlađenja sladovine, fermentora, piva i skladišta hmelja. Sastoji se od kompresora, spremnika za ukapljeni amonijak, spremnika za rashladno sredstvo (propilen-glikol), izmjenjivača topline, isparnog kondenzatora, pripadajućih cjevovoda i armatura. Rashladni medij je amonijak koji kruži u zatvorenom sistemu i predaje hladnoću medijima (voda ili propilen glikol) koji se u odvojenim sistemima dovode do potrošača hladnoće.

- Proizvodnje komprimiranog zraka

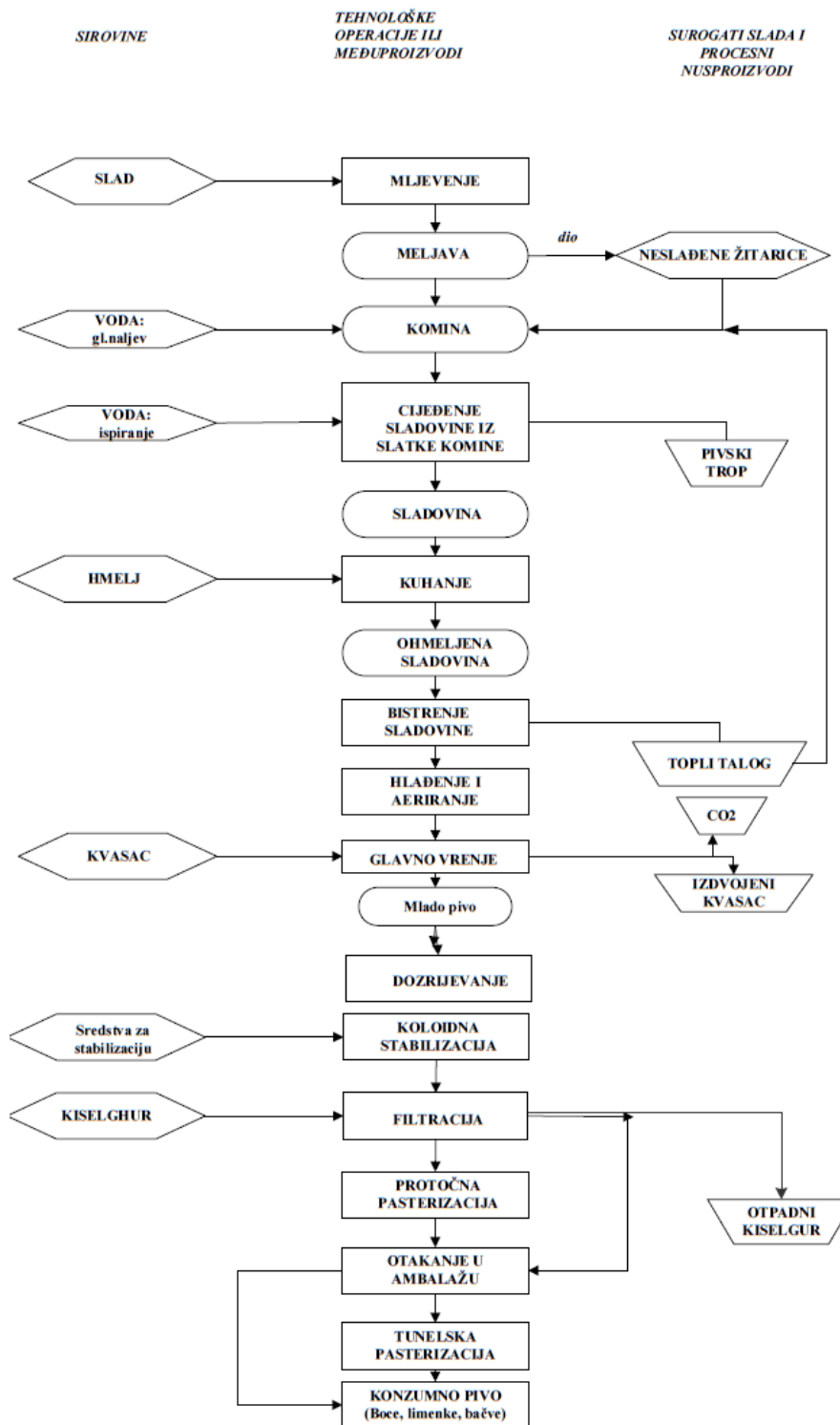
Komprimirani zrak koristi se za aktiviranje zračnih ventila, kao pogonski zrak i u instrumentacijske svrhe. Zrak se komprimira pomoću bezuljnih vijčanih kompresora, odvlažuje i sprema u spremnik pod pritiskom, te razvodi cjevovodom do mjesta potrošnje. Postrojenje se sastoji od 2 bezuljna vijčana kompresora, adsorpcionog sušača, filtra za zrak, spremnika za komprimirani zrak, pripadajućih cjevovoda s armaturom. Kapacitet kompresora zadovoljava sve potrebe instalirane opreme i tehnoloških procesa.

- Ukapljivanje CO₂

Ugljični je dioksid uobičajeni nusproizvod alkoholnog vrenja pивske sladovine. Na početku vrenja iz fermentora izlazi smjesa ugljičnog dioksida i zraka, koja se ispušta u atmosferu prvih dvadeset sati dok udio CO₂ u izlaznim fermentorskim plinovima ne dostigne 95,0 do 99,5 %. Tada se izlazni fermentorski plinovi uvode u postrojenje (stanicu) za prikupljanje, pročišćavanje i ukapljivanje CO₂. Postrojenje za dobivanje ukapljenog CO₂ služi s jedne strane za međuskladištenje CO₂ koji kontinuirano izlazi iz fermentora dok traje vrenje piva, a s druge strane za njegovo čišćenje i ukapljivanje, kako bi se pročišćeni ugljični dioksid mogao upotrijebiti za određene tehnološke operacije.

- Kontrolni laboratorij

Proces proizvodnje piva neophodno je nadzirati u svakom procesnom koraku: sirovine, poluproizvode i gotove proizvode pa tako i mikrobiološku čistoću opreme, cjevovoda, poluproizvoda, kvasca, gotovih proizvoda [6].



Slika 6. Procesni dijagram proizvodnje piva [6]

2.4. Karakterizacija piva

2.4.1. Tipovi i vrste piva

Pivo je široko rasprostranjeno piće. Njegovi poznavatelji znaju da je pjenušavo i osvježavajuće, sadrži mali, srednji ili visoki udjel alkohola, ima karakterističan pun ili prazniji okus po sladu, manje ili jače izraženu gorčinu i specifičnu aromu po hmelju te da se dobiva alkoholnim vrenjem pивske sladovine pomoću pivskog kvasca. Također je poznato da se u nekim zemljama (Belgiji npr.) pije više stotina vrsta piva, a u nas ih ima, zajedno s uvoznim, jedva nekoliko desetaka. Stoga se postavlja logično pitanje kako je moguće samo od slada, neslađenih sirovina, vode i hmelja proizvesti svijetlo, tamno, ljetno, zimsko, bezalkoholno ili alkoholno pivo, ale ili lager, lagano ili jako, premium, standardno, itd. pivo? Na prvi je pogled teško odgovoriti na to pitanje. No, na pitanje, kako je moguće od samo jedne sirovine, grožđa, proizvesti na tisuće različitih vina, odgovor je jednostavniji, jer je proizvodnja piva složenija od proizvodnje vina. Naime, pivo se proizvodi od pivske sladovine koja je vodeni ekstrakt pivskog slada, neslađenih sirovina i hmelja. Ovisno o tvrdoći vode, kvaliteti i vrsti slada (isklijanom i osušenom zrnju ječma ili pšenice) te neslađenih sirovina (ječam, kukuruz, riža, pšenica) i hmelja (gorke i aromatične sorte), primijenjenom tehnološkom postupku dobivanja pivske sladovine, vrsti kvasca (kvasci gornjeg i donjeg vrenja, „divlji kvasci”) postupku vrenja sladovine, doviranja, dozrijevanja i dorade mladog piva moguće je dobiti mnogo različitih tipova i vrsti piva s tisuću okusa i mirisa.

Podjela piva prema vrsti kvasca

U svijetu se najviše konzumiraju tzv. lager piva ili “piva donjeg vrenja”, koja se dobivaju vrenjem pivske sladovine pomoću različitih sojeva čiste kulture kvasca vrste *Saccharomyces uvarum*. Vrenje započinje pri 6 do 8 °C i zato se naziva hladnim vrenjem, a završava na 9 do 18 °C, a kvasac se taloži na dno posude. Nakon odvajanja od istaloženog kvasca mlado pivo odležava u tzv. ležnim tankovima pri 0 do 1°C, od jedan do tri ili više tjedana. Lager pivo se pije ohlađeno na 5 -14 °C. Natočeno u čašu daje bogatu i trajnu pjenu, punog je okusa zbog relativno velikog udjela neprevrelog ekstrakta. Ima izraženu gorčinu i aromu po hmelju. Naziv lager više se koristi u Češkoj, Austriji i Švicarskoj nego u Njemačkoj, gdje pivoljupci pri naručivanju svijetlog lager piva traže

„Helles“, a Nizozemci npr. svagdašnje pivo – „Bière ordinaire“. Izvorno minhensko lager pivo bilo je tamnosmeđe pa Nijemci tamno lager pivo naručuju kao „Dunkel“. U mnogim se zemljama jako lager pivo naziva „Bock“, a posebno jako „Doppel Bock“. Vrste lager piva se u osnovi razlikuju prema tvrdoći vode te razgrađenosti i boji slada za pripremu sladovine. Tako se npr. plzensko lager pivo (Pils) proizvodi od vrlo mekane vode i vrlo svijetlog slada, a dortmundsko od tamnog slada i vrlo tvrde vode. Upravo zbog tvrdoće vode i vrste slada tipovi lager piva se međusobno razlikuju po nijansi boje (od svijetložute do crvenosmeđe), punoći okusa i aromi. U Hrvatskoj se uglavnom proizvode standardna piva donjeg vrenja ili tzv. lager piva. Standardna svijetla lager piva („Ožujsko“, „Karlovačko“, „Pan“, „Osječko“, „Zlatorog“, „Staročeško“, „Favorit“) čine preko 90 % domaće proizvodnje i potrošnje piva.

Drugi dosta rašireni tip piva je “pivo gornjeg vrenja” ili "ale" = “top fermenting beer” (u Engleskoj), odnosno “Altbier” = “Obergerige bier” (u Njemačkoj). Za alkoholno vrenje koristi se čista kultura pivskog kvasca vrste *Saccharomyces cerevisiae*. Vrenje započinje pri višoj temperaturi sladovine (10 °C) i završava na 25 °C, pa se takvo vrenje naziva “toplo vrenje”, a kako kvasac na kraju vrenja ispliva na površinu mladog piva, proizvod se naziva pivom “gornjeg vrenja”. Nakon odvajanja od kvasca, mlado pivo odležava i dozrijeva pri 20 °C; kraće od lager piva. Pije se toplo (20 °C), a neke vrste ovog tipa piva natočene u čašu, stvaraju minimalnu i nestabilnu pjenu, dok druge tvore gustu, visoku i stabilnu pjenu. Praznijeg su okusa u usporedbi s lager pivom pa su neke vrste po okusu sličnije vinu nego pivu. Postoje različite vrste „ale-a“, ovisno o kakvoći vode, slada, boje, gorčine, koncentracije alkohola i izvornosti tehnološkog procesa. Njemački „Altbier“ razlikuje se od engleskog ale-a po tome što se glavno vrenje vodi pri 18 – 22 °C, a treba odležati pri 0 – 8 °C (Koelch). Posebnu skupinu ovih piva čine crna britanska piva porter i stout (Guinness), koja imaju izuzetnu punoću, sladnu aromu, gustu i stabilnu pjenu. Treći, u nas manje poznat tip piva je afričko pivo, koje se proizvodi s posebnom vrstom kvasac (*Schizomyces pombe*) u prilagođenim ekstremnim klimatskim uvjetima (30 – 40 °C), a proizvodi se od prosenog, a ne ječmenog slada. U nas, tek nekoliko posljednjih godina poznat četvrti tip piva su “spontano prevrela piva” pomoću tzv. "divljih", neselekcioniranih, sojeva kvasaca, koji u sladovinu dopijevaju iz zraka ili sa zidova posuda i prostorija. Iako ovakav način proizvodnje piva spada u daleku povijest obrtničkog pivarstva, neki industrijski proizvođači piva u Belgiji (dolina rijeke Zenne)

koriste ovaj postupak za proizvodnju čuvenih Lambic piva, koja sadrže više neprevrelog ekstrakta i hlapljivih sastojaka, koji im daju poseban „bouquet“ (vinski, voćni, ponekad fenolni). Pakirana su u male bočice začepljene šampanjskim čepom i umotane u sjajni crveni papir ili aluminijsku foliju.

Podjela piva prema masenom udjelu ekstrakta u sladovini

S obzirom na maseni udjel suhe tvari (ekstrakta) u sladovini prije početka vrenja, postoje ovi tipovi piva:

- Slaba ili laka, imaju malen udjel alkohola i neprevrela ekstrakta pa osobito prijaju tijekom ljetnih vrućina.
- Standardna, obično sadrže 10 – 12 % ekstrakta u sladovini, pa je udjel alkohola u njima od 3,5 do 5,5 vol. %, koja su u Njemačkoj i Austriji obično nazivaju "točivo pivo" (Schank Bier), a drugdje "stolna piva", slično stolnim vinima; većina naših piva pripada ovoj skupini.
- Specijalna se piva proizvode iz sladovine s više od 12 % ekstrakta pa sadrže više neprevrela ekstrakta, i nazivaju se „puna piva“ (u Njemačkoj: Vollbier); najčešće se pakiraju u male, luksuzno opremljene boce i slična su po imidžu „kvalitetnim vinima“; zbog smanjene potrošnje piva tijekom zime, neke naše pivovare proizvode takozvana blagdanska ili zimska piva, koje pripadaju ovom tipu piva.
- Dvostruko sladna piva proizvode se od sladovine s 18 – 22 % ekstrakta i nazivaju "jakim" pivima, jer sadrže povećani udio neprevrelog ekstrakta i alkohola. U Njemačkoj i Austriji se nazivaju Bock, Stark ili Festbier, a smatraju se „čuvenim“ poput „čuvenih vina“); u nas postoji samo jedna domaća vrsta ovog tipa piva (Tomislav).
- Ječmena vina sadrže volumni udjel alkohola kao i vina (preko 10 vol. %); - zbog velikog udjela neprevrelog ekstrakta izrazito su punog okusa, prilično "teška" pa se konzumiraju u malim količinama, često kao desertno piće.

Podjela piva prema glavnoj sirovini za proizvodnju sladovine

Iako Bavarski zakon o čistoći piva (Reinheitsgebot) propisuje da se pivo proizvodi isključivo od slada (ječmenog i pšeničnog), u mnogim zemljama to više nije tako. Doduše

ječmeni slad je osnovna sirovina za većinu lager i ale piva, ali se u mnogim zemljama može djelomično zamijeniti neslađenim sirovinama, što mora biti označeno na etiketi piva.

Zamjenom najmanje 50 % ječmenog sa pšeničnim sladom dobiva se pšenično ili tzv. Bijelo pivo (u njem. nazivlju „Weizenbier“ ili „Weissbier“). Tradicionalna europska pšenična piva su piva gornjeg vrenja, koja kratko odležavaju. Pjena im je vrlo blijeda, skoro bijela u usporedbi s pjenom piva gornjeg vrenja od ječmenog slada. Naime, pšenica daje pivu bljeđu boju nego ječam pa kad je pivo hladno i nefiltrirano ima mliječno bijelu boju. Tome svakako pridonosi i visok udio mliječne kiseline u tom pivu. Najpoznatije vrste pšeničnog tipa piva: su Berliner Weisse i Weizenbier, koja se često piju s dodatkom sirupa od maline i broća. U Europi se može naći i tzv. raženo pivo proizvedeno od raženog slada, koji pivu daje vrlo svojstven okus zbog voćnih, pomalo gorkih, pikantnih, uljastih, ponekad gotovo ljutih obilježja paprene metvice. Zato raž nije opće prihvaćena sirovina za pivo. Ipak u Njemačkoj se može naći pivo pod nazivom Schierlinger Roggenbier, a u Austriji Goldroggen.

Podjela piva prema boji

U osnovi piva mogu biti: svijetla, crvena, tamna i crna, ali se zapravo radi o različitim nijansama žute, crvene, crveno smeđe i crne boje. Češko ili plzensko pivo je svjetložute do svjetlozlatne boje. Bečko je zlatnožuto, dortmundsko crvenkasto, a bavarsko smeđe. Tipične su vrste vrlo tamnog piva porter i stout. Nekada se pivo dugo čuvalo u drvenim bačvama, gdje se razvijala specifična mikroflora (npr. *Brettanomyces spp.*), što mu je davalo karakterističnu aromu (miris deke za pokrivanje konja). I suvremena tamna piva imaju tipične "kućne okuse" (vrsta i kakvoća sirovina i stupanj bakteriološke čistoće pogona). Hrvatske pivovare sve rjeđe proizvode tamna piva, koja su bila varijante engleskog portera proizvedenog donjim a ne gornjim vrenjem. Najpoznatije stout pivo je Guinness. Crna su piva zaista crna, praktično neprozirna s okusom gorke čokolade ili "suhog" karamela. Dobro se slažu sa čokoladnim desertima, hranjiva su, vrlo ukusna i preporučljiva u malim količinama prije spavanja. Najpoznatije vrste crnog piva su Köstritzer (Njemačka) te Asahi, Kirin, Sapporo i Suntory (Japan).

Podjela piva prema volumnom udjelu alkohola

Ova podjela uglavnom služi za određivanje posebnog poreza na pivo, koji u svim zemljama značajno doprinosi državnom proračunu. U pravilu, porez je to viši što je viši volumni udjel alkohola u pivu, koji može biti od 0,5 do 10 % (vol. %). Bezalkoholna piva svugdje u svijetu mogu sadržavati do 0,5 vol. % alkohola. Iznimka su islamske zemlje, gdje bezalkoholno pivo ne smije sadržavati nimalo alkohola. Piva s malim udjelom alkohola ili tzv. lagana piva, sadrže ispod 3,5 vol. % alkohola. Standardna lager piva i piva gornjeg vrenja (ale) sadrže preko 3,5 vol. %

Jaka piva sadrže više od 5,5 vol. % alkohola. Ječmena vina imaju udio alkohola kao vina (> 10 vol %). Danas se u svim europskim zemljama na etiketi piva mora naznačiti udjel alkohola u volumnim %. Prema udjelu alkohola u pivu određuje se visina posebnog poreza na pivo, koji u nas iznosi 0,8 kn/L bezalkoholnog i 2,0 kn/L standardnog (alkoholnog) piva [3].

2.4.2. Mineralni sastojci piva

Pivo je bogato mineralnim sastojcima, posebice magnezijem, kalijem, silicijem i fosforom, a siromašno kalcijem, natrijem i nitratima. Zbog toga se smatra da svakodnevna konzumacija jedne čaše piva smanjuje rizik za stvaranje bubrežnih kamenaca, a i povećava unos vode. Pivo je bogat izbor prehranbenog silicija koji potječe iz ječma i vode, lako se apsorbira u organizmu, a prema novijim istraživanjima sprječava pojavu osteoporoze [3].

Tablica 1. Mineralni sastojci piva [3]

Sastojak	Udio (mg/L)
Natrij	30 – 32
Kalij	500 – 600
Kalcij	35 – 40
Magnezij	100 – 110
Fosfati	300 - 400

Sulfati	150 – 200
Kloridi	150 – 200
Nitrati	20 – 30

2.4.3. Fiziološki učinci piva na čovjeka

Fiziološki učinci piva na čovjeka mogu se sažeti u 5 točaka:

- pivo dobro gasi žeđ pa je s tog stajališta privlačnije od drugih pića. No, zahtijeva poseban oprez, jer prekomjerno uživanje može dovesti do pijanstva i pratećih neželjenih posljedica
- pivo pojačava apetit zbog gorkih sastojaka hmelja i visokog udjela vitamina B grupe (B1 i B2 + nikotinska kiselina)
- pivo ima jako diuretičko djelovanje, što je dobro sa stajališta „ispiranja bubrega“ i uklanjanja nekih tipova bubrežnih kamenaca
- pivo djeluje umirujuće i poboljšava san, jer gorki sastojci hmelja djeluju sedativno
- pivo ublažava pojavu srčanih i krvožilnih oboljenja jer polifenolni sastojci piva djeluju kao antioksidansi i „hvatači“ slobodnih radikala. [3]

3. OTPADNE VODE

Po Zakonu o vodama (NN 14/14) otpadne vode definiraju se kao sve potencijalno onečišćene tehnološke, sanitarne, oborinske i druge vode. Industrijske otpadne vode tj. tehnološke otpadne vode po Zakonu o vodama definirane su kao sve otpadne vode koje nastaju u tehnološkim postupcima i ispuštaju se iz industrijskih objekata za obavljanje bilo kakve gospodarske djelatnosti, osim sanitarnih otpadnih voda i oborinskih onečišćenih voda. [7]

3.1. Industrijske otpadne vode

Industrijski tehnološki procesi međusobno su veoma različiti, pa se i otpadne vode iz pojedinih industrijskih pogona veoma razlikuju po svojem sastavu. U načelu te se otpadne vode mogu podijeliti u dvije osnovne skupine:

- u biološki razgradive ili kompatibilne vode (npr. iz nekih prehrambenih industrija) koje se mogu miješati s gradskim otpadnim vodama, odnosno odvojiti zajedničkom kanalizacijom
- u biološki nerazgradive ili inkompatibilne vode (npr. iz kemijske industrije ili metalne industrije) koje se prije miješanja s gradskom otpadnom vodom moraju podvrgnuti određenom postupku pročišćavanja.

U praksi industrijske otpadne vode često se dijele i u skupinu onečišćenih voda i uvjetno čistih voda. Pritom se u uvjetno čiste vode ubrajaju vode koje upotrebom ne pretrpe znatnije promjene u smislu fizikalnih ili kemijskih svojstava, tako da se bez prethodnih procesa obrade mogu uključiti u gradski kanalizacijski sustav ili ispustiti u prijamnik.

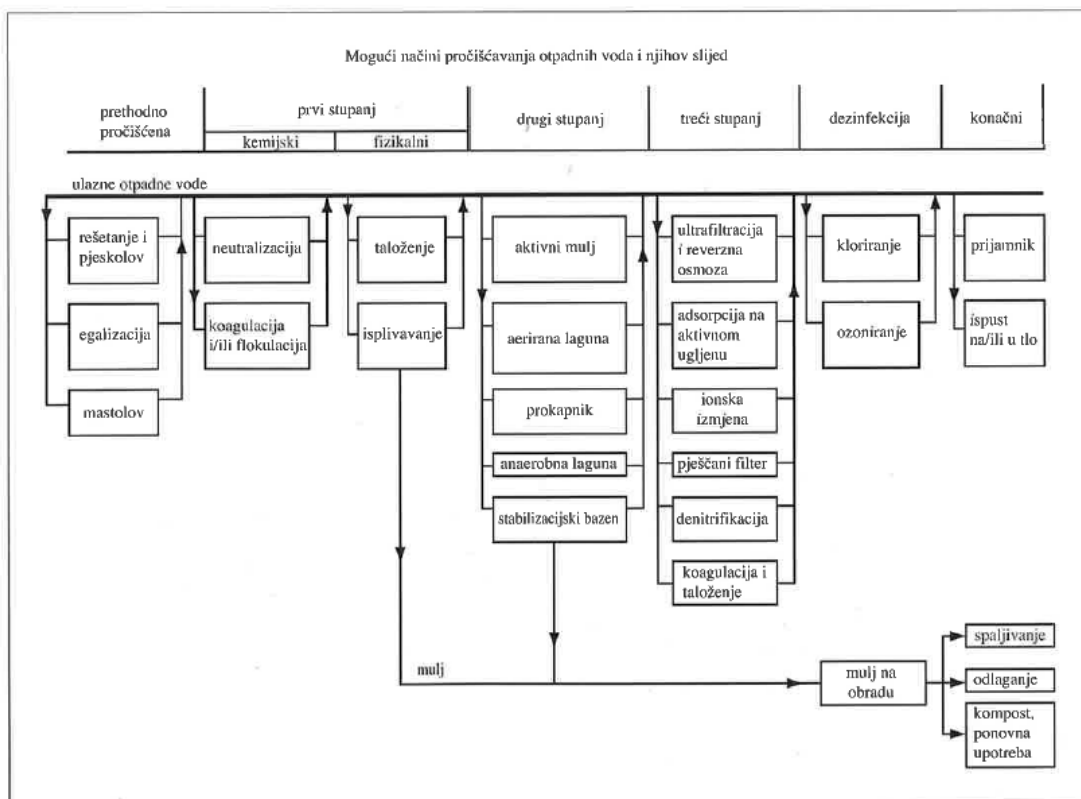
Kada se u praksi industrijske otpadne vode odvede na uređaje za pročišćavanje istim kanalizacijskim sustavom kao i kućanska otpadna voda, tada se opterećenje industrijskim otpadnim vodama izražava „ekvivalentom stanovnika“ (ES) izračunanim prema pokazatelju petodnevne biokemijske potrošnje kisika, BPK₅. U Hrvatskoj je prihvaćena vrijednost opterećenja od 60 g BPK₅ po stanovniku na dan. To se najčešće ne podudara sa stvarnim stanjem jer u otpadnim vodama pojedinih industrijskih grana ima tvari koje ometaju biokemijske procese. Zbog toga je bolje da se potrošnja kisika izražava pokazateljem kemijskom potrošnjom kisika, KPK [8].

4. PROCESI U TEHNOLOGIJI PROČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA

Da bi se poboljšala kakvoća prirodnih vodnih sustava, pročišćavanje otpadnih voda biva presudno. Pročišćavanje otpadnih voda je tehnološki proces koji se ostvaruje na uređajima za pročišćavanje.

Prema podrijetlu, vrsti i sastavu otpadnih voda razlikuju se uređaji za pročišćavanje gradskih procesnih/komunalnih voda, voda iz industrijskih pogona te otpadnih voda iz drugih sustava odvodnje. U glavne produkte koji nastaju pri pročišćavanju otpadnih voda ubrajaju se pročišćena otpadna voda, krutine, mulj i plin.

Prema svojim značajkama procesi otpadnih voda dijele se na fizikalne, fizikalno kemijske i biološke. Često se događa da u nekom objektu za pročišćavanje teče više procesa (Slika 8.). [8]



Slika 7. Dijelovi tehnološke linije pročišćavanja otpadnih voda [8]

4.1. Fizikalni procesi pročišćavanja otpadnih voda

Fizikalni procesi pročišćavanja otpadnih voda su.

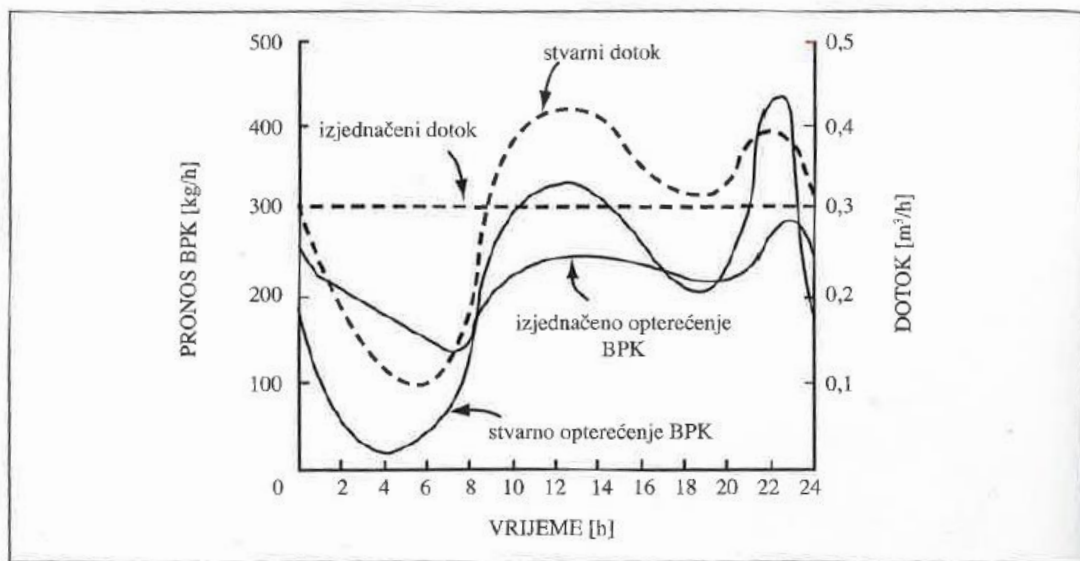
- rešetanje,
- izravnavanje/ujednačavanje (egalizacija),
- miješanje,
- taloženje (sedimentacija),
- isplivavanje (flotacija),
- cijedenje – filtriranje,
- adsorpcija.

Rešetanje

Rešetanje je prva obvezna operacija te ujedno najjednostavniji proces odvanjanja plutajućih tvari (papira, lišća, plastike,...) iz vode kako bi se zaštitile crpke i drugi dijelovi opreme na uređaju za popravljavanje kakvoće vode ili na uređjima za pročišćavanje otpadnih voda. Rešetanje se izvodi na grubim ili finim rešetkama ili pak na sitima.

Izravnavanje/ujednačavanje (egalizacija)

Da bi se poboljšala učinkovitost rada uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, zbog opterećenja posebno organskom tvari (BPK₅) što je povezano sa kolebanjem protoka, primjenjuje se proces izravnavanja/ujednačavanja (egalizacija). U prvom redu se provodi kada se pročišćuju industrijske otpadne vode. Taj proces pridonosi tomu da se postojeći kapaciteti objekata uređaja rabe učinkovitije, odnosno da se izbjegne izgradnja dodatnih jedinica za obradu otpadnih voda. Objekti za izravnavanje dimenzioniraju se prema ukupnom dnevnom dotoku i srednjem dnevnom dotjecanju na uređaj, kako je to i prikazano (Slika 9.). Da bi se poboljšao učinak procesa, ali i spriječilo taloženje u spremniku potrebno je predvidjeti miješanje otpadnih voda.



Slika 8. Protok i opterećenje organskom tvari prije i nakon izjednačavanja [8]

Miješanje

Miješanje se primjenjuje zato što je u mnogim fazama pročišćavanja otpadnih voda bitno to da se sadržaj otpadnih voda izmiješa s dodanom kemijskom tvari ili zato da bi se čestice nastale kemijskom reakcijom održale u suspenziji. Miješanje se može ostvariti na više načina: crpkama, miješanjem pomoću mehaničkih mješala, upuhivanjem zraka i dr. Razlikuje se brzo i sporo miješanje.

Taloženje (sedimentacija)

Taloženje (sedimentacija) je uklanjanje taloživih krutina iz tekućina. Ono spada među najraširenije procese u tehnologiji pročišćavanja voda pod utjecajem gravitacije. Taloženje sitnih čestica traje vrlo dugo pa se u praksi ono uglavnom primjenjuje na odvajanje čestica čija je brzina taloženja veća od 10^{-5} m/s. Pri pročišćavanju voda susrećemo se s različitim suspenzijama, koje se dijele na zrnaste i pahuljičaste. Zrnate se sastoje od čestica čija je brzina taloženja konstantna (primjenjuje se Stokesov zakon). Pahuljičaste suspenzije potpadaju pod koagulacijski proces, imaju malu i neujednačenu brzinu taloženja, a čestice mijenjaju oblik i masu.

Općenito se može reći da proces ovisi o vremenu zadržavanja vode u taložniku, dubini taložnika i koncentraciji tvari suspendiranih u vodi.

Isplivavanje (flotacija)

Isplivavanje (flotacija) je proces u kojemu se tvari iz tekućine odvajaju izdizanjem na površinu s koje se potom uklanjaju. Razlikuje se prirodno (spontano) isplivavanje tvari, čija je gustoća manja od gustoće tekućine, kao i prisilno isplivavanje pomoću raspršenog zraka (plina) na koji se vežu čestice koje mogu imati i gustoću veću od tekućine u kojoj se odvija proces. Pri pročišćavanju otpadnih voda isplivavanje se primjenjuje u objektu nazvanome mastolov, gdje se odvajaju masti i ulja, a često i u zajedničkom objektu gdje se odvija i taloženje, tj. u pjeskolovu-mastolovu. Proces se primjenjuje i pri procesu zgušnjavanja mulja.

Cijedenje – filtriranje

Najjednostavniji je proces odvajanja krutina od tekućina na cjedilkama ili filtrima. Tekućina koja izlazi iz cjediljke naziva se procjedina ili filtrat. Cijediti se može kroz površinske i dubinske cjediljke. Površinski način najviše se primjenjuje pri obradi mulja ili kao završni proces pročišćavanja voda. Cijedenje kroz dubinske cjediljke primjenjuje se pri pročišćavanju voda za piće, a u novije doba i u procesima čišćenja otpadnih voda.

Adsorpcija

Adsorpcija je proces u kojem se tijekom filtracije otopljene i koloidne tvari kroz sloj zrnata materijala (aktivni ugljen) vezuju na površinu krute tvari. Krutina na čijoj se površini to događa naziva se adsorbent, a tvar koja se vezuje adsorbat. Pri adsorpcijskom postupku iz otopine moguće je adsorbirati cijele molekule ili pojedinačne ione. Primjena adsorpcijskog postupka, tj. hidrauličko opterećenje cjediljke s aktivnim ugljenom, kao i visina ispune aktivnog ugljena ispituje se u laboratoriju i/ili na pokusnom uređaju [8].

4.2. Biološki procesi pročišćavanja otpadnih voda

Biološki proces obrade otpadnih voda jest razgradnja organskih tvari uz pomoć mikroorganizama. Biološko je pročišćavanje proces koji se odvija i u prirodnom okolišu. Mikroorganizmi, najčešće bakterije, apsorbiraju organsko onečišćenje i hranjive soli koji raspršeni su ili otopljeni u otpadnim vodama.

Biološki procesi pročišćavanja otpadnih voda su:

- aerobni procesi,
- anaerobni procesi,
- nitrifikacija i denitrifikacija,
- uklanjanje fosfora,
- kombinirano uklanjanje dušika i fosfora.

Aerobni procesi

Aerobni procesi najčešće se primjenjuju pri pročišćavanju komunalnih otpadnih voda. Uz pomoć njih više kultura mikroorganizama uz prisutnost kisika iz otpadnih voda ukloni organske tvari u otopljenom ili koloidnom obliku. Aerobni mikroorganizmi razgrađuju organske tvari te istodobno oslobađaju energiju i sintetiziraju novu biomasu.

Anaerobni procesi

Anaerobni procesi pročišćavanja otpadnih voda također su biološki procesi kojima se otpadne vode pročišćuju pomoću mikroorganizama anaeroba koji u otpadnim vodama mogu živjeti i bez prisutnosti kisika. Proces se najčešće primjenjuje onda kada otpadna voda sadržava velike koncentracije organskog opterećenja (više od 2,0 kg BPK po metru kubnom), tj. u slučaju organski visoko opterećenih otpadnih voda, kao i za denitrifikacijske procese. U tehnološkom sustavu obrade otpadnih voda ti procesi također se nazivaju truljenjem.

Nitrifikacija i denitrifikacija

Dušikovi spojevi, kao i fosfori spojevi, uvijek su prisutni u otpadnim vodama. Budući da su oni glavni činioci rasta vodenog bilja u vodotocima, jezerima i morima, propisima se uvode ograničena ispuštanja.

Dušik se u otpadnim vodama većinom nalazi u obliku amonijaka, a u manjoj mjeri u obliku nitrata i nitrita. To ovisi i o stanju sustava odvodnje otpadnih voda. Biološko uklanjanje dušika iz otpadnih voda odvija se procesom oksidacije amonijaka (nitrifikacijom) do nitritne forme, a nakon toga procesom redukcije nitrata (denitrifikacijom) do plinovita dušika, koji se iz sustava može ispuštati u atmosferu.

Nitrifikacija i denitrifikacija su dva biološka procesa koji jedan iza drugoga teku također pod djelovanjem mikroorganizama koji iz vode uklanjaju dušikove spojeve.

Uklanjanje fosfora

Postoje više procesa uklanjanja fosfata iz otpadne vode. Svi oni ovise o nastanku anaerobnih uvjeta uz potpunu odsutnost kisika i nitrata otopljenih u suspenziji aktivnog mulja i otpadne vode. Pritom su i fermentacijski proizvodi bitni, osobito masne kiseline s kratkim lancem ugljikovih atoma kojima se potiče rast i odabir određene vrste bakterija koje ih u staničnoj strukturi mogu akumulirati kao rezervnu hranu. Taj se proces odvija u anaerobnoj fazi, a kao izvor energije služi akumulirani polifosfat koji se razgrađuje u toj fazi. Pritom se u znatnoj mjeri povećava koncentracija ortofosfata u otpadnoj vodi (suspenziji).

Tijekom aerobne faze u kojoj se aerobnim procesima razgrađuju akumulirane masti, polifosfati se sintetiziraju ponovno, ali u većoj mjeri nego u ranijem procesu. Uklanjanjem viška mulja uklanjaju i se i fosfati s biomasom.

Kombinirano uklanjanje dušika i fosfora

U nekim situacijama biološki procesi uklanjanja dušika i fosfora mogu se kombinirati na različite načine. Svaka od mogućih kombinacija uključuje anaerobne, anoksične i aerobne zone.

Najčešće primjene procesne konfiguracije su:

- proces *Phoredox* u tri stadija
- proces Sveučilišta Cape Town (UCT)
- proces *Bardenpho* u pet stadija
- proces oksidacijskog kanala.

Proces u mehaničko-biološkom ciklusu pročišćavanja poznat kao proces SBR (*Sequencing Batch Reactors*), također se može primijeniti za kombinirano uklanjanje dušika i fosfora onda ako se u sustavu stvore uvjeti za to, tj. naizmjenično uspostavljanje anaerobne, anoksične i aerobne zone [8].

4.3. Kemijski i fizikalno kemijski procesi pročišćavanja otpadnih voda

Kemijski i fizikalno kemijski procesi pročišćavanja otpadnih voda su:

- neutralizacija,
- zgrušnjavanje – koagulacija,
- pahuljičenje (flokulacija),
- oksidacija i redukcija,
- dezinfekcija,
- ionska izmjena,
- membranski procesi.

Neutralizacija

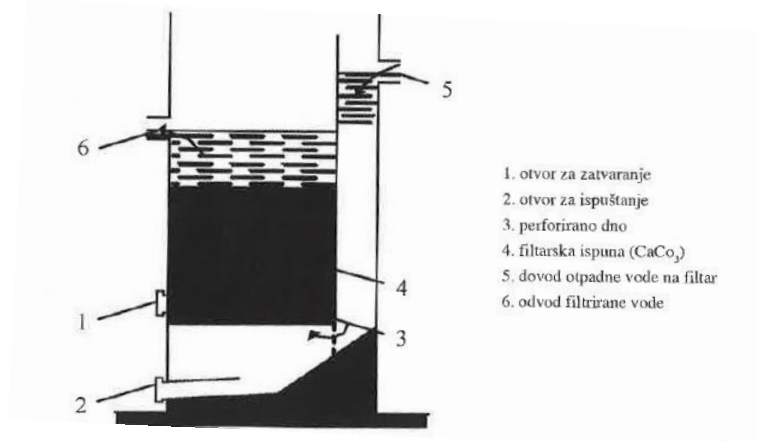
Neutralizacija je kemijski proces pročišćavanja vode u kojem se dodavanjem kiselina ili lužina popravlja pH-vrijednost. Taj se proces često primjenjuje u tehnologiji obrade otpadnih voda za otklanjanje „sirove vode“ te za popravljanje kiselosti i lužnatosti pri pročišćavanju industrijskih otpadnih voda.

Primjena neutralizacijskog postupka ovisi o:

- sastavu i količini otpadnih voda
- prijemniku otpadnih voda
- načinu ispuštanja (stalno, povremeno)
- cijeni sredstva za neutralizaciju.

Neutralizaciju je moguće izvesti:

- miješanjem kiselih i lužnatih voda na mjestu nastajanja onda ako se u istoj industriji pojavljuju otpadne vode obaju tipova
- filtracijom kiselih otpadnih voda kroz filtarski sloj odgovarajuće granulacije odgovarajućeg punjenja
- dodavanjem različitih sredstava za neutralizaciju, i to krutih (vapno u prahu), tekućih (vapneno mlijeko, muljevi, kiseline) ili plinovitih (ugljkov oksid).



Slika 9. Neutralizacija na filtarnom sloju vapnenca [8]

Zgrušnjavanje – koagulacija

Zgrušnjavanje (koagulacija) je proces praćenja ravnoteže koloidnih otopina koje nastaju ionizacijom. Kada se uvodu unesu kemijski reagensi čiji ioni reagiraju s električki nabijenim koloidima, poništava se električni naboj koloida i omogućava stvaranje većih pahuljica koje se mogu lakše izdvojiti taloženjem, cijeđenjem ili isplivavanjem. Najčešća sredstva za koagulaciju su aluminijev sulfat, aluminijev klorid, željezov klorid i drugi. Koagulacijom se iz voda uklanjaju koloidi. Količina i vrsta sredstva za koagulaciju određuje se empirijski.

Koagulacija se odvija u taložnicima uz obvezne uređaje za dodavanje određenih količina kemikalija te naprave za miješanje. Učinkovitost procesa ovisi o vrsti kemijskog spoja, ali i o tome kako se vodi proces.

Tablica 2. Kemijski spojevi koji se dodaju koagulacijskom procesu [8]

KEMIKALIJE	KEMIJSKA FORMULA
ALUMINIJEV SULFAT	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
ŽELJEZOV SULFAT	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
VAPNO	$Ca(OH)_2$
ŽELJEZOV KLORID	$FeCl_3$
ŽELJEZOV SULFAT	$Fe_2(SO_4)_3$

Pahuljičenje (flokulacija)

Pahuljičenje (flokulacija) jest proces u kojemu se čestice raspršene u tekućini sporo miješaju i spajaju u veće pahuljice, koje se zbog veće gustoće talože dalje. Obično se primjenjuje nakon zgrušnjavanja. Potiče se dodavanjem sredstva za pahuljičenje (flokulanata), i to najčešće aktivne „silike“ SiO_2 (u prirodi razne vrste kremenca, a istodobno može poslužiti kao adsorbent), bentonita, gline, aktivnog ugljena u prahu i sintetičkih flokulanata. Koje će se sredstvo dodati i u kojoj količini, ustanovljuje se ispitivanjem vode i procesa. Vodoravna brzina strujanja u spremniku iznosi od 0,15 m/s do 0,30 m/s, a miješanje mora biti sporo da se ne razdvoje već slijepljene pahuljice.

Oksidacija i redukcija

Oksidacija i redukcija odvijaju se u procesu oksidacijsko-redukcijskih reakcija. To su međusobno ovisne kemijske promjene. Oksidacijski procesi se primjenjuju pri dezinfekciji vode za piće, pri kemijskom otplinjavanju vode, pri deferizaciji i demanganizaciji, kao i pri obradi industrijske otpadne vode. Oksidacijsko sredstvo može biti klor, ozon, kisik, vodikov peroksid i dr.

Dezinfekcija

Dezinfekcija ili raskuživanje je proces kojim se osigurava zdravstvena ispravnost vode, tj. smanjuje broj mikroorganizama koji bi mogli izazvati bolesti. Primjenjuje se na vode u vodoopskrbnim sustavima, kao i pri ispuštanju otpadnih voda i muljeva u okolš onda ako je to predviđeno propisima. Odabir dezinfekcijskog sredstva i procesa, temelji se na tehnološkim procesima, ali i na gospodarskim pokazateljima. Dezinfekcija se razlikuje od sterilizacije, pri kojoj se uklanjaju svi mikroorganizmi.

U tehnologiji kondicioniranja i pročišćavanja vode najčešće se primjenjuje:

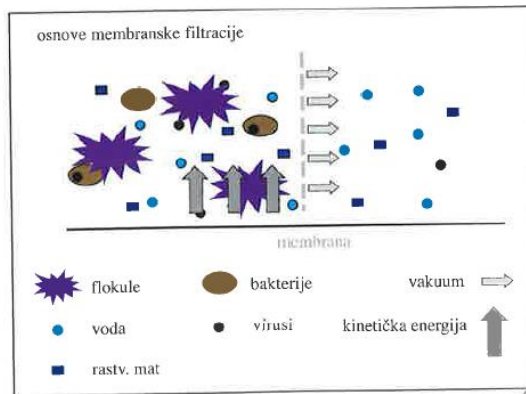
- kloriranje,
- ozonizacija,
- ultraljubičasto zračenje (UV-zračenje).

Ionska izmjena

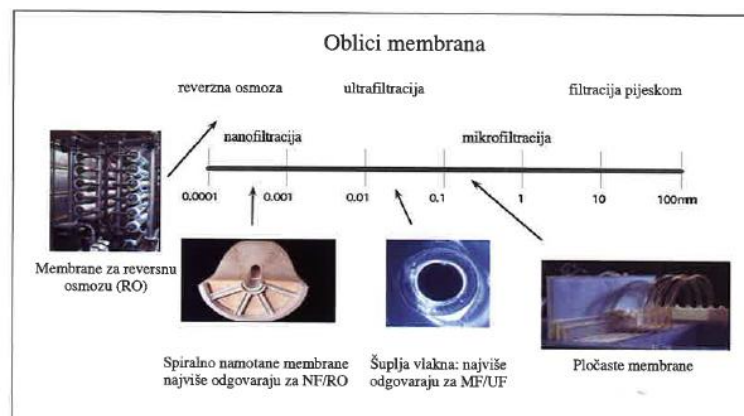
Ionska izmjena je u prirodi raširena pojava. Još godine 1850. otkrili su ju Thompson i Way pri proučavanju plodnosti tla. Prvi ionski izmjenjivači, netopive visokomolekularne tvari s pozitivnim ili negativnim nabojem koje ione izmjenjuju bez vidljivih fizičkih promjena, iskorišteni za omekšavanje vode proizvedeni su 1906. Ionska izmjena je proces pri kojemu se iskorištava sposobnost određenih tvari da ione iz vlastite molekule zamjene za ione iz kapljevine kojoj se želi promijeniti neko svojstvo.

Membranski procesi

Membranski procesi spadaju u skupinu operacija kod kojih se tvar izdvaja uz pomoć selektivne propusnosti membrane. Primjenjuju se za čišćenje vode na osnovi izabrane propusnosti membrane. Učinak odvajanja temelji se na razlikama u koncentracijama, tlakovima ili električnoj napetosti. Proces se primjenjuje u tehnologiji poboljšanja kakvoće vode za piće i pročišćavanja otpadnih voda.

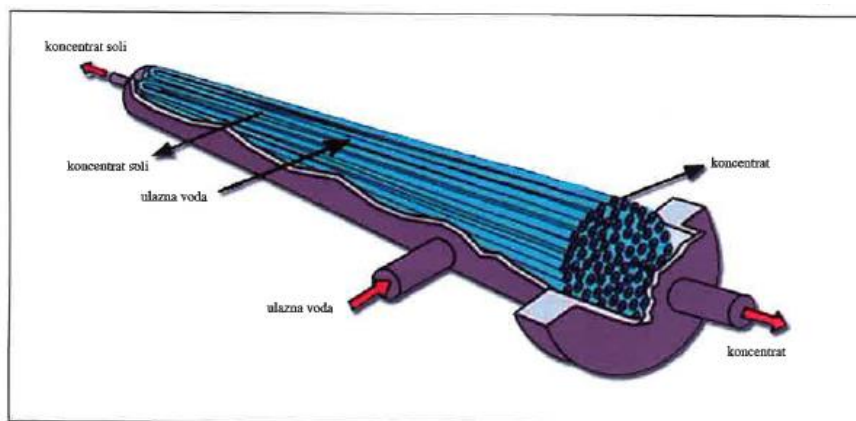


Slika 10. Shema djelovanja membrane [8]



Slika 11. Oblici membrana [8]

Pri svim membranskim procesima bitna je prethodna obrada sirove vode, odnosno prijeko je potrebno iz nje ukloniti suspendirane i koloidne čestice.



Slika 12. Shematski prikaz membranskog modula [8]

Membranski procesi koji se primjenjuju u tehnologiji pročišćavanja otpadne vode su:

- reverzna osmoza
- ultrafiltracija
- elektrodijaliza [8].

5. OPIS PROCESA PROČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA NA PRIMJERU PROČISTAČA KOPRIVNIČKE PIVOVARA „CARLSBERG CROATIA“

Koprivnička pivovara, dio danske grupacije Carlsberg, najmodernija je i ekološki najnaprednija u Hrvatskoj, a objedinjuje snažno poslovanje s aktivnim društveno odgovornim poslovanjem.

Carlsberg Croatia treća je pivovara na hrvatskom tržištu, a svojim brendovima vrhunske kvalitete potrošačima donosi zabavu i osvježenje. Carlsberg Croatia je kompanija koja postavlja visoke profesionalne standarde dobrog poslovnog ponašanja i zaštite okoliša. Svojim odgovornim ponašanjem koprivnička pivovara postavlja primjer za poslovanje u skladu s najvišim standardima zaštite okoliša i kvalitete u cjelokupnom procesu proizvodnje, distribucije i prodaje piva, pa je 2004. godine primila ISO certifikate za standarde zaštite okoliša i kvalitete ISO 9001 i ISO 14001. Nakon dobivanja tih certifikata

kompaniji Carlsberg Croatia je početkom 2008. godine dodijeljen i ISO 22000, koji definira zahtjeve koji se postavljaju za sustav upravljanja sigurnošću hrane, a njegova je svrha upravljanje procesima realizacije u lancu proizvodnje hrane te jačanje jamstva prema potrošačima. Na tragu svoje strategije izvrsnosti Carlsberg Croatia je početkom 2009. u svoje poslovne procese, kao jedina kompanija u hrvatskoj pivarskoj industriji, uvela i ISO certificiran OHSAS 18001 sustav, koji definira zaštitu zdravlja i sigurnosti zaposlenika. Implementiravši OHSAS 18001 sustav, Carlsberg Croatia je postala jedina hrvatska pivovara s ISO certificiranim integriranim sustavom upravljanja. S proizvodnim pogonom pivovare te radom postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda sam osobno upoznata od strane samih zaposlenika pivovare.

5.1. Proizvodni objekti postrojenja (procesne jedinice)

5.1.1. Glavni proizvodni objekti

Glavni proizvodni objekti su:

- silos,
- varionica (proizvodnja sladovine),
- obrada sladovine,
- fermentacija,
- filtracija,
- punionica staklenih boca,
- punionica PET boca,
- punionica bačava i
- skladište gotovih proizvoda.

Silos

U sklopu procesne jedinice nalazi se 5 betonskih silosa za slad i 3 za kukuruznu krupicu. Sirovine se istovaruju mehanički/pneumatski. Prije istovara cisterna sa sirovinama se važe na kolnoj vagi. Silos je opremljen pužnicama i elevatorima s košaricama kojima se transportira slad i kukuruzna krupica. Hmelj se skladišti u hladenoj prostoriji. Silos je

opremljen sustavom za otprašivanje s vrećastim filterima koji je spojen na sve dijelove sirovinskog transporta i svu procesnu opremu za pripremu sirovina. U sklopu procesne jedinice nalazi se magnetni odvajač željeznih nečistoća i odvajač kamena i mlin sa valjcima kojim se nakon odvage na automatskoj vagi melje slad. Prije mljevenja slad se sakuplja u usipnom košu odakle se izuzima u sustav za namakanje vodom i melje na mlinu sa jednim parom valjaka. Kukuruzna krupica se važe na protočnoj automatskoj vagi i usipava u kotao za ukomljavanje krupice. Transport slada provodi se elevatorom sa šalicama.

Varionica

U sklopu procesnog koraka nalaze se 2 kotla za komljenje (opremljeni parnim grijačima i dvobrzinskom miješalicom), cjevovodi, armatura i pumpa za kominu. Ukomljavanje se provodi toplom vodom pripremljenom miješanjem vruće vode od hlađenja sladovine s hladnom vodom. Vruća voda čuva se u tanku za vruću vodu. U sklopu procesnog koraka nalazi se bistrenik i spremnik za prihvatanje ocijeđene sladovine, sabirni koš za trop s pužnicom, zračno-pneumatski sustav za transport tropa i spremnika tropa. Ocijeđena sladovina prihvaća se u prihvatni tank. Nakon cijedenja komine trop se ispire toplom vodom koja se priprema miješanjem vruće (iz tanka vruće vode) i svježije vode. Nakon završetka cijedenja trop se transportira pneumatskim transportom u spremnik tropa. U sklopu procesnog koraka nalazi se kotao opremljen grijačem i miješalicom, cjevovodi, armature i pumpa za vruću sladovinu. Sladovina se kuha s hmeljom kroz 60 min i nakon kuhanja taloži u kotlu sladovine koji služi kao vrtložni taložnjak.

Obrada sladovine

Za procesni korak koristi se kotao za kuhanje sladovine sa tangencijalnim ulazom za bistrenje vruće sladovine (koristi se i kao vrtložni taložnjak). Nakon prepumpavanja cjelokupne količine sladovine, sladovina miruje zadano vrijeme nakon čega se pumpom prebacuje u vrioni podrum na hlađenje. Nakon prebacivanja sladovine istaloženi topli talog se vraća u tank prihvata vrućeg taloga, odakle se vraća u kotao ukomljavanja na početak procesa. Taložnjak se nakon pražnjenja pere vodom. U sklopu procesnog koraka nalazi se pločasti izmjenjivač topline (ledena voda), aerator sladovine, mjerac protoka.

Vruća sladovina pumpom se transportira kroz pločasti hladnjak u kome se hladi vodom temperature 4 °C (vruća voda se sakuplja u tanku vruće vode) na početnu temperaturu vrenja. Nakon hlađenja putem venturijeve cijevi se u cjevovod sladovine dozira komprimirani, sterilni zrak. Svi spremnici, cjevovodi i oprema održavaju se pomoću CIP uređaja koji ima 2 posude (lužina/voda).

Fermentacija

U sklopu procesnog koraka nalaze se 20 fermentora, 4 tanka za čuvanje i 1 tank za termolizu kvasca te propagator sa 1 posudom. Svaki fermentor je izoliran i opremljen sa zonama za hlađenje, sigurnosnom i armaturom za održavanje pritiska u fermentoru. CO₂ se iz svakog fermentora prvih 20 sati ispušta preko sustava za nečisti CO₂ u atmosferu na visini od 25 m, a zatim se sakuplja glavnim cjevovodom kroz hvatač pjene i odvodi na ukapljivanje u strojarnicu. Mlado pivo hladi se protočnim hladnjakom, bistri separatorom i prebacuje u drugi tank na odležavanje. Svi su ispusti iz fermentora povezani cjevovodima preko razvodnih ploča. Doziranje kvasca i održavanje temperature provodi se automatski. Svi spremnici, cjevovodi i oprema održavaju se pomoću CIP uređaja koji ima 6 posude (dezinfekcija/sredstvo za pranje i sl.)

Filtracija

U sklopu procesnog koraka nalazi se pufer tank nefiltriranog piva, tankovi za pripremu kiselgura, dozator kiselgura, dozator sredstva za stabilizaciju, vertikalni pločasti kiselgur filter, trap filter, pufer tank za filtrirano pivo, pufer tank za mješavinu voda/pivo, uređaj za deaeraciju vode, uređaj za miješanje piva i vode, uređaj za doziranje CO₂. Sve operacije u ovom procesnom koraku provode se pod pritiskom CO₂. Svi spremnici, cjevovodi i oprema održavaju se pomoću CIP uređaja koji ima 3 posude (dezinfekcija/lužina/vruća voda). Cjelokupna količina filtriranog piva sakuplja se u 10 stojećih izoliranih tlačnih tankova i u zadanom vremenu isporučuje pod pritiskom CO₂ u proces ambalažiranja piva. Nakon pražnjenja tankovi se peru i dezinficiraju CIP uređajem pod pritiskom CO₂.

Punionica

Prazna staklena ambalaža preuzima se iz skladišta ambalaže. Na depaletizatoru se ambalaža skida sa paleta, a prazne palete se transportiraju na paletizator. Na ispakivaču, boce se vade iz nosiljke i transportiraju dalje prema peračici. Prazne nosiljke peru se u peračici nosiljki, nakon čega se transportiraju na upakivač. Prazne boce dolaze transporterom boca do peračice boca, gdje se tretiraju mehanički i kemijski. Ulaze u bazen s vodom radi prednamakanja, zatim u bazene lužine 1 i 2, gdje se prvo vrši vanjsko pranje tj. skidanje etiketa a zatim i unutrašnje pranje boca. Nakon toga boce idu u bazen za regulaciju pH da se uklone svi zaostaci lužine. Oprane i neutralizirane boce idu na dezinfekciju klorom. Ako pranje boca nije potrebno (nepovratna ambalaža) boce se nakon depaletizatora transportiraju do ispiračice boca gdje se ispiru obrađenom vodom. Oprane boce prolaze kroz inspektor praznih boca na kojem se odvajaju boce koje nisu u redu. Ako je greška popravljiva (boca nije dobro oprana) boce se vraćaju u peračicu boca. Ako greška nije popravljiva (oštećene boce), boce se odvajaju u lom. Boce koje su mehanički i mikrobiološki ispravne transportiraju se u punjač boca. Na punjaču se pivo puni u boce, u atmosferi CO₂ uz ubrizgavanje vruće vode u svrhu pobuđivanja pjene i istjerivanja zraka iz grla boce, te nakon odvajanja s rezervara punjača zatvaraju krunskim zatvaračima. Ovisno o vrsti pasterizacije pivo se iz filtracije šalje na trap filter te nakon pasterizacije u protočnom pasterizatoru transportira na punjač ili se nakon punjenja u boce zajedno sa bocom pasterizira u tunelskom pasterizatoru. Pivo koje se pasterizira u protočnom pasterizatoru prolazi kroz pufer tank koji se nalazi između pasterizatora i punjača i služi za kratkotrajnu pohranu piva. Ispravno napunjene boce s pivom koje nije prethodno pasterizirano, prolaze kroz tunelski pasterizator u kojem se pivo pasterizira u boci. Napunjene, sterilizirane boce transportiraju se na etiketirku, gdje se na boce uz pomoć ljepila lijepe vratna, prednja i leđna etiketa. Nakon lijepljenja etikete na bocu, na etiketirci se laserom otisne sat, dan, mjesec, godina i linija točenja tj rok upotrebe piva. Boce prolaze kroz inspektor punih boca u svrhu završne inspekcije. Boce koje se ne pakiraju u kartonsku ambalažu transportiraju se transporterom na upakivač, gdje se boce pakiraju u prethodno oprane nosiljke, a napunjene nosiljke se transportiraju na paletizator.

Puniona PET boca

PET pretforme automatskim se transporterom dovode do separatora, sortiraju i odvođe sa grlom prema gore do puhalice. Grlo boce se prije grijača okreće prema dolje. U zoni zagrijavanja tijelo predforme zagrijava se na 150-250 °C da omekša. Grlo boce prolazi zonu hlađenja kako bi se zadržala temperatura od 10 °C da ne bi došlo do deformacije uslijed rasta temperature. Komprimirani zrak upuhuje se u bocu pod tlakom od 40 bara i formira bocu prema kalupu. Nakon formiranja PET boce se transportiraju uz pomoć ventilatora kroz koji struji filtrirani zrak. Zračnim transporterom boce se dovode do uređaja za ispiranje. Ispiranje boca vrši se filtriranom vodom u koju se automatski doznom pumpom dozira dezinfekcijska otopina. Za ispiranje se koristi omekšana voda dobivena procesom reverzne osmoze, filtracije preko aktivnog ugljena i mikrobiološke filtracije. Navojni zatvarači se transporterom zatvarača iz spremišta dovode do uređaja za zatvaranje. Pri tom prolaze UV lampu radi sterilizacije zatvarača prije zatvaranja. Na punjaču se pivo puni u boce, u atmosferi CO₂ uz ubrizgavanje vruće vode u svrhu pobuđivanja pjene i istjerivanja zraka iz grla boce te nakon odvajanja sa rezervoara punjača zatvaraju navojnim zatvaračima. Pivo se iz filtracije šalje na trap filter te se nakon pasterizacije u protočnom pasterizatoru transportira u pufer tank koji se nalazi između pasterizatora i punjača i služi za kratkotrajnu pohranu piva. Napunjene PET boce transportiraju se na etiketirku, gdje se na boce uz pomoć ljepila lijepe vratna i trbušna etiketa. Nakon lijepljenja etikete na bocu, na etiketirci se laserom otisne sat, dan, mjesec, godina i linija točenja, tj. rok upotrebe piva. Etiketirana boca transportnim trakama dolazi do uređaja za pakiranje gdje se formira paket od 6 boca i omata termoskupljajućom folijom.

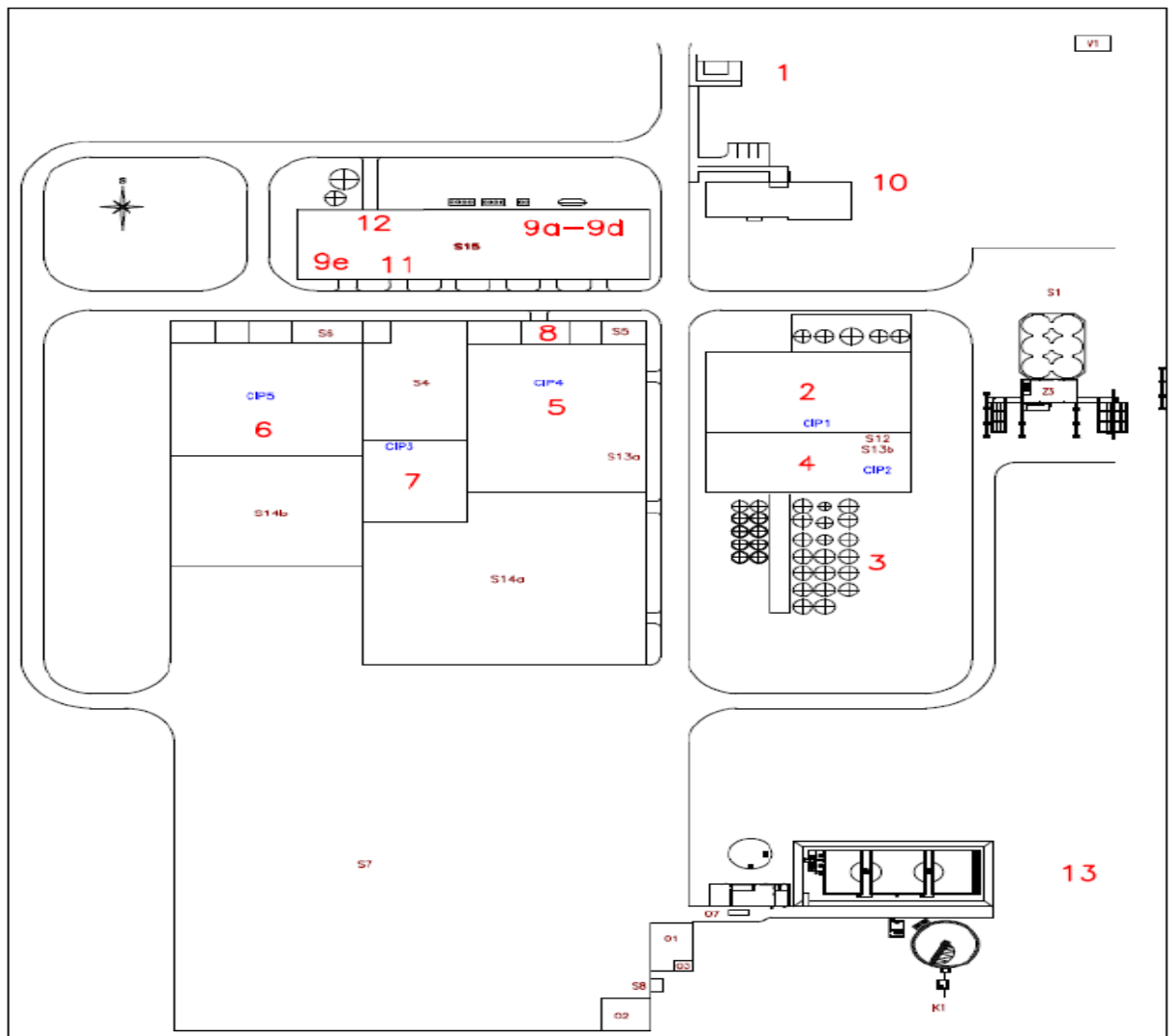
Puniona bačava

Prazne bačve preuzimaju se sa skladišta ambalaže te se skidaju sa paleta i vizualno kontroliraju. Bačve koje nisu u redu odvajaju se i popravljaju. Prazne bačve transporterom odlaze na predperač. Pranju prethodi vanjsko pranje bačve. Pivo prolazi kroz trap filter i nakon toga se pasterizira prolaskom kroz protočni paster. Nakon toga pivo se kratkotrajno zadržava u pufer tanku. Prazne bačve transportiraju se na liniju za punjenje, gdje se vrši unutrašnje pranje, sterilizacija i punjenje bačvi. Kontrola napunjenosti vrši se vaganjem napunjenih bačvi. Dobro napunjene bačve se okreću na prekretaču bačava, na bačvu se

stavljaју plastični čepovi i lijepi etiketa. Bačve se stavljaју na palete. Palete se predaju u skladište gotove robe.

Skladište gotovih proizvoda

Gotova pakiranja (nosiljke i nepovratna ambalaža u pakiranju) se na paletizatoru slažu na palete. Upakirani gotovi proizvodi se predaju u skladište gotove robe. U skladištu se palete slažu u redove i na regale. [6]



Slika 13. Plan s prikazom lokacije i obuhvatom cijelog postrojenja [6]

<i>Oznaka</i>	<i>Opis</i>	<i>Oznaka</i>	<i>Opis</i>
1	Porta	Z1	Dimnjak 1
2	Varionica	Z2	Dimnjak 2
3	Fermentacija	Z3	Odzračnik za otprašivanje
4	Filtracija	Z4	Kotao komine 1
5	Puniona staklenih boca L1	Z5	Kotao komine 2
6	Puniona staklenih boca L2	Z6	Kotao sladovine
7	Puniona PET boca i bačvi	V1	Ispust oborinske vode
8	Radiona u sklopu L1	K1	Ispust obrađene otpadne vode
9	Energana	S1	Silos
9a	Kotlovnica	S2	Skladište hmelja
9b	CO ₂ stanica	S3	Skladište kiselgura
9c	Rashladna stanica	S4	Skladište materijala za pakira.
9d	Stanica komprimiranog zraka	S5	Skladište zatvarača
9e	Priprema vode	S6	Centralno skladište kemikalija
10	Upravna zgrada	S7	Skladište prazne ambalaže
11	Radiona u sklopu energane	S8	Skladište plinskih boca (UNP)
12	Služba točenog piva	S9	Tank za CO ₂
13	Obrada otpadnih voda	S10	Tank za HCl
CIP1	CIP u varionici	S11	Skladište kemikalija u varioni
CIP2	CIP za fermentore i filtraciju	S12	Tank za Horolith (HNO ₃)
CIP3	CIP za bačvariju i PET liniju	S13a	2 tanka za lužinu na L1
CIP4	CIP za liniju boca L1	S13b	Tank za lužinu na filtraciji
CIP5	CIP za liniju boca L2	S14a	Skladište gotove robe - staro
CIP6	CIP na pripremi vode	S14b	Skladište gotove robe - novo
O1	Kontejnerski depo za otpad	S15	Skladište rezervnih dijelova
O2	Depo za stakleni krš	O3	Skladište opasnog otpada
O4	Spremnici pivskog tropa	O5	Kontejneri za otpadni kiselgur
O6	Kontejner za otpadno ulje	O7	Kontejneri za mulj

Slika 14. Opis plana s prikazom lokacije i obuhvatom cijelog postrojenja [6]

5.1.2. Pomoćni proizvodni objekti

Pomoćni proizvodni objekti su:

- priprema procesne i servisne vode,
- kotlovnica,

- strojarnica, te
- uređaj za obradu otpadnih voda postrojenja.

Priprema procesne i servisne vode

Za potrebe tehnološkog procesa koristi se voda iz gradskog vodovoda. Iz vode se prvo uklanja klor filtracijom kroz 3 filtera s aktivnim ugljenom. Nakon uklanjanja klora voda se dekarbonizira u procesu ionske izmjene u 3 ionska izmjenjivača i sakuplja u spremniku dekarbonizirane vode. Iz spremnika dekarbonizirana se vode razdvaja u dva odvojena procesa kloriranja ovisno o namjeni. Procesna se voda klorira protočnim doziranjem klor dioksida i sakuplja u spremniku procesne vode od 200 m³ dok se servisna voda klorira doziranjem natrijevog hipoklorita i sakuplja u spremniku servisne vode od 400 m³.

Kotlovnica

Za potrebe tehnološkog procesa koristi se servisna voda iz postrojenja za pripremu vode. Voda se tretira da se ostvare potrebni parametri kvalitete napojne kotlovske vode. Prvo se omekšava tzv. „slabo kiselom“ ionskom izmjenjivaču, potom u protustruji zraka prolazi kroz modul za uklanjanje CO₂ i vrši se alkalizacija, nakon toga prolazi kroz blago kiseli ionski izmjenjivač. Takva voda se dalje miješa sa kondezatom i pumpa na deaeracijski modul gdje se vrši oslobađanje kisika. Tako tretirana voda pohranjuje se u napojni spremnik gdje se dogrijava i održava na temperaturi 105 °C. U spremniku se dodatno tretira kemijskim sredstvom za vezanje kisika i sprječavanje taloženja zaostalih netopivih soli. Napojna kotlovska voda u parogeneratorima prelazi u vodnu paru parametara; $t = 170\text{ °C}$, $p = 8\text{ bar}$. Kao gorivo upotrebljava se prirodni plin. Kotlovnica ima dva parogeneratora, ukupne snage 12,8 MW. Svaki parogenerator ima svoj zasebni dimovod visok 23 m. Izlaz dimnih cijevi u atmosferu opremljen je difuzorima radi efikasnijeg usmjeravanja dimnih plinova uz povećanje brzine na izlazu u atmosferu.

Strojarnica

U strojarnici se obavlja proizvodnja komprimiranog zraka za potrebe instalirane opreme i tehnološkog procesa, proizvodnja rashladne energije neophodne za vođenje cjelokupnog

tehnološkog procesa te ukapljivanje CO₂ nastalog u procesu fermentacije. Kompresori svojim radom na usisnoj strani stvaraju podtlak te uvlače zrak iz okolne atmosfere kompresorske stanice. Radom kompresora zrak se komprimira i podiže mu se temperatura. Komprimirani zrak se pohranjuje u spremnike. Kondenzat koji nastaje odvaja se automatskim odvajačima iz sustava i iz spremnika te prolazi kroz filter i baca se u kanalizaciju. Prije distribucije prema potrošačima zrak se fitrira te se iz njega odstranjuje preostala vlaga do zahtjevane točke rosišta prolazom kroz sušače. Dalje se distribuira prema potrošačima. Instalirana su dva bezuljna vijčana kompresora hlađena vodom. Nominalni kapacitet kompresora za proizvodnju zraka je 20 m³/min.

Sustav rashlade ima dvije razine hlađenja (0 °C i 7 °C). Primarni rashladni medij je amonijak (NH₃), sekundarni rashladni medij je 25 % vodena otopina propilen glikola (u sustavu 7 °C) i voda (u sustavu 0 °C). Vođenje rada sustava je automatsko, uz stalni nadzor operatera. Ukapljeni amonijak se nalazi u sakupljaču kapljevine. Iz sakupljača amonijak se sukladno zahtjevu sustava upravljanja tj. procesa razlikom tlakova dopunjuje u separator kapljica kruga 0 °C ili -7 °C. Separator kapljica gravitacijski napaja kapljevinom (potapa) pločaste izmjenjivače NH₃/sekundarni rashladni medij. Zagrijavanjem amonijak prelazi u parno agregatno stanje i vraća se u separator. Kompresor svojim radom, na usisnoj strani stvara, podtlak i uvlači amonijačne pare iz separatora te ih komprimira i zagrijava. Zagrijane pare amonijaka razlikom tlaka odlaze do evaporativnih kondenzatora, gdje se hlade i prelaze ponovo u kapljevinu. Kapljevinu se gravitacijskim putem slijeva u sakupljač. Evaporativni kondenzatori koriste za svoj rad tretiranu vodu. Bazeni evaporativnih kondenzatora spojeni su u zatvoreni (cirkulacioni) krug za hlađenje kompresora u NH₃, CO₂ postrojenja i kompresora zraka. Instalirana rashladna snaga sustava je 1,5 MW koja dolazi od amonijaka, 1,8 MW od glikola te 3,429 MW od kondenzacije. Tijekom procesa fermentacije sladovine nastaje CO₂. Kod čistoće 99,8% CO₂ se preusmjerava prema stanici za ukapljivanje. CO₂ prvo prolazi kroz perač pjene da bi se uklonila eventualna pjena iz dolaznog voda fermentora. Nakon toga prolazi u protustruji raspršene vode kroz tzv. „perač plina“ gdje se odvajaju u vodi topive primjese. Kompresori svojim radom stvaraju podtlak na usisnoj strani te uvlače CO₂, povećavajući mu tlak i temperaturu. Stlačeni CO₂ dalje prolazi kroz adsorpcijski sušač i filter aktivnog ugljena gdje se uklanjaju preostala vlaga i eventualne primjese. „Suhi“ CO₂ razlikom tlakova dalje odlazi na ukapljivač (izmjenjivač topline) gdje se hladi

odnosno ukapljuje. Ukapljeni CO₂ se gravitacijski slijeva (pohranjuje) u spremnik ukapljenog CO₂. CO₂ se pri distribuciji prema potrošačima pretvara u plinovito stanje, te mu se smanjuje tlak. Kapljevina se šalje ne isparivače koji zagrijavaju CO₂ te on prelazi u plinovito agregatno stanje. U slučaju potrebe kupuje se ukapljeni CO₂ koji se doprema kamionskim cisternama i pohranjuje u spremnik ukapljenog CO₂. Kapacitet prerade je nominalno 500 kg/h. U pogonu je jedan klipni kompresor. Kao rashlada za ukapljivanje CO₂ koristit se freonski rashladni agregat. Isparivači CO₂ su atmosferski, tj. koriste okolni zrak za grijanje CO₂ [6].

5.2. Uređaj za obradu otpadnih voda pivovare „Carlsberg Croatia“ d.o.o.

Carlsberg Croatia d.o.o. ima vlastito postrojenje za obradu otpadnih voda u aerobnim uvjetima. Pročišćena otpadna voda se ispušta u sustav javne odvodnje grada Koprivnice te se odvodi na novoizgrađeni kolektor za pročišćavanje otpadnih voda s područja grada. Postrojenje služi za mehaničko-biološko pročišćavanje otpadnih voda. Nalazi se u odjelu energetike.

Uređaj za obradu otpadnih voda sastoji se od tri stupnja pročišćavanja:

- mehanička obrada (egalizacija, neutralizacija, primarna taložnica, anaerobna selekcija),
- biološka obrada (aeracijski bazeni),
- obrada mulja (sekundarna taložnica, sustav za uklanjanje, dehidraciju i skladištenje mulja).

Sve tehnološke otpadne vode obrađuju se na vlastitom uređaju za obradu otpadnih voda. Otpadne vode se u prvom stupnju egaliziraju u egalizacijskom bazenu sa primarnom taložnicom koja ima sita i pješčanu komoru. Nakon mehaničke obrade, egalizacije i neutralizacije koje su opisane u poglavlju 4.1. i 4.3., voda se prelijeva u sekundarni dio biološke obrade koji se sastoji od 2 bazena za aeraciju sa turbinskim miješalicama koji je izveden sa ustavama i kanalima. Nakon biološke obrade voda se odvodi u sekundarnu

taložnicu gdje odvaja proizvedeni aktivni mulj. Na filter preši se odvaja dio vode iz mulja. Mulj se transporterom prebacuje u kontejnere za prihvat otpadnog mulja [6].

5.2.1. Objekti i oprema

Postrojenje se sastoji od:

- tanka za izjednačavanje kvalitete vode (egalizacija),
- sita i komore za pijesak,
- tanka za nacrpljivanje,
- bazena za aeraciju,
- izlaznog kanala,
- taložnog tanka,
- okna za talog,
- stanice za prepumpavanje mulja te
- sustava za uklanjanje vode iz mulja (filter preša). [6]



Slika 15. Bazen za aeraciju



Slika 16. Taložni tank

5.2.2. Stavljanje postrojenja u rad

Ako je postrojenje ugašeno (uvijek automatski rad) redoslijed uključivanja je: Prvo se uključuju elektroarmari te se restiraju, zatim puštaju u rad pumpe u prepumpnoj stanici. Nakon toga dalje se puštaju u rad pumpe i mješalicu u bazenu za egalizaciju, zatim mješalice u bazenu za selekciju, turbine u bazenu za aeraciju, mosnu strugaljku na bazenu za taloženje, pumpe za recirkulirani mulj u crpnoj stanici za mulj. Sada su zadovoljeni svi uvjeti da postrojenje radi na automatskom radu. Kad se pristupa odvajanju vode iz mulja na remenskoj filter preši prvo se mora provjeriti dali ima ulja u kompresoru i polimera za zgušnjavanje mulja te čistoću filtera za ispirne vode. Uključivanjem glavne sklopke automatski se uključuje zračni kompresor. Zatim se otvara ventil gradske vode koja se miješa sa polimerom. Kada kompresor postigne tlak 5 bara tada na elektroarmaru uključuje se napajanje i resetira moguća greška i kada se sve crvene sijalice ugase može se pokrenuti stroj pomoću tipke. S tom tipkom se pokreće pumpa za ispiranje traka, pumpa za mulj, traka za donos mulja, dozirna pumpicu za polimer, preša za prešanje mulja i pužni transporter za mulj [11].

5.2.3. Priprema polimera

Kad se napuni rezervoar do $\frac{3}{4}$ kapaciteta (kapacitet 2000 L) tada se u rad uključuje mješalica i počinje se dodavati polimer preko lijevka i injektora. Po jednoj pripremi od 2000 L stavlja se 9 L polimera. Kada se doda svih 9 L polimera tada se ostavi da se sredstvo miješa oko 90 minuta. Nakon toga polimer je spreman za upotrebu [11].

5.2.4. Priprema i doziranje uree

Urea služi za prihranu mikroorganizama i dozira se prema potrebi. Priprema se vrši tako da se tank napuni vodom, uključi mješalica i nasipa od 50-100 kg uree i miješa oko 60 minuta. Kada je urea pripremljena tada se na glavnom ormaru uključuje pumpu za doziranje uree i dozira u bazenu za egalizaciju [11].

5.2.5. Rezervni dijelovi i servisiranje

Osnovni rezervni dijelovi za tekuće održavanje koje je poželjno imati na skladištu su: trake za donos i prešanje mulja, plastični strugači mulja, ležajevi elektromotora, ležajevi valjaka na preši, rotor i brtve pumpi, krajnji prekidači za trake, dijelovi reduktora i kompresora, cilindri za usmjeravanje traka [11].

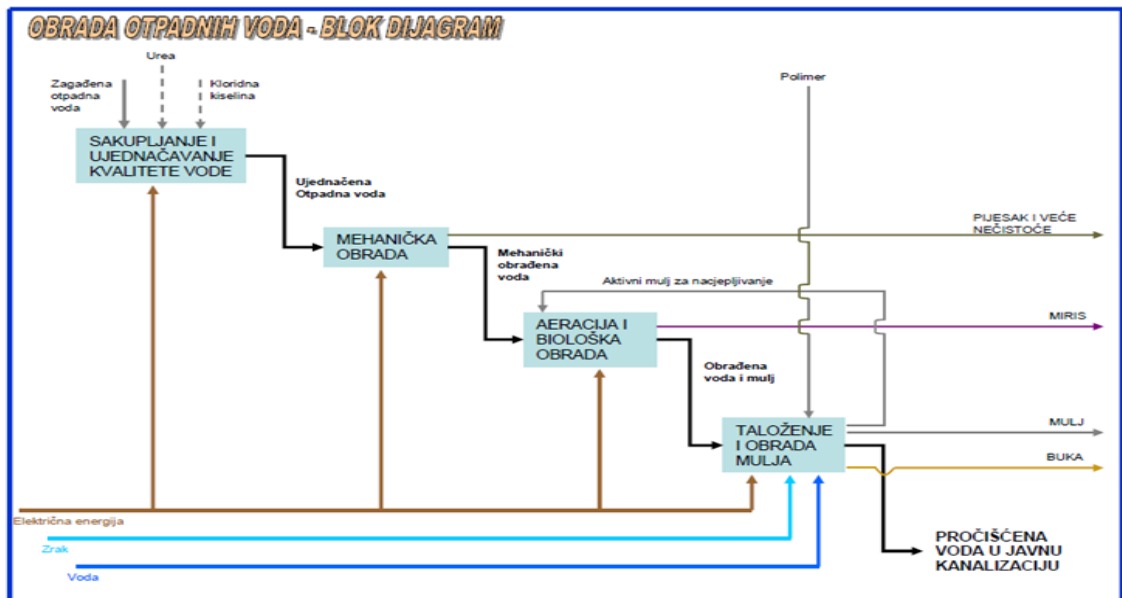


Slika 17. Upravitelj postrojenjem za pročišćavanje otpadnih voda, gospodin Darko Varga i profesor Dinko Vujević ispred zgrade postrojenja

5.3. Postupak obrade otpadnih voda i prešanje mulja

Otpadna voda se skuplja u bazen za egalizaciju. U bazenu se nalazi mješalica za miješanje vode i pumpe za prepumpavanje vode kroz sito i pješčanu komoru u bazen za selekciju. Bazen za selekciju je pregradnim zidom podijeljen na dvije komore kako bi se izbjeglo izravno protjecanje vode kroz bazen i u svakoj komori nalazi se mješalica kako bi se izbjeglo slijeganje mulja. Iz zadnje komore voda se prelijeva u bazen za aeraciju. Tu se odvija pročišćavanje jer se sadržaj organske tvari u otpadnoj vodi biološki razgrađuje uz pomoć mikroorganizama koji troše kisik, – tzv. aktivnog mulja. U bazenu se nalaze 2 turbine koje služe za aeraciju i miješanje otpadne vode. Turbinama upravlja O_2 senzor. Biološki pročišćena otpadna voda odvodi se u bazen za taloženje. U tanku za taloženje pročišćena voda odvaja se od aktivnog mulja. Čestice mulja potonu na dno, a pročišćena voda se prelijeva preko izlazne ustave na rubu bazena i odlazi preko mjerača protoka u prepumpnu stanicu odakle pumpe prepumpavaju pročišćenu vodu u gradski sustav javne odvodnje. U bazenu za taloženje postavljena je mosna strugaljka koja služi za sakupljanje pjene i nečistoća po površini bazena i za struganje mulja po dnu bazena koji dalje odlazi

u crpnu stanicu za mulj. Jedan dio mulja prebacuje se natrag u bazen za selekciju kao recirkulirani mulj, a ostatak ide u sistem za odvajanje vode iz mulja. Mulj se prebacuje pomoću pumpe za mulj po cjevovodu gdje se miješa s polimerom kako bi se ugustio i preko trake za donos mulja ide na remensku filter prešu gdje se preša i dalje pomoću pužnog transportera odvodi u kontejner [10].



Slika 18. Procesni dijagram obrade otpadnih voda [6]

5.3.1. Potrošnja vode i količine otpadnih voda postrojenja „Carlsberg Croatia“

Podaci o potrošnji i količinama otpadnih voda preuzeti su iz analize stanja Carlsberg Croatia d.o.o. [6] sukladno Uredbi o postupku utvrđivanja objedinjenih uvjeta zaštite okoliša (NN 114/08), kolovoz 2010 [12].

5.3.1.1. Potrošnja vode

U Carlsberg Croatia d.o.o. za proces proizvodnje koristi se pitka voda iz javne vodovodne mreže. Pitka voda iz javne vodovodne mreže koristi se za:

- tehnološki proces proizvodnje piva (ugradnja u proizvod, pranje i dezinfekcija, laboratorij),

- prateće energetske procese (priprema kotlovske vode, kondenzacija amonijaka, hlađenje zračnih kompresora),
- sanitarne svrhe zaposlenika tvornice, te
- restoran.

U određenim fazama procesa proizvodnje voda se reciklira (hlađenje sladovine/sakupljanje vrućevode/ponovno ukomljavaње; recirkulacija vode u tunelskom pasterizatoru i praonici boca) čime se povećava učinkovitosti procesa i smanjuje biološko, toplinsko i kemijsko opterećenje otpadnih voda.

U tablici 3. prikazani su normativi potrošnje vode u Carlsberg Croatia u razdoblju od 2006. do 2010. godine. Podaci su preuzeti iz Godišnjih izvješća o zaštiti okoliša (Carlsberg Croatia 2006 – 2007 i 2008 – 2009) te Izvješća o društveno odgovornom poslovanju iz 2010. godine.

Tablica 3. Potrošnja vode po jedinici proizvedenog piva [6]

POTROŠNJA VODE	2006	2007	2008	2009	2010
Po jedinici proizvedenog piva (hl/hl)	4,5	4,5	4,8	4,3	3,5

Tablica 4. Potrošnja tehnološke i pitke vode [6]

1.2.1.	Zahvat vode	Upotreba u radu postrojenja	Potrošnja tehnološke i pitke vode				
			θ (l/s)	Maks (l/s)	m ³ /mj	m ³ /god.	l/l proizvoda
1	Gradski vodovod	Proizvodnja piva	15,7	33,3	■	■	3,5 hl/hl

Proizvedene otpadne vode

- Sanitarne otpadne vode

Sanitarne otpadne vode nastaju kao posljedica korištenja vode zaposlenih radnika za higijenske potrebe, a nastaju u sanitarnim čvorovima i restoranu. Njihova količina

procijenjena je prema broju zaposlenih radnika i količini dnevne potrošnje vode te iznosi maksimalno 35 m³dnevno ili ukupno oko 9.135 m³vode godišnje.

- Tehnološke otpadne vode

Opterećenje otpadnih voda štetnim tvarima je različito ovisno o fazi procesa proizvodnje piva. Kod povratnih boca ili bačvi, otpadna voda iz linije za pakiranje ima visoku vrijednost BPK₅ uslijed ispiranja ostataka piva iz vraćenih boca/bačvi. Otpadna voda sa linije za pranje boca sadrži organske supstance od ljepila i etiketa, dok se iz procesa čišćenja (npr. iz CIP sistema) ispuštaju otpadne vode koje sadrže kaustična sredstva, kiselinu i deterdžent. Otpadne vode koje nastaju tijekom procesa cijedenja komine i bistrenja sladovine imaju povećane vrijednosti KPK, BPK₅, dušika, fosfora i suspendiranih tvari, uz velika variranja temperature. S druge strane pri procesu fermentacije i filtracije nastaje svega oko 3 % od ukupne količine otpadne vode koja nastane u pivovarama, ali ta voda sadrži 97 % organskog opterećenja BPK₅.

U tehnološkom procesu pojavljuju se tri recirkulacijska kruga vode:

- Kondenzati - vode za potrebe energetskog odjela djelomično je kondenzat pare, a drugim dijelom je svježa vodovodna voda.
- Rashladna voda - vruća voda zagrijana u procesu hlađenja sladovine koristi se za komljenje idućih šarži.
- Otpadne vode od predpranja i ispiranja u praonici boca - ove otpadne vode nastaju cijedenjem s opranih boca u pojedinom, rezervoaru pralice i pogodne su za prethodno namakanje ulaznih prljavih boca. Finalne otpadne vode pralice boca koriste se za pranje ulaznih nosiljki.

- Oborinske vode

Oborinske vode prikupljaju se s asfaltiranih, betoniranih površina oborinskom kanalizacijom. Oborinske vode s krovnih površina sakupljaju se vertikalnim odvodima te odvođe u oborinsku kanalizaciju. Količine oborinskih voda variraju ovisno o količini padalina te površini s kojih se prikupljaju. Izgrađenost površina objektima iznosi manje

od 30 %, asfaltirane i betonirane površine obuhvaćaju dodatnih 40 % površine dok zelene površine obuhvaćaju oko 30 % površine. Iz svega navedenoga, proizlazi da postojeći sustav odvodnje oborinskih voda zbrinjava oborinske vode sa oko 70 % površine poslovnog kruga Carlsberg Croatia. Oborinske vode se preko crpne stanice ispuštaju u kanal Bikeš koji se ulijeva u rijeku Dravu [6].

5.3.1.2. Količine i sastav otpadnih voda

Protok i sastav otpadnih voda dani su u tablici 5 (podaci koji su dani na raspolaganje). Prikazani su rezultati mjerenja koncentracija onečišćujućih tvari provedenog 11.08.2011. [6]. Na ispustu pročišćenih otpadnih voda u sustav javne odvodnje redovito (4 puta godišnje) se vrši njihova kontrola odnosno fizikalno - kemijska analiza od strane ovlaštenog laboratorija prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13, 43/14 i 27/15), Objedinjenim uvjetima zaštite okoliša Carlsberg Croatia d.o.o. i Odluci o odvodnji otpadnih voda grada Koprivnice, obavlja se mjerenje slijedećih parametara: temperatura, pH, taložive tvari, BPK₅, KPK, adsorbilni organski halogeni, amonij, ukupni dušik, nitrati, ukupni fosfor, bakar, cink, klor ukupni. Prema Izvještajima o ispitivanju kakvoće otpadne vode na izlazu iz uređaja za obradu otpadne vode koje je izvršio Zavod za javno zdravstvo Koprivničko-križevačke županije, sve analizirane vrijednosti su ispod granične vrijednosti emisije, GVE određenih u Rješenju o objedinjenim uvjetima zaštite okoliša [12]. Parametri se mjere prije pročišćavanja i nakon pročišćavanja na uređaju. Prethodno, na početku poglavlja 5.2., opisano je kamo se vode ispuštaju. Nažalost, ne postoji sustav za ponovnu uporabu pročišćene vode, koja je po standardima vrlo čista. Da nije tako pivovara bi morala plaćati dodatne naknade zbog ispuštanja nepročišćene vode [6].

Tablica 5. Protok i sastav otpadnih voda [6]

Oznaka mjesta ispuštanja, vidi blok dijagram	Mjesta nastanka otpadnih voda	Ukupna dnevna količina (m ³ /dan) i Protok, m ³ /h	Vrste i karakteristike onečišćujućih tvari	Prije pročišćavanja		Nakon pročišćavanja	
				Način pročišćavanja	Koncentracija mg/l	Koncentracija mg/l	Godišnje emisije (t) i emisija/jedinica proizvoda (mg/l jed.)
V1	CARLSBERG CROATIA	1.077 m ³ /dan 0 - 170 m ³ /h	KPK	Rešetka, Pjeskolov, Taložnik, Neutralizacija, Aerobna obrada, Obrada mulja	3.370	51	16,32 t 16.320 mg/hl
			BPK		2.900	6	1,92 t 1.920 mg/hl
			Ukupni P		15	0,60	0,192 t 192 mg/hl
			Detergenti anionski		0,825	0,50	0,160 t 160 mg/hl
			Detergenti kationski		-	0,02	0,0064 t 6,4 mg/hl
			Ulja i masti		4,17	2,40	0,768 t 76,8 mg/hl

6. ZAKLJUČAK

Pivo je četvrto najviše konzumirano piće u svijetu iza čaja, mlijeka i kave. Proizvodnja piva uključuje dva glavna koraka, samu proizvodnju i pakiranje gotovog proizvoda. Unatoč ispuštanju velike količine visoko onečišćujućih otpadnih voda tijekom cijele godine, pivarska industrija predstavlja važan gospodarski segment svake zemlje. Nusprodukti generirani od tih koraka su odgovorni za onečišćenje kada se pomiješaju sa tekućinama. Osim toga, čišćenje cisterni, boca, strojeva i podova donosi visoke količine onečišćene vode. Vrlo velike količine vode troše se u procesu proizvodnje piva. Treba napomenuti da su otpadne vode iz pojedinačnih procesa promjenjive. To znači da npr. pranje boca daje veliku količinu otpadnih voda, ali sadrži samo manji dio ukupnog organskog sastava otpadnih voda. S druge strane, otpadne vode iz fermentacije i filtriranja sadrže visoke postotke organske tvari. Otpadne vode iz pivovare mogu se ispustiti na nekoliko načina uključujući sljedeće: izravno u oceane, rijeke, potoke ili jezera, izravno u komunalni kanalizacijski sustav, u plovni put ili sustav kanalizacije nakon nekog predtretmana ili se može obraditi u vlastitom postrojenju za obradu kao što je to slučaj u pivovari „Carlsberg Croatia“. U budućnosti se očekuje porast broja vlastitih pročištača otpadnih voda u industrijama, zbog sve rigoroznijih propisa o gospodarenju vodom te sve većom potrebom za jednim od najvećih svjetskih resursa zbog kojih su i ratovi vođeni, vodom.

7. POPIS LITERATURE

1. Simate G, Cluett J, Iyuke S, Musapatika E, Ndlovu S, Walubita L, Alvarez A. The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art. *Desalination*. 2011. Str. 1-13.
2. Chena H., Changa S, Guoa Q., Hongb Y., Wu P. Brewery wastewater treatment using an anaerobic membrane bioreactor. *Biochem.Eng.Journal*. 2015. Str. 1-2.
3. Marić V. *Tehnologija piva*. 1.izdanje. Karlovac: Veleučilište u Karlovcu; 2009.
4. GASTROPET. *PET (polietilen tereftalat)*. Dostupno na: <http://www.gastropet.si/cro/program1.html>. Datum pristupa: 29.4.2016.
5. ENCIKLOPEDIJA.HR. *Poli(vinil-klorid)*. Dostupno na: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49251>. Datum pristupa: 29.4.2016.
6. Romac G, Belamarić M, Šoštarec D., Bago C. *Tehničko – tehnološko rješenje postojećeg postrojenja Carlsberg Croatia d.o.o.* Zagreb: Hrvatski centar za čistiju proizvodnju; 2012.
7. *Zakon o vodama*. Narodne novine. 2014. Broj 14. [5.2.2014.]
8. Tušar B. *Pročišćavanje otpadnih voda*. 1.izdanje. Zagreb: Kigen d.o.o.; 2009.
9. Carlsberg Croatia. *Carlsberg Croatia*. Dostupno na: <http://www.carlsberg.hr/Kompanija/Ukratkokompaniji/Pages/CarlsbergCroatia.aspx>. Datum pristupa: 12.5.2016.
10. Šoltić I. Elaborat zaštite okoliša za ocjenu o potrebi procjene utjecaja zahvata na okoliš uvođenja tehnološke linije za proizvodnju voćnog vina (Somersby) u postojećem pogonu pivovare Carlsberg Croatia d.o.o. Koprivnica. Dostupno na: http://www.mzoip.hr/doc/elaborat_zastite_okolisa_130.pdf. Datum pristupa: 1.6.2016.
11. Varga D. *Radna uputa za rad postrojenjem za obradu otpadnih voda*. „Carlsberg Croatia“ d.o.o. 2014.
12. *Uredba o postupku utvrđivanja objedinjenih uvjeta zaštite okoliša*. Narodne novine. 2008. Broj 110. [30.9.2008.]

8. POPIS SLIKA

Slika 1. Voda

Slika 2. Slad

Slika 3. Gris

Slika 4. Hmelj

Slika 5. Kvasac

Slika 6. Procesni dijagram proizvodnje piva

Slika 7. Dijelovi tehnološke linije pročišćavanja otpadnih voda

Slika 8. Protok i opterećenje organskom tvari prije i nakon izjednačavanja

Slika 9. Neutralizacija na filtarnom sloju vapnenca

Slika 10. Shema djelovanja membrane

Slika 11. Oblici membrana

Slika 12. Shematski prikaz membranskog modula

Slika 13. Plan s prikazom lokacije i obuhvatom cijelog postrojenja

Slika 14. Opis plana s prikazom lokacije i obuhvatom cijelog postrojenja

Slika 15. Bazen za aeraciju

Slika 16. Taložni tank

Slika 17. Upravitelj postrojenjem za pročišćavanje otpadnih voda, gospodin Darko Varga i profesor Dinko Vujević ispred zgrade postrojenja

Slika 18. Procesni dijagram obrade otpadnih voda

9. POPIS TABLICA

Tablica 1. Mineralni sastojci piva i fiziološki učinak na čovjeka

Tablica 2. Kemijski spojevi koji se dodaju koagulacijskom procesu

Tablica 3. Potrošnja vode po jedinici proizvedenog piva

Tablica 4. Potrošnja tehnološke i pitke vode

Tablica 5. Protok i sastav otpadnih voda

10. POPIS I OBJAŠNJENJE KRATICA KORIŠTENIH U RADU

1. BPK_5 – pokazatelj petodnevne biokemijske potrošnje kisika
2. PVC – poli(vinil-klorid) plastomerni materijal koji se dobiva radikalskom polimerizacijom vinil-klorida, najčešće u vodenoj suspenziji, ali i u masi, emulziji i otopini, pri 50 do 70 °C.
3. PET – poletilen tereftalat, poliester koji je razvijen četrdesetih godina prošlog stoljeća za proizvodnju sintetičnih vlakana. U ranim sedamdesetima dolazi do komercijalne proizvodnje PET plastičnih boca, koja je i danas najčešći oblik upotrebe PET-a.
4. CIP – „Clean in place“, sustav čišćenja na mjestu
5. KPK – kemijska potrošnja kisika; mjera ekvivalenta kisika u organskoj tvari u uzorku koji je podložan oksidaciji pomoću jakog oksidacijskog agensa
6. GVE – granična vrijednost emisije; granične vrijednosti emisija otpadnih voda koje se ispuštaju u površinske vode ili u sustav javne odvodnje, a utvrđuju se dozvoljenim koncentracijama onečišćujućih tvari i/ili opterećenjima u otpadnim vodama