

Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу

Дарко Н. Јовановић

**Биолошки третман отпадних вода у
млекарској индустрији**

мастер рад

Крагујевац, 2017.

Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу



Назив студијског програма: Машинско инжењерство

Ниво студија: Мастер академске студије

Модул: Енергетика и процесна техника

Предмет: Технологије и постројења за пречишћавање воде и ваздуха

Број индекса: 312/2015

Дарко Н. Јовановић

**Биолошки третман отпадних вода у
млекарској индустрији
мастер рад**

Комисија за преглед и одбрану:

1. Професор др. Вања Шуштершич

2. _____

3. _____

Датум одбране: _____

Оцена: _____

У оквиру овог мастер рада кандидат треба да опише проблематику третмана отпадних вода у прехранбеној индустрији са посебним освртом на стање у свету и код нас. Затим је неопходно да се идентификују извори загађења вода и настанак отпадних у млекарској индустрији, изврши анализа могућих решења третмана отпадних вода и испита могућност добијања биогаса. Такође, задатак кандидата је да испита могућност добијања енергије при третману отпадних вода млекарске индустрије.

Препоручена литература:

- [1] Baisali Sarkar, P.P. Chakrabarti, A. Vijaykumar, Vijay Kale: Wastewater treatment in dairy industries — possibility of reuse, Desalination, Volume 195, Issues 1–3, 5 August 2006, Pages 141-152
- [2] Tae-Hyun Bae, Sung-Soo Han, Tae-Moon Tak: Membrane sequencing batch reactor system for the treatment of dairy industry wastewater, Process Biochemistry, Volume 39, Issue 2, 31 October 2003, Pages 221–231
- [3] Mickael Vourch, Béatrice Balannec, Bernard Chaufer, Gérard Dorange: Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse, Desalination, Volume 219, Issues 1–3, 25 January 2008, Pages 190-202

Крагујевац, октобар 2017.

ментор:
др Вања Шуштершич, ред. проф.

Резиме:

У овом раду размотрен је биолошки третман отпадних вода у млекарској индустрији. На почетку су представљени главни проблеми у третману отпадних вода у прехранбеној индустрији, затим је приказано стање третмана отпадних вода у млекарској индустрији у свету и Србији. Даље, кроз рад, приказано је стање, карактеристике и порекло отпадних вода у млекарској индустрији и предочене су могућности за адекватни третман истих уз могућност добијања биогаса. Дат је опис третмана отпадних вода у млекарској индустрији са посебним освртом на аеробне и анаеробне процесе. На крају представљене су могућности искоришћења енергије процесом анаеробне дигестије отпадних вода млекарске индустрије.

Кључне речи: Отпадне воде, млекарска индустрија, биолошки третман отпадних вода, биогас, анаеробна дигестија,

Summary:

In this paper, the biological treatment of wastewater in the dairy industry is considered. Initially, the main problems in wastewater treatment in the food industry are presented, and the state of wastewater treatment in the dairy industry in the world and Serbia is presented. Further on, the status, characteristics and origin of wastewaters in the dairy industry are presented, and possibilities for adequate treatment with the possibility of obtaining biogas. Further, a description of wastewater treatment in the dairy industry is given, with particular reference to aerobic and anaerobic processes. Finally, the possibilities of energy utilization are presented in the process of anaerobic digestion of wastewaters in the dairy industry.

Key words: Wastewater, Dairy industry, Biological treatment of wastewater, biogas, Anaerobic digestion.

Садржај:

1. УВОД	2
1.1. Проблематика третмана отпадних вода у прехранбеној индустрији.....	3
1.2. Стање третмана отпадних вода прехранбене индустрије у свету и у Србији.....	5
2. ТРЕНУТНО СТАЊЕ У СРБИЈИ И ПРИМЕРИ ДОБРЕ ПРАКСЕ	10
2.1. Идентификовање извора отпадних вода у предузећу млекарске индустрије	10
2.1.1. Фактори за одређивање загађености отпадне воде.....	12
2.1.2. Опште карактеристике отпадних вода млечне индустрије.....	14
2.2. Анализа могућих решења третмана отпадних вода млекарске индустрије и добијање биогаса (могућности, проблеми, примери добре праксе).....	17
2.3. Техно-економски аспекти третмана отпадних вода у млекарама	24
3. НАЧИНИ ТРЕТМАНА И МОГУЋНОСТ ИСКОРИШЋЕЊА ЕНЕРГИЈЕ ИЗ ТРЕТМАНА ОТПАДНИХ ВОДА МЛЕКАРСКЕ ИНДУСТРИЈЕ	27
3.1. Биолошки третман отпадних вода у млекарској индустрији.....	27
3.1.1. Опште чињенице и поделе биолошких третмана	27
3.1.2. Аеробни процеси пречишћавања отпадних вода.....	29
3.1.3. Анаеробни процеси пречишћавања отпадних вода.....	36
3.2. Могућност искоришћења енергије при третману отпадних вода	44
4. АНАЛИЗА КВАЛИТЕТА ОТПАДНИХ ВОДА НА ПРИМЕРУ МЛЕКАРЕ „MEGGLE“	49
5. ЗАКЉУЧАК	54
ЛИТЕРАТУРА.....	56

1. УВОД

Загађење вода представља најкомплекснији глобални еколошки проблем. Свако загађење које се емитује у животну средину доспе до подземних вода, река, језера и мора. Загађења земље сливају се у површинске и подземне водене токове. Реке и језера су под константним притиском загађења отпадним водама из урбаних средина, хемијским отпадом из индустрије и транспорта, пестицидима са пољопривредних површина, и сл. Резерве питке воде се налазе у површинским и подземним токовима, па њихово загађење доводи до смањења расположивих залиха питке воде.

Проблем отпадних вода ствара проблем питке воде и тиме утиче на здравље данашње и будуће светске популације. Становништво које пије загађену воду, због пораста садржаја нитрата у подземним и површинским водама, изложено је ризику од канцерогених обољења пробавног тракта. Ово је само један од примера катастрофалних последица непречишћавања отпадних вода и њиховог директног испуштања у водотокове.

Природна или кондиционирана вода, пошто је једном искоришћена за одређену намену постаје употребљена или отпадна вода. Том приликом у њен састав улази мања или већа количина различитих примеса – загађивача (полутаната), односно њене физичке, хемијске и биолошке карактеристике се у току употребе толико мењају да она постаје неподобна за ону употребу при којој је и настала.

Отпадне воде по свом настанку се могу поделити на:

- ❖ домаће отпадне воде,
- ❖ индустријске отпадне воде,
- ❖ атмосферске воде,
- ❖ инфилтрационе воде,
- ❖ отпадне воде из пољопривреде и
- ❖ депонијске отпадне воде.

Загађивачи воде могу бити:

- ❖ хемијски (киселине, алкалије, разне соли, пестициди, детерџенти, феноли и др.),
- ❖ биолошки (бактерије, вируси, алге, фекалије, лигнини и др.) и
- ❖ физички (топлота, боја, мирис, радиоактивност, суспендоване чврсте материје, песак, муљ и сл.).

Загађење воде може бити минералног, органског или мешовитог порекла.

1.1. Проблематика третмана отпадних вода у прехранбеној индустрији

У индустрији вода има широку примену, она је једна од сировина која се користи за прање других сировина (нарочито у прехранбеној индустрији), за производњу паре и за хлађење разних машина у процесу производње што је једна од најучесталијих примена. Отпадне воде прехранбене индустрије представљају великог загађивача околине.

Треба само нагласити да отпадне воде прехранбене индустрије превасходно представљају органског загађивача, тј. у тим отпадним водама нема опасних органских и неорганских материја или их има у веома малим количинама, али сами нутријенти овог органског загађења негативно утичу на пријемнике отпадних вода. Стога може се рећи да је проблем отпадних вода прехранбене индустрије свакако присутан и да је потребно применити одређене третмане како би се само загађење свело на минимум.

Третман отпадних вода у прехранбеној индустрији углавном резултира једним од ова три проблема:

- лоша инфраструктура, застарели уређаји за третман отпадних вода,
- испуштање необрађених отпадних вода у окружење и загађење површинских вода,
- проблеми постојећих постројења за биолошко-механички третман отпадних вода (секундарна постројења).

Лоша инфраструктура, застарели уређаји за третман отпадних вода

Тренутно стање у Србији говори да су основни проблеми са којима се Србија суочава у домену управљања и третмана индустријским отпадним водама недовољна изграђеност уређаја за третман отпадних вода. Евидентна је и потреба за великим улагањима у сектор отпадних вода, док ниска цена воде није довољна да обезбеди ни одржавање постојећих водоводних и канализационих система, као ни да генерише развој и велике инвестиционе циклусе [1].

У Србији се прерађује само 5-10% отпадних вода. Више од 50% индустријских постројења у Србији не пречишћава отпадне воде, јер нема системе за пречишћавање. За изградњу адекватне канализације и пречистача отпадних и индустријских вода неопходна су велика улагања. Процењује се да је у наредних 20 година у постројења за прераду отпадних вода потребно уложити преко 4 милијарде евра да би се достигли стандарди које је Европска унија поставила [2].

Испуштање необрађених отпадних вода у окружење и загађење површинских вода

Једна од главних заблуда јесте да се проблем загађења отпадних вода не схвата озбиљно већ се приписује последици галаме еколога, тј. влада мишљење да је сам

проблем исфорсиран. Међутим неки званични подаци говоре супротно. Према њима заштита подземних вода код нас је слаба, највеће загађење се јавља код подземних вода речних долина, одакле се воде и највише експлоатишу за потребе становништва. Ово може довести до проблема загађења воде основних водоносних комплекса за експлоатацију воде. Испуштање необрађених отпадних вода у окружење може довести до загађења површинске воде, које су посебан проблем у нашој земљи.

Квалитет површинских вода у Србији прати се на 160 места (профила), велике су разлике између декларисаног квалитета и стварног квалитета воде, иначе постоје четири основне класе квалитета воде. Тако је, на пример, квалитет на нивоу прописане класе само на 15 места (од 160 профила, што износи 9,4%!), а од тога на 8 места је најнижа, IV класа, ниједно место нема I класу и само на четири места је II класа (а само се вода I и II класе сме користити за водоснабдевање становништва и за прехранбену индустрију). Такође на 47,5% профила показатељи квалитета прелазе вредности нормиране за IV класу. И даље: вредности за неке од битних параметара, за BPK_5 , амонијачни и нитритни азот, и фенол, повремено су изнад норме за дату класу на практично свим профилима [1].

Кад се прича о проблематици воде треба се осврнути на податак да се 80% воде за пиће добија из подземних вода, а 20% из површинских вода [1]. Међутим, као што је већ поменуто, највећи део подземних вода експлоатише се у подручјима речних долина, а то значи да се 80-90% те воде добија инфилтрацијом површинских вода, тако да је процена да је однос вода које се користе за пиће (и за прехранбену индустрију) заправо 2/3 површинска (по пореклу) а 1/3 подземна.

Проблеми постојећих постројења за биолошко-механички (секундарна постројења) третман отпадних вода

Један о битних третмана отпадних вода у прехранбеној индустрији јесте третман активним муљем. Код овог третмана главни проблем који се јавља јесте само одлагање муља који се јавља у великим количинама. Поред тога проблем представљају и високи оперативни трошкови и сама инвестициона улагања како би се отпадна вода подвргла овом третману.

У постројења за секундарно (механичко-биолошко) пречишћавање отпадних вода, поред класичних поступака са активним муљем користе се и други видови третмана, попут примена лагуна код фабрика шећера, скроба и већих фарми. Међутим, у већини случајева, ове лагуне немају довољан капацитет, па се биолошки процес разградње органских материја не одвија до потребног степена. Поред ниске ефикасности, околина лагуна је оптерећена и непријатним мирисима, као последица анаеробне разградње органских материја. Код третмана отпадних вода у лагунама такође се јавља проблем са високим енергетским трошковима при самом процесу [3].

1.2. Стање третмана отпадних вода прехранбене индустрије у свету и у Србији

Отпадне воде које долазе из прехранбене индустрије могу се поделити у четири главна сектора: индустрија меса, индустрија поврћа и воћа, млекарска индустрија и индустрија пића.

Табела 1. Количина отпадних вода и БПК и ХПК у прехранбеној индустрији [4]

Прехранбена индустрија	Отпадне воде (m ³)	Биолошка потрошња кисеоника (БПК) (mg/l)	Хемијска потрошња кисеоника(ХПК) (mg/l)
Индустрија меса			
➤ Систем за хлађење	1,7	150	140
➤ Резервоари за хлађење	0,7	550	500
Индустрија воћа			
➤ Поморанца	5	11200	8100
➤ Јабука	1,2	2000	1400
➤ Парадајз	-	1200	-
Индустрија поврћа			
➤ Замрзнути краставци	30	5000	4500
➤ Маслиново уље	-	100 000-200 000	-
Индустрија алкохола			
➤ Пиво	4,2	2500	1800
➤ Жестока пића	-	900-1200	-
Индустрија рибе			
➤ Свежа риба	-	5000-7000	-
➤ Конзервирана риба	-	4000-14000	-
Индустрија млека			
➤ Сурутка	90	65000	42000
➤ Испирање флаша	1,5	1 800	860

Одабир третмана или комбинације третмана отпадних вода у прехранбеној индустрији у зависи од више фактора:

- типа отпадне воде,
- карактеристике и концентрације загађења,
- начина испуштања или употребе пречишћене отпадне воде,
- облика у коме се загађење одлаже (муљ, течност) и начин одлагања,
- компатибилност одређених поступака и
- економичност поступака.

Стање третмана отпадних вода у свету

Количина отпадних вода зависи од количине свеже воде која се користи у самој фабрици млекарске индустрије. Количине воде, које су млекарама потребне за одвијање процеса производње, зависе од производног програма. У Табели 2 приказана је потрошња воде у неким млекарама у Европи у зависности од производног програма.

Табела 2. Потрошња воде у млекарама Европе [5]

Земље	Потрошња воде [l свеже воде/ l обрађеног млека]		
	Млеко и мл. напаци	Сир	Млеко у праху и сир
Шведска	0,98-2,8	2,0-2,5	1,7-4,0
Данска	0,6-0,97	1,2-1,7	0,69-1,9
Финска	1,2-2,9	2,0-3,1	1,4-4,6
Норвешка	4,10	2,5-3,8	4,6-6,3
Пољска	0,5-0,75	2,22	1,8-5,3

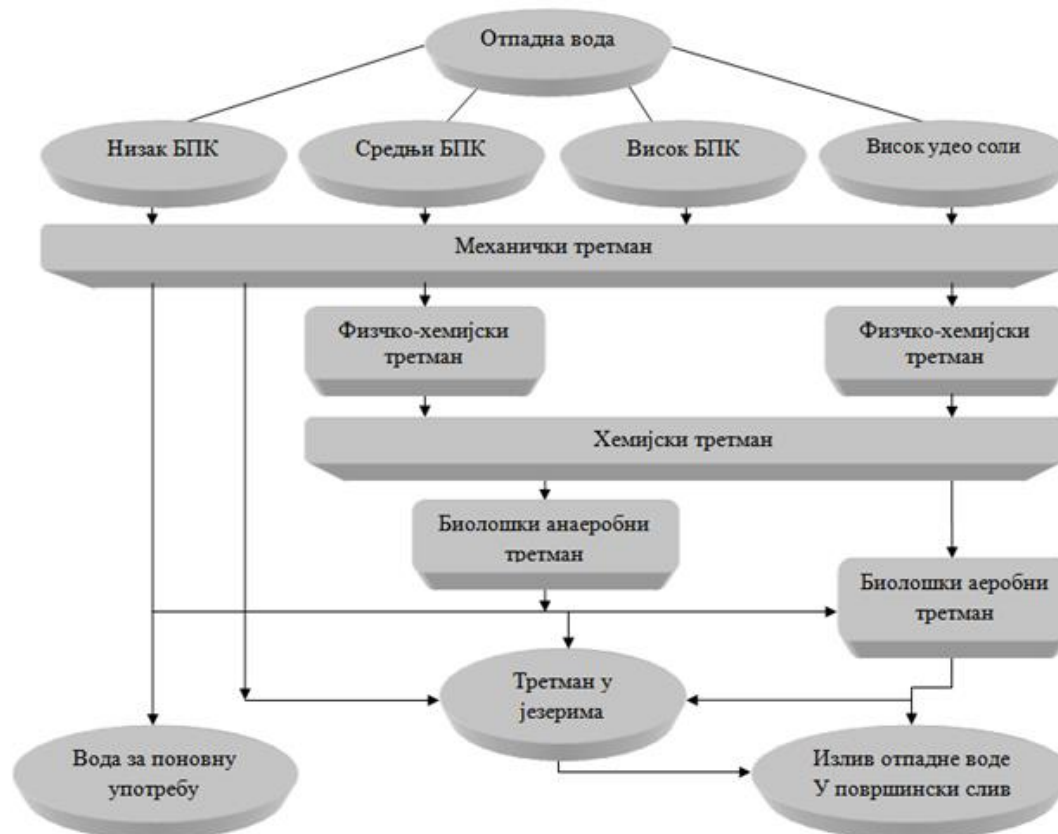
Просечна количина отпадних вода (у Шпанији) која се у 2002. години добијала у овој грани прехрамбене индустрије је $2-6 \text{ m}^3$ по тони прерађеног млека [7].

Према наводима из [8] каже се да је 2007. године индустрија млека у Немачкој сваког дана производила (у просеку) $1-2 \text{ m}^3$ отпадних вода за сваку тону млека током обраде различитих производа.

Пољска индустрија млека и млечних производа је у 2015. години дневно испуштала 92000 m^3 отпадних вода (под претпоставком да је сваку тону млека током његове обраде у различите производе пратила емисија $3,5 \text{ m}^3$ отпадних вода) [9].

Подаци (за 2013. годину) показују да Данска, Француска, Финска и Шведска пречишћавају 100% својих отпадних вода свих врста. Норвешка, нпр.: пречишћава 97% својих отпадних вода, док Словенија 91% [10].

Нема јединственог система обраде отпадних вода (ОВ) јер свака ОВ има посебне карактеристике, што се посебно односи на индустријске ОВ. У млекарској индустрији користе се: механичка претходна обрада, физичко-хемијска и биолошка обрада.

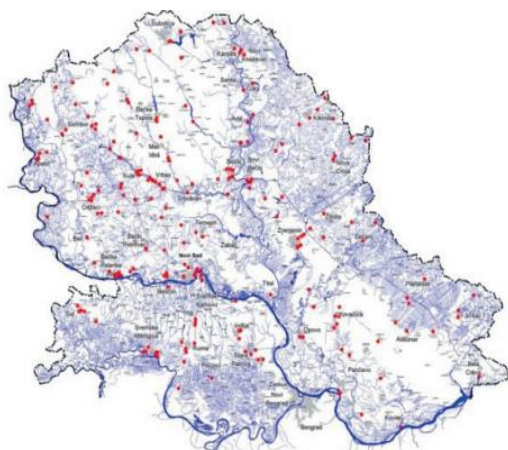


Слика 1. Шематски приказ третмана отпадних вода у млекарама у Европи [6]

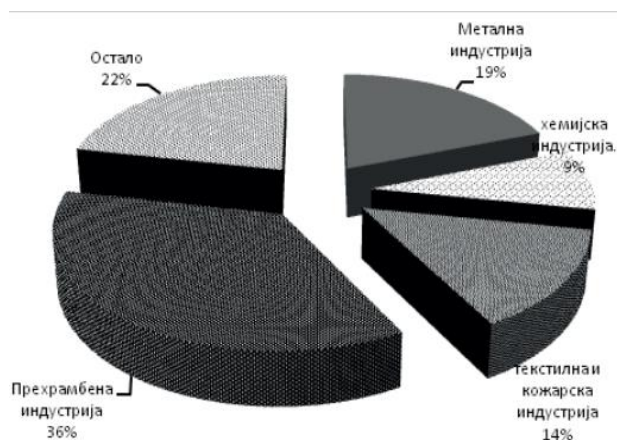
Стање третмана отпадних вода у Србији

У јавности се јавља заблуда да сама прехранбена индустрија није велики загађивач воде и да отпадне воде прехранбене индустрије нису јако загађене. И у овом случају подаци говоре другачије. Ово се може показати на примеру Војводине (прехранбена индустрија је најзаступљенија у овом делу Србије). Према подацима из Водопривредне основе Србије види се да од укупног индустријског загађења отпадним водама 84% потиче из прехранбене гране индустрије (или око 60% од укупног загађења, у шта спада загађење становништва и индустрије). На Слици 2 приказан је просторни распоред најзначајнијих индустријских загађивача у АП Војводини.

У АП Војводини регистровано је 326 индустријских загађивача, са просторним распоредом (Слика 2) и структуром делатности (Слика 3).



Слика 2. Просторни распоред најзначајнијих индустријских загађивача у АП Војводини [2]



Слика 3. Структура индустријских загађивача по делатностима у АП Војводини [2]

Сам количински удео отпадне воде из прехранбене индустрије јесте око 36% (слика 2) из чега се може закључити да воде из прехранбене индустрије представљају битног загађивача [3].

На територији Србије испитивање квалитета отпадних вода, највећи број млекара не спроводи, јер то није на листи приоритетних мера. Чак и оне које га спроведе, не чине то редовно (једном до два пута годишње, ређе квартално), што свакако није добра пракса.

Узорак отпадних вода треба да се узима на свака 2 часа [1]. Производња у млекарама се, најчешће, одвија у три смене. Ако се узме у обзир да производња није уједначена током дана (шаржна производња), може се закључити да подаци узети једном или два пута (па и четири пута) годишње не играју никакву улогу у анализи стања отпадних вода у млекари. Количине отпадних вода које настају у току производње сира не могу бити исте као нпр. при производњи јогурта или других производа. Такође, узети подаци могу бити у тренутку када је концентрација загађења била највећа, или најмања, итд.

Највећи број млекара своје отпадне воде испушта у [11]:

- ❖ јавну канализацију (са или без икакве претходне обраде);
- ❖ површинску воду (са или без претходног третмана);
- ❖ делимично у јавну канализацију, делимично у површинске воде

Према испитивању Института за јавно здравље Србије, у извештају се наводи да од испитаних узорака млекара, њих 157 испушта отпадне воде у канализацију, 107 врши испуштање у површинске воде, док остатак њих 28, врши комбиновано испуштање [11].

Међутим, у Србији још увек постоје млекаре које као реципијенте користе земљиште, првенствено њиве, и подземне воде. По правилу, млекаре које се на овакав

начин ослобађају отпадних вода, обично их не третирају, што се и те како одражава на стање, како локалног, тако и глобалног, еко-система.

Млекарама је свакако најлакше да отпадне воде испуштају у јавну канализацију без икаквог претходног третмана. Јавна канализациона мрежа се у Србији ретко завршава централним постројењем за пречишћавање отпадних вода (ово постројење има само 21 град). Крагујевац поседује централно постројење за пречишћавање отпадних вода у Цветојевцу [11].

Уколико млекара врши испуштање отпадних вода директно у реципијент (површинске воде), у Републици Србији постоје законске одредбе које регулишу граничне вредности емисије загађујућих материја отпадних вода које се морају достићи пре њихових испуштања у површинске воде.

У Табели 3 наведене су граничне вредности емисије које се односе на отпадне воде чије загађење настаје приликом испоруке, декантовања или прераде млека, сира и других млечних производа у оквиру објеката и постројења за прераду млека и млечних производа [12].

Табела 3. Граничне вредности емисије на месту испуштања у површинске воде [12]

Параметар	Јединица	Количина
Температура	[°C]	30
pH	[-]	6,5-9
Суспендоване материје	[mg/l]	35
ВРК ₅	[mgO ₂ /l]	25
НРК	[mgO ₂ /l]	110
Амонијак	[mg/l]	10
Укупни неоргански азот	[mg/l]	18
Укупни фосфор	[mg/l]	2
Тешко испариве липофилне материје	[mg/l]	20

Млекара „Границе“ је једна од ретких која поседује постројење за биолошко (секундарно) пречишћавање отпадних вода. Капацитет постројења за пречишћавање је 150 m³/дан и заузима површину од 100 m² [10].

Карактеризација отпадних вода и познавање захтева заједнице (закони, прописи, правилници) су основа за налажење оптималног решења проблема отпадних вода фабрика прехранбене индустрије и конкретно фабрика млекарске индустрије. Млекарска индустрија се уопштено сматра као највећи извор прехранбених отпадних вода тако да је само питање времена када ће се наметнути обавезно пречишћавање отпадних вода млекара.

2. ТРЕНУТНО СТАЊЕ У СРБИЈИ И ПРИМЕРИ ДОБРЕ ПРАКСЕ

2.1. Идентификовање извора отпадних вода у предузећу млекарске индустрије

Млекарску индустрију карактерише мноштво производа, а тиме и производних линија. То укључује прераду сировог млека у производе као што су конзумно млеко, маслац, сир, јогурт, кондезовано млеко, млеко у праху, чак и сладолед у појединим млекарама. Како би се добили поменути производи примењују се процеси као што су хлађење, пастеризација и хомогенизација. У овим процесима се добијају споредни производи као што су сурутка и млаћеница (путер млеко), као и њихове прерађевине.

На пример, сир, млеко у праху и упаривачка постројења стварају веће количине отпадних вода од пастеризације млека. Типичан млекарски погон прерађује око 500 m³ млека дневно и при том процесу генерише готово исту количину отпадних вода.

Сам састав, количина и концентрација отпадних вода које настају у самим погонима млекарске индустрије зависе од више фактора: врсте производа, производног програма, дизајна постројења, система управљања водама који се примењује и од саме количине воде која се пречишћава. На основу поменутих фактора отпадне воде млекарске индустрије се могу поделити у три главне категорије [3]:

- Процесна (расхладна вода),
- Индустријска отпадна вода,
- Санитарна отпадна вода.

Процесна вода укључује воду која се користи у процесу хлађења и грејања. Ове отпадне воде не садрже полутанте и могу се након минималне обраде поново користити или се само испустити из система.

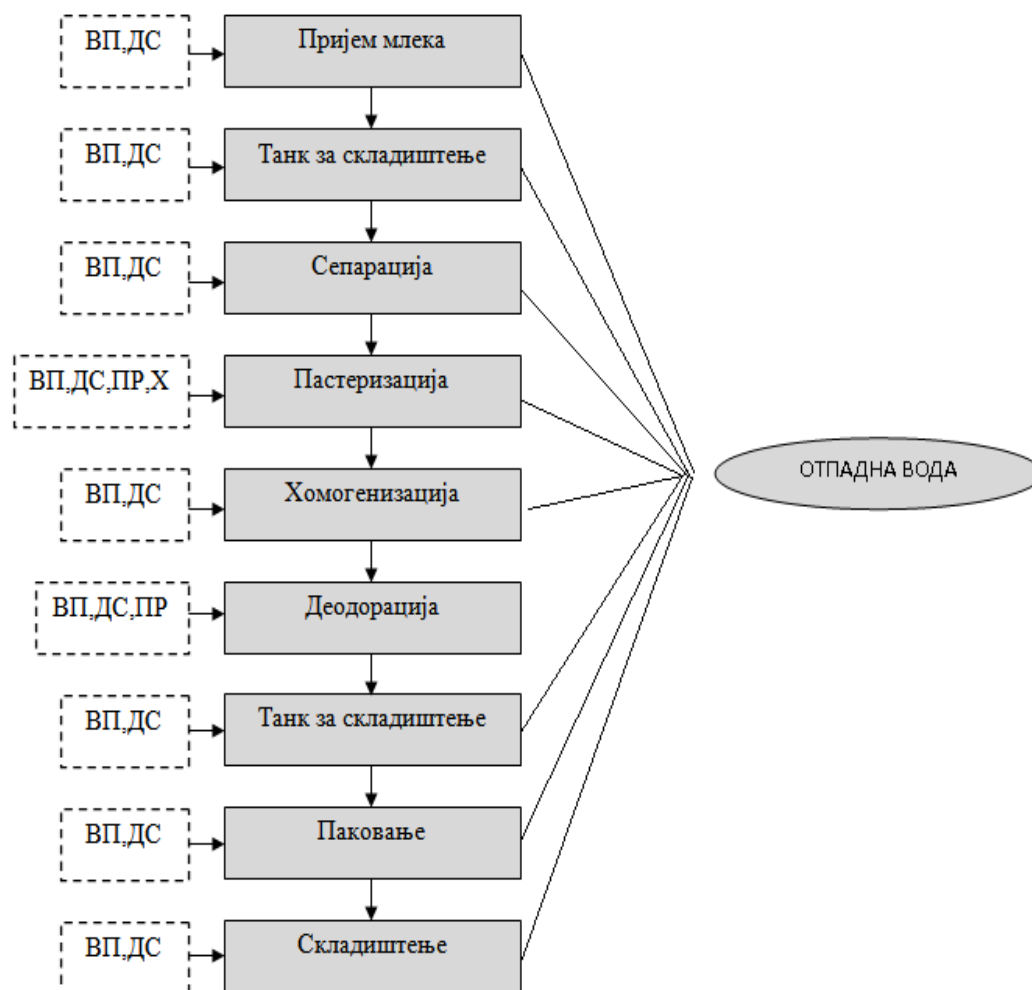
Индустријске отпадне воде углавном потичу од чишћења опреме која долази у додир са млеком или млечним производима, услед просипања млека и млечних производа, код процеса сирења и издвајања сурутке, такође услед могућих кварова уређаја или оперативних грешака.

Санитарна отпадна вода се обично системом цеви директно одводи у постројење за прераду отпадне воде са или без претходног мешања са индустријском отпадном водом. Процесне отпадне воде не садрже висок проценат полутаната у води, у односу на воду која се користи за чишћење. Вода за чишћење мора бити третирана пре него што се испушта у јавну канализацију, реку или неки други водени ток.

Центри потрошње воде могу да буду погони, делови предузећа, група опреме или појединачна опрема, сваки сегмент предузећа где се, или генерише значајна количина отпадних вода, или троше значајни износи овог ресурса. На Слици 4 дат је шематски приказ производних процеса у млекарама где долази до настанка отпадних вода.

Главни критеријуми које треба узети у обзир приликом одређивања центара потрошње енергије су [13]:

- ❖ процес или активност, која троши воду, треба да има мерљив излаз;
- ❖ потрошња воде и/или утицај на животну средину процеса, може да се директно мери;
- ❖ трошкови мерења не би требало да буду већи од 10-20% годишњих трошкова воде или усаглашавања са регулативом заштите животне средине тог центра;
- ❖ стандардни показатељи учинка могу да буду изражени;
- ❖ циљеви за побољшање учинка могу да се утврде, итд.



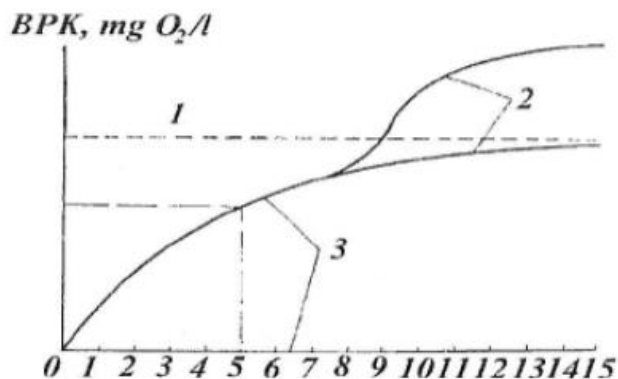
Слика 4. Места и узроци настајања отпадних вода у млекарској индустрији [14]
ВП-вода за прање, ДС-Детерџенти и средства за чишћење, ПР-Пара, Х-Вода за хлађење

2.1.1. Фактори за одређивање загађености отпадне воде

Пре него што се настави прича везана за саме третмане отпадних вода, треба поменути да отпадне воде обично представљају сложену мешавину органских и неорганских компонената. Елементарну анализу компонената и стехиометријску потрошњу O_2 је тешко одредити. Због тога се потрошња O_2 одређује лабораторијским путем. Концентрација компонената може бити мерена јединицама специфичних једињења, јединицама класе једињења или јединицама потенцијала. У случају органских компонената може се мерити укупан садржај органског угљеника који учествује у циклусима угљеника и кисеоника и узрокује трошење кисеоника. Отпадне воде у млекарској индустрији првенствено садрже органске супстанце које се могу биолошки разградити помоћу микроорганизама.

За разградњу је потребно присуство кисеоника. Кисеоник потребан за разградњу се користи као мерило степена загађења воде. При овом мерењу врше се различите анализе које разматрају потрошњу кисеоника и на основу тога се дефинишу параметри који дефинишу ниво загађености отпадне воде. Ти фактори су следећи:

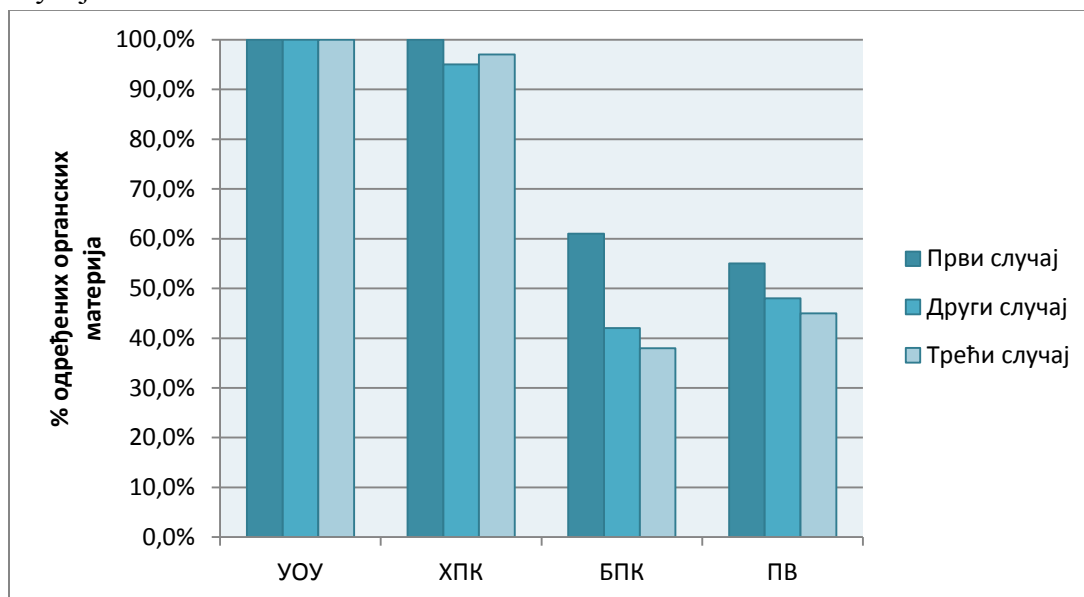
- **Биохемијска потрошња кисеоника (БПК).** Степен загађености воде органским једињењима дефинисан је количином кисеоника који је потребан за оксидацију коју врше аеробни микроорганизми. Та количина кисеоника назива се биохемијска потрошња кисеоника (БПК). Потребна количина кисеоника пропорционална је присутној количини органских материја. Лабораторијски поступак одређивања БПК састоји се у дефинисању биохемијске потрошње O_2 за разградњу органских компонената у отпадним водама помоћу хетеротрофних микроорганизама, (у тами и на $20^\circ C$) у датом временском периоду. За испитивања се најчешће користи прилагођена бактеријска основа. Мешавина не сме садржати токсичне компоненте. Најчешће се одређује BPK_5 који показује потрошњу кисеоника у првих пет дана. Вредност BPK_5 износи приближно 70 – 80 % од БПК [15]. На Слици 5 приказана је зависност БПК-а од времена.



Слика 5. Зависност БПК од времена [15]

Са слике се могу видети три битна параметра: 1-максимална вредност БПК која се добија при биолошкој оксидацији свих присутних материја у води; 2-потреба кисеоника за процес нитрификације; 3-потреба кисеоника за биолошку оксидацију органских материја [15].

- **Хемијски потребна количина кисеоника (ХПК)** је хемијски потребна количина кисеоника за оксидацију органских компонената и неорганских соли, и представља показатељ загађености отпадних вода. ХПК се најчешће изражава потрошњом O_2 у mg/l . Најбољи показатељ концентрације органских компонената је теоријска вредност ХПК, која одговара количини кисеоника потребној за оксидацију органског угљеника. Одређује се на основу стехиометријских једначина реакција оксидације [15].
- **Перманганатна вредност (ПВ)** представља брз тест за утврђивање хемијске оксидирајуће органске супстанце у узорку. Узорак отпадне воде се кува у киселом или алкалном перманганату, а остатак неоксидираног перманганата одређује се титрацијом јода.
- **Укупан органски угљеник (УОУ)** је тест који укључује потпуну оксидацију свих састојака органског угљеника у узорку отпадне воде до угљен диоксида. На Сlici 6 приказан је дијаграм међусобног односа УОУ, ХПК, БПК₅ и ПВ у односу на проценат одређених органских материја у самом поступку испитивања. На дијаграму су приказана три засебна испитивања и приказани резултати за сваки случај.



Слика 6. Проценат одређених органских материја у води у односу на методу испитивања [15]

Поред поменутих фактора за одређивање загађености воде, код млекарске индустрије, би требало узети у обзир и рН вредност отпадних вода. Вредност рН код отпадних вода млекара варира између 2 и 12, што је последица употребе киселих и алкалних средстава за чишћење постројења. И ниска и висока рН вредност ометају активност микроорганизама, који разграђују органске полутанте, у самој фази биолошке обраде. По правилу отпадна вода са рН вредношћу преко 10 и испод 6.5 не сме се испуштати у систем за отпадне воде пошто то може да узрокује корозију цеви. Остали тестови могу укључивати одређивање масти, лактозе и протеина у млекарским отпадним водама. У процесу добијања сурутке такође долази до великог органског оптерећења (загађења) отпадне воде. Сољење током производње сира, може узроковати високе концентрације соли у отпадним водама.

2.1.2. Опште карактеристике отпадних вода млечне индустрије

Да би се разумео утицај ових отпадних вода на животну средину, потребно је укратко размотрити природу, односно састав млека. Осим воде, која чини око 87,5% млека, сирово млеко садржи 13% суспендованих чврстих честица, 3,9 % масти, 3,4% протеина, 4,8% лактозе и 0,8% минерала [16].

Најбитнији параметри које треба узети у обзир при пројектовању система за пречишћавање су:

- ❖ време потребно за биолошку разградњу масти,
- ❖ токсичан утицај који испољавају масне киселине које проистичу из деградације молекула масти и
- ❖ одговарајући дизајн самог биореактора не би ли се избегла акумулација масти.

Млечна маст се веома тешко разграђује биолошким путем јер захтева дуже време боравка у реактору од протеина и угљених хидрата, а сами уређаји морају се посебно дизајнирати да одрже масти у контакту са микроорганизмима.

Отпадне воде из млекарске индустрије не стварају се континуално, већ периодично у зависности од производног процеса, тако да су вредности протока ових отпадних вода променљивог карактера. Сезонске варијације су такође честе с обзиром да већа количина млека у млекаре стиже током летњег периода у односу на зимски. Поврх тога, с обзиром на разноврсност производа млечне индустрије (млеко, путер, јогурт, сладолед, разне врсте послатица и сир), састав и карактеристике тих отпадних вода такође се у великој мери разликују у зависности од типа система и врсте производног процеса.

Употреба агресивних средстава за чишћење и дезинфекцију на бази јаких киселина или алкалија додатно утиче на рН вредност ових отпадних вода и даје или веома високе или веома ниске рН вредности. Азот у овим токовима присутан је у различитим облицима: у виду органског азота (протеини, уреа, нуклеинске киселине) или у виду јона попут NH_4^+ ,

NO_2^- и NO_3^- . Фосфор се налази углавном у неорганском облику, као ортофосфат (PO_4^{3-}) или полифосфат ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$), а присутан је и у оквиру органских молекула. Као што је већ речено, млечне отпадне воде састоје се од лако разградивих угљених хидрата, углавном лактозе, као и мање биоразградивих протеина и липида. Биодеградација растворљивих угљених хидрата је процес који се одвија брзо и у потпуности при анаеробним условима и доводи до формирања производа попут пропионата и ацетата. Акумулација ових интермедијера, посебно у недисоцираном облику, доводи до инхибиције неколико врста микроорганизама са последичним смањењем производње метана [16].

Казеин је главни протеин у саставу млека и млечних производа и чини 80% садржаја укупних протеина. У анаеробним условима хидролиза протеина је спорији процес од хидролизе угљених хидрата и степен хидролизе казеина зависи од аклиматизације биомасе. Када се одвија у анаеробним срединама са добро аклиматизованим муљем, деградација казеина је веома брза и производи разградње не инхибирају ниједну групу микроорганизама [16].

Липиди су највећи потенцијални инхибитори анаеробног третмана отпадних вода млечне индустрије. Њихова биоразградња почиње хидролизом до глицерола и дуголанчаних масних киселина (LCFA).

Ове масне киселине ацетогени микроорганизми путем β -оксидације разграђују до ацетата и водоника, које метаногени микроорганизми затим преводе до CO_2 и CH_4 . Глицерол не инхибира виталне функције метаногених бактерија, док су LCFA токсичне чак и при милимоларним концентрацијама. Инхибиција овим киселинама одвија се веома брзо и активност метаногена може опати чак и до 50% после само 7.5 минута изложености [17]. Опоравак након инхибиције може да потраје и до неколико месеци, колико је потребно да се биомаса обнови од малог броја метаногена који су преживели излагање. Инхибиторни ефекат повећава се са бројем двоструких веза и цис-изомера којима обилују природни липиди [17]. LCFA такође смањују и концентрацију аденозин-трифосфата (АТР). Као и у случају испарљивих масних киселина (VFA), токсичност је већа уколико се киселине налазе у нејонизованом облику.

Према неким истраживањима, показало се да незасићене LCFA имају јачи инхибиторни ефекат од засићених [17]. Присуство незасићених LCFA у великој мери инхибира производњу метана од ацетата и умерено инхибира β -оксидацију, те је стога потребно превести незасићене LCFA у засићене не би ли се спречио њихов негативан утицај на реакциону средину.

Према другим истраживањима, лаурина и олеина киселина показале су се као најјачи инхибитори међу LCFA [16]. Олеина киселина се најчешће среће од свих LCFA и присутна је у великим количинама у већини отпадних вода које садрже липиде. За разлику од ње, лаурина киселина најчешће се појављује само у траговима.

Пре саме обраде отпадних вода у млекарској индустрији мора се обратити пажња на све процесе производње млечних производа и о потенцијалном загађењу насталом од различитих млечних производа израженог у БПК₅ и ХПК (Табела 4) и самом саставу отпадних вода (Табела 5).

Табела 4. БПК₅ и ХПК вредности за поједине млечне производа [3]

Производи	БПК ₅ (mg/l)	ХПК(mg/l)
Пуномасно млеко	114.000	183.000
Обрано млеко	90.000	147.000
Млаћеница	61.000	134.000
Павлака	400.000	750.000
Млеко у праху	271.000	378.000
Сурутка	42.000	65.000
Сладолед	292.000	-

Табела 5. Састав отпадних вода у млекарској индустрији [3]

Састав	Производња сира	Пријем млека и пастеризација	Производња казеина	Производња маслаца	Отпадне воде
Укупна сува супстанца	2.250	3.620	650	3.400	1.650
Боја	бела	бела	безбојна	смеђа	бела
Хлориди	100	95	70	100	115
Испарљиве супстанце	25	75	55	65	60
Суспендиране супстанце	600	1.300	100	2.200	650
Фосфати	12	10	5	2	10
рН	6,7	8,2	7,7	7,1	6,1
Калцијум карбонат	480	500	460	420	530
Абсорирани кисеоник	480	400	10	85	--
БХК	2.150	1.620	200	1.250	810
ХПК	3.130	2.600	370	3.200	1.340
Уља и масти	520	690	--	1.320	290
ХПК:БПК	1,46	1,43	1,85	2,56	1,65

2.2. Анализа могућих решења третмана отпадних вода млекарске индустрије и добијање биогаса (могућности, проблеми, примери добре праксе)

Могућност третмана отпадне воде у млекарској индустрији

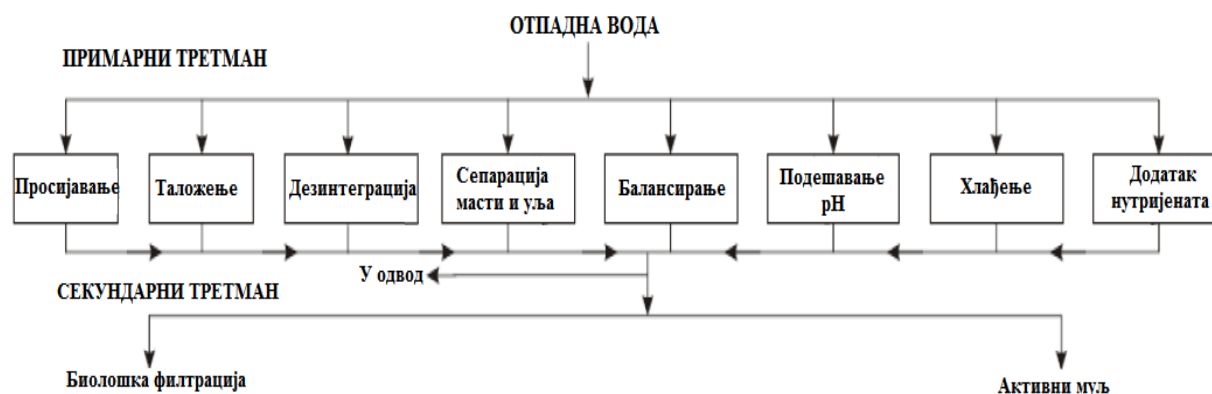
Третман било које врсте отпадних вода у млекари обично се спроводи коришћењем комбинованих процеса механичке сепарације и биолошког пречишћавања, и целокупни процес подељен је у три главна третмана:

- Примарни (грубе отпадне воде) (Слика 7),
- Секударни (Слика 8),
- Терцијални (фин третман отпадних вода) (Слика 9).

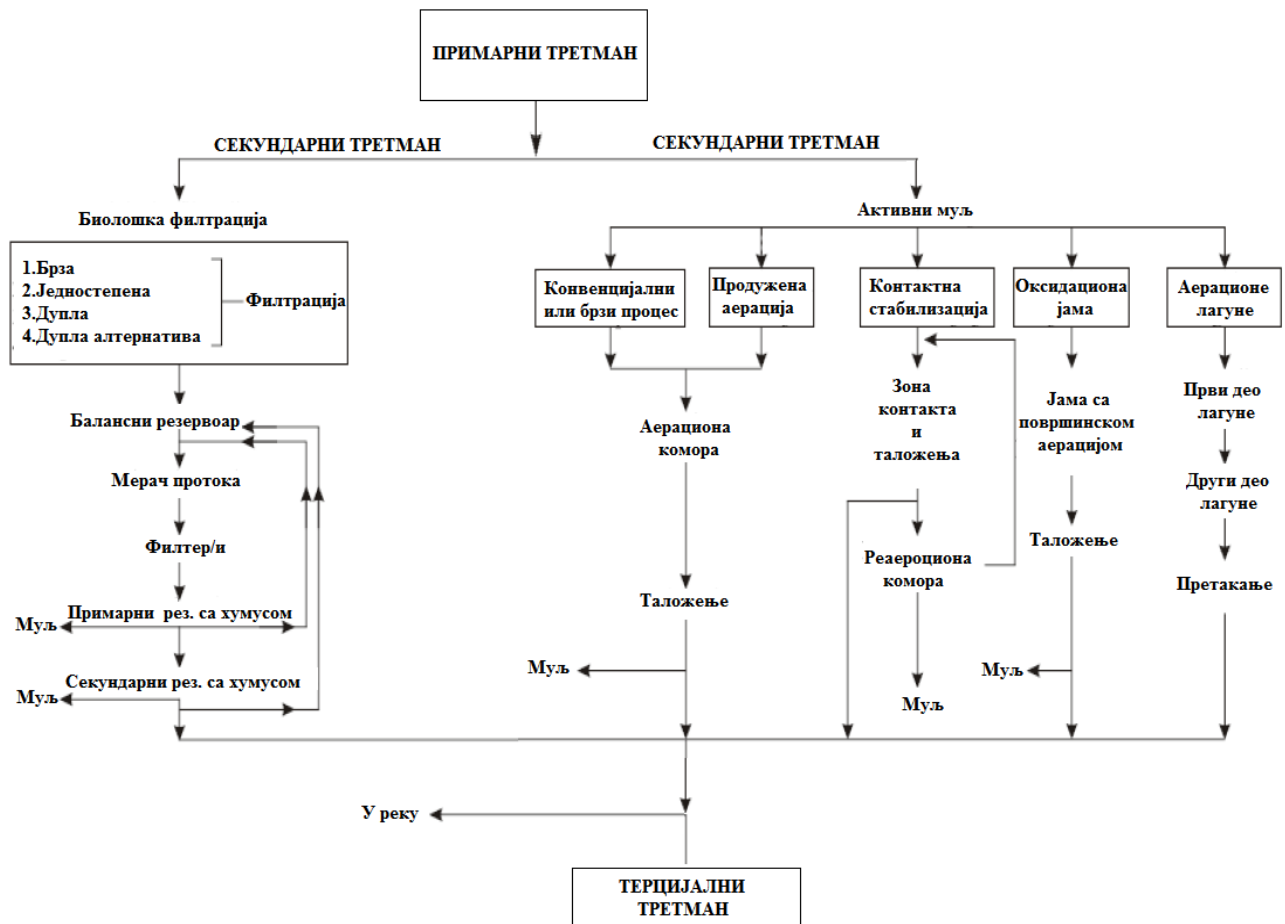
Механичка (примарна) обрада једноставно уклања нетопљиве супстанце из отпадних вода помоћу филтера, сита или таложењем. Други механички систем је флотација, код овог система мехурићи ваздуха пролазе кроз отпадне воде, и одвајајући се од површине, са собом носе мале честице чврстих супстанци које се могу уклонити из отпадних вода.

Применом одређених хемијских спојева (нпр. гвожђе или алуминијум сулфат) таложе се отопљени састојци у отпадној води. Супстанца која је исталожена даље се уклања механичким раздвајањем. Битно је нагласити да хемијски третман не може уклонити лактозу и друге отопљене шећере.

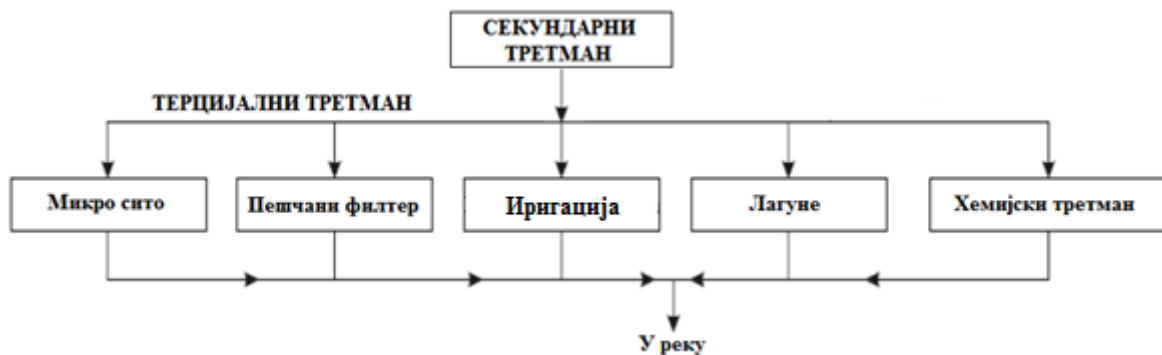
Код биолошког третмана пречишћавање отпадних вода се остварује разградњом органских супстанци аеробном активношћу микроорганизама, или настаје као резултат анаеробне ферментације. У оксидативном поступку, кисеоник се уводи вештачки помоћу посебних цеви за вентилацију, код овог поступка потребан је и резервоар за анаеробни процес.



Слика 7. Шематски приказ примарног третмана отпадне воде [3]



Слика 8. Шематски приказ секундарног третмана отпадне воде [3]



Слика 9. Шематски приказ терцијалног третмана отпадне воде [3]

Биолошка оксидација је једна од метода за обраду отпадних вода у погонима за прераду млека и млечних производа. Методе за обраду отпадних вода укључују активни муљ и друге могућности, као нпр. филтери за згушњавање, лагуне и систем анаеробног пречишћавања. Иригациони систем третмана отпадних вода је битан када се ради о млекарама у подручјима са великим површинама коришћеног земљишта које се може наводњавати уз помоћ ових отпадних вода.

Муљ из различитих фаза обраде се сакупља у резервоаре за згушњавање, у које се додају хемијска средства, са сврхом да убрзају даљу агрегацију крутих честица. Муљ из којег је уклоњена вода може се користити као вештачко и природно ђубриво или се једноставно одложити као отпад. У Табели 6 дат је приказ предности и недостатака одређених третмана отпадне воде у млекарској индустрији.

Табела 6. Предности и недостаци система за биолошки третман отпадних вода

Систем за третман	Предности	Недостаци
Активни муљ	➤ Добра редукција БПК ➤ Добра оперативна флексибилност ➤ Минимални захтеви оптерећења отпада	➤ Значајна инвестициона улагања ➤ Високи оперативни трошкови ➤ Континуирано праћење ➤ Поремећај у оптерећењу ➤ Проблеми у одлагању муља ➤ Изражена температура осетљивост
Филтер за згушњавање	➤ Добра редукција БПК ➤ Велика отпорност на ударна оптерећења ➤ Мањи оперативни трошкови него код активног муља	➤ Значајна инвестициона улагања ➤ Високи оперативни трошкови ➤ Континуирано праћење ➤ Дуг период прилагођавања након прилива отпада ➤ Задржавање воде у филтеру ➤ Значајни захтеви за земљиштем ➤ Проблеми одлагања муља ➤ Смањење учинка са падом температуре
Лагуна	➤ Добра редукција БПК ➤ Велика отпорност на ударна оптерећења ➤ Мањи захтеви за праћење него код активног муља или филтера за згруш. ➤ Мањи проблеми са муљем него код активног муља	➤ Велики захтеви за земљиштем ➤ Високи трошкови енергије ➤ Смањење учинка са падом температуре
Базен за стабилизацију	➤ Погодан као предтретман	➤ Мања редукција БПК него код осталих процеса

	➤ Добра отпорност на удар ➤ Ниски инвестицијски трошкови ➤ Мањи проблеми са муљем него код активног муља	➤ Раст алги ➤ Велики захтеви за земљиштем ➤ Проблеми са инсектима ➤ Мириси ➤ Законско ограничење локације
Иригација	➤ 100% степен искоришћења поступка ➤ Ниски оперативни трошкови ➤ Нема проблема са муљем, изузев у избочинама и жљебовима ➤ Погодан за одлагање сурутке	➤ Потребна одређена површина земљишта ➤ Удаљеност од млекаре ➤ Површинско отицање ➤ Задржавање воде ➤ Спајање са подземним водама ➤ Опасност по здравље животиња ➤ Штета при вегетацији ➤ Размножавање инсеката ➤ Мириси ➤ Домет распршивања ➤ Проблем одржавања-зачепљене млазнице, смрзавање, премештање на другу локацију ➤ Нагомилавање муља у избочинама и жљебовима ➤ Локација ограничена државним прописима
Комбиновани систем	➤ Добра редукција БПК ➤ Добра отпорност на удар ➤ Добра оперативна флексибилност	➤ Значајна инвестициона улагања ➤ Високи оперативни трошкови ➤ Значајни захтеви за земљиштем ➤ Потребан стални надзор ➤ Проблеми одлагања муља

У случају избора третмана за млекаре се јављају две основне алтернативе, у зависности од тога да ли фабрика отпадне воде избацује у јавну канализацију или директно у реципијент отпадне воде (обично нека река, језеро, канал). У првом случају када се вода избацује у јавну канализацију биће довољно делимично пречишћавање отпадних вода до нивоа загађења дозвољеног за испуштање у канализацију. У другом случају када се отпадна вода испушта директно у неки водоток биће потребно пречишћавање до преостале концентрације загађења која неће погоршати квалитет воде самог водотока.

Даље алтернативе пречишћавања отпадних вода код млекара су:

- пречишћавање збирне отпадне воде фабрике (у случају фабрике индиректног загађивача, применом аеробног или анаеробног процеса; у случају директног

загађивача аеробним процесом или комбинацијом аеробног и анаеробног процеса),

- издвајање јако загађених вода фабрике и њихова засебна анаеробна обрада (индиректни загађивачи) или анаеробно аеробна обрада (директни загађивачи).

Како би се правилно извршио избор третмана воде, у индустрији млека и млечних производа, треба упоредити основне карактеристике аеробног и анаеробног пречишћавања, са обзиром да се та два начина пречишћавања јављају као конкуренти (или) и као допуњујући процеси.

Основне карактеристике аеробног процеса су:

- погодан за слабо и средње загађене воде,
- висока ефикасност пречишћавања,
- велики утрошак енергије за пречишћавање,
- органско загађење се највећим делом троши за метаболизам и раст биомасе радних микроорганизама (аеробног активног муља),
- настајање великог вишка активног муља (чија је обрада скупа),
- мањи инвестициони трошкови и значајно већи експлоатациони трошкови.

Основне карактеристике анаеробних процеса:

- погодан за јако и веома јако загађене воде,
- мања ефикасност пречишћавања,
- значајно мањи утрошак енергије,
- органско загађење се највећим делом преводи у смешу гасова тзв. биогас, који се може користити као енергент,
- настајање мањег вишка активног муља,
- знатно већи инвестициони, а мањи експлоатациони трошкови.

Из наведеног упоређивања јасно се може закључити зашто анаеробно пречишћавање представља бољу могућност за пречишћавање отпадних вода у млекарској индустрији.

Проблеми третмана отпадних вода у млекарској индустрији

Нетретирање отпадних вода је главна препрека у спровођењу одрживих пракси. Лако се може извести закључак да су препреке у спровођењу одрживе праксе у ствари и препреке у спровођењу третмана отпадних вода.

Као препреке за прихватање одрживе праксе (за спровођење третмана отпадних вода) у прехранбеној индустрији, самим тим и у индустрији млека и млечних производа, наводе се [3] [18]:

- ❖ недовољно знање, вештине и недостатак информација о томе шта треба мењати како би се више користиле одрживе праксе;
- ❖ високи трошкови улагања у нове одрживе праксе;

- ❖ тешкоће у развоју тржишта за производе који су еколошки одрживи и непостојање задовољавајућег начина да се карактеристике ових производа прикажу на начин који ће ефикасније деловати на потрошаче да више купују такве производе;
- ❖ тешкоће у остваривању задовољавајуће цене за производе;
- ❖ неизвесност око поврата уложеног времена и новца у одрживе праксе посматрано у средњорочном и дугорочном плану;
- ❖ тешкоће у проналажењу инвеститора за финансирање одрживих пракси, у комбинацији са тешкоћама са којима се суочавају инвеститори током провере тврдњи изречених од стране произвођача;
- ❖ сложени односи у ланцу снабдевања храном, који могу омести или учинити нејасним;
- ❖ проток информација између произвођача и других страна, током истицања додатне вредности ове врсте прехранбених производа, са једне стране и аспирације потрошача и жеље заједнице за одрживости, са друге стране.

Као препреке у спровођењу третмана отпадних вода, могу се још навести и [1]:

- ❖ разне заблуде које су се одомаћиле међу становништвом у Србији („наша земља је богата водом“, „имамо доста квалитетне воде која је намењена снабдевању“, исл.);
- ❖ економска добит од издвајања отпада је често веома мала;
- ❖ не постоје особе/институције, које желе купити нове производе (добијене третманом отпадних вода);
- ❖ недостају јасни прописи и иницијативе за поновно издвајање и рециклажу производа и на тај начин пружање доприноса очувању животне средине;
- ❖ мали трошкови и казне за одлагање отпада, за предузећа која стварају отпад;
- ❖ мали трошкови коришћења вода и испуштања отпадних вода.

Могућност добијања биогаза у млекарама

Биогаз је мешавина метана и угљен-диоксида, која се добија приликом разградње органских материја под анаеробним условима. То је квалитетно гориво, које може да замени фосилна горива, а такође је и CO₂ неутрално.

Биогаз је метаболички производ бактерија које производе метан, и које су узрок распадању. Осим одсуства кисеоника, неопходни услови су константна температура и рН вредност од 6,5 до 7,5. Распадање је најефективније на температури од 15°C (психрофилне бактерије), 35°C (мезофилне) и 55°C (термофилне). У пракси се показало да је задржавање од око 10 дана најефективније за термофилне бактерије, 25 до 30 за мезофилне и 90 до 120 за психрофилне. Већина постројења која данас раде, раде у мезофилном температурном рангу [1].

Код млекара биогаз се може добити третманом отпадних вода поступком анаеробне дигестије (биће детаљно објашњено касније). Ефикасност продукције биогаза обезбеђује се одржавањем температуре (око 35°C), рН вредности, мешањем и одстрањивањем кисеоника и токсичних материја. У анаеробним реакторима (дигестор) настаје биогаз као мешавина горивих и негоривих гасова просечног састава (у запреминским %): метан 55-75%, угљен-диоксид 25-45%, и осталих гасова, као што су водоник, кисеоник, угљен-моноксид, азот, водоник-сулфид, амонијак и водена пара.

Биогаз добијен анаеробним врењем органских отпадних материја, спада у групу горивих гасова. Састав и особине биогаза мењају се у зависности од врсте полазног материјала (биомасе) и од технолошких услова за време процеса дигестије. Анализе топлотне моћи биогаза се донекле разликују од аутора до аутора, али се углавном крећу око 20 MJ/m³. Ради поређења у табели 7 су наведене топлотне моћи неких других врста гасова који су најчешће у употреби.

Табела 7. Доње топлотне моћи неких врста гасовитих горива и биогаза [19]

Врста гаса	Доња топлотна моћ		
	kJ/m ³	kcal/m ³	kWh/m ³
Биогаз	22.000	5.200	6,1
Чисти метан	35.880	8.571	9,9
Природни гас	38.500	9.200	10,7

Топлотна моћ биогаза може се повећати уколико се одстрани CO₂. Такође, може бити корисно одстранити влагу из биогаза, тј. осушити га. Сушењем биогаза водоник-сулфид (H₂S) који се у њему налази престаје да буде корозиван, па задржава и даље свој карактеристичан упозоравајући мирис.

Биогаз се састоји из горивих и негоривих компоненти. Од горивих компоненти најзначајније је присуство метана, а од негоривих најизраженије је присуство угљен диоксида. У Табели 8 дат је састав биогаза који се уобичајно постиже.

Табела 8. Састав биогаза[19]

Гориви састојци биогаза		Негориви састојци биогаза	
Назив гаса	Запремински удео (%)	Назив гаса	Запремински удео (%)
Метан (CH ₄)	55÷75	Угљен-диоксид (CO ₂)	25÷45
Водоник (H ₂)	0÷1	Азот (N ₂)	0÷2
Водоник-сулфид (H ₂ S)	0÷1	Кисеоник (O ₂)	0÷0,5
		Водена пара (H ₂ O)	0÷2
		Амонијак (NH ₃)	0÷2

Примери добре праксе

У мају 2012. године компанија млекара „Лазар“ из Блага, пустила је у погон постројење на био-гас. Инвестиција у ово постројење износила је 2,6 милиона € и решила је проблеме компаније са биодеградабилним отпадом са фарме и из индустријске прераде млека, користећи га за производњу био-гаса и електричне енергије. За производњу био-гаса ова компанија користи хоризонтални ферментор. Инсталисана снага овог постројења за производњу електричне енергије је 1 MWe. За производњу биогаса компанија користи крављи стајњак, сурутку и силажу [20].

Крушевачка млекара “Еко-млек” започела је током 2011. године изградњу новог производног погона вредног 4 мил ЕУР, који има за 80% већу уштеду енергије у односу на стари. Изградња објекта је завршена 2012 године. Енергетска ефикасност објекта се остварује кроз уштеду у току процеса производње и кроз рекулперијацију енергије која је настала у претходним процесима. Објекат енергију добија из сопственог постројења за производњу биогаса који настаје из биолошког отпада, насталог у процесу прераде млека (сурутке) [21].

2.3. Техно-економски аспекти третмана отпадних вода у млекарама

Редукција емисија отпадних вода у млекарама (у циљу спровођења одрживог развоја) може се извршити на два основна начина [22]:

- ❖ мерама за смањење потрошње воде у постројењу;
- ❖ мерама за пречишћавање отпадних вода у предузећу.

Обе поменуте мере се могу класификовати према висини новчаних улагања и периоду повраћаја уложених инвестиција [22]:

- ❖ мере које не захтевају новчана улагања;
- ❖ мере које захтевају мала новчана улагања, тј. кратак период повраћаја инвестиција;
- ❖ мере које захтевају велика новчана улагања, тј. дужи период повраћаја инвестиција.

Мере за смањење потрошње воде

Неке мере за смањење потрошње воде (чиме се директно утиче и на емисију отпадних вода) у млекарама су [1] [23]:

- ❖ отклањање узрочника губитка воде (разна цурења, преливање из судова услед отказивања нивостата, незатварање вентила, исл.);
- ❖ увођење затворених циркулационих кругова у системима за производњу ледене воде;
- ❖ централизовање система прања опреме где год је то могуће;

- ❖ коришћење прања са „сувим поступцима“ пре коришћења воде, где год је то могуће, уколико је неизбежно ручно прање;
- ❖ коришћење CO₂ за пражњење судова под притиском (уместо коришћења воде под притиском);
- ❖ коришћење млазнице са распршивачем за ручнопрање;
- ❖ модификација CIP прања;
- ❖ поновно коришћење кондензата;
- ❖ рецикулација (обично после одговарајуће обраде) дела отпадних вода из процеса производње.

Мере за пречишћавање отпадних вода

На званичном сајту Агенције за заштиту животне средине Министарства Републике Србије [24] могу се видети доступне технике које се односе на пречишћавање отпадних вода прехранбене индустрије, самим тим и индустрије млека и млечних производа, односно BAT (best available techniques) технике.

Најбоље BAT технике које се у индустрији млека и млечних производа могу применити у циљу пречишћавања отпадних вода су [24]:

- ❖ утврђивање количине чврстих материја у инсталацијама;
- ❖ уклањање масти помоћу хватача масти, уколико отпадне воде садрже масти биљног или животињског порекла;
- ❖ употреба мерача протока и изједначавање физичко-хемијских особина свих отпадних вода;
- ❖ примењивање неутрализације на јако киселе или јако алкалне отпадне воде;
- ❖ примењивање таложења за отпадне воде које садрже велике количине суспендованих материја;
- ❖ примењивање раствореног ваздуха у процесу флотације;
- ❖ примењивање биолошког третмана (аеробног и анаеробног);
- ❖ употреба метана (CH₄) за производњу електричне или топлотне енергије из процеса анаеробне дигестије.
- ❖ уклањање азота биолошким путем;
- ❖ примењивање падавина у уклањању фосфора, истовремено са третманом са активним муљем, где се примењује;
- ❖ употреба филтрације у фази полирања отпадних вода;
- ❖ уклањање опасних (приоритетних) материја;
- ❖ примењивање мембране у филтрацији.

У истом документу [24], у оквиру BAT техника, дефинисане су и најбоље мере (технике) за третман муља из отпадних вода. Међу овим техникама су:

- ❖ стабилизација;

- ❖ задебљање;
- ❖ одводњавање;
- ❖ сушење, ако се топлота из инсталација може искористити.

У разној литератури се могу наћи примери ефикасно коришћене методе за редукцију отпадних материја у отпадним водама. У наредном тексту биће поменути неки од примера успешних третмана отпадних вода млекара.

У документу [25] извршено је испитивање у коме је коришћен анаеробни контактни реактор са полипропиленским прстеновима за третирање отпадних вода млекарске индустрије. Резултати показују да се овим поступком ХПК може редуковати за 87%, уз максималну производњу биогаса у износу од 9,8 l/дан.

Анаеробни дигестор са слојем муља (уобичајна скраћеница за овај реактор је UASB-*UpflowAnaerobicSludgeBlanket*) са унутрашњим пречником од 20 cm и висином од 45 cm који користи шкољке као материјал за третман отпадних вода млекарских индустрија може бити веома добро решење. Овом методом се може добити метан (био-гас) доста добрих перформанси. ХПК у овом случају је редукована са 71526 mg/l на 4200 mg/l, у току 56 дана, колико је и трајао експеримент [26].

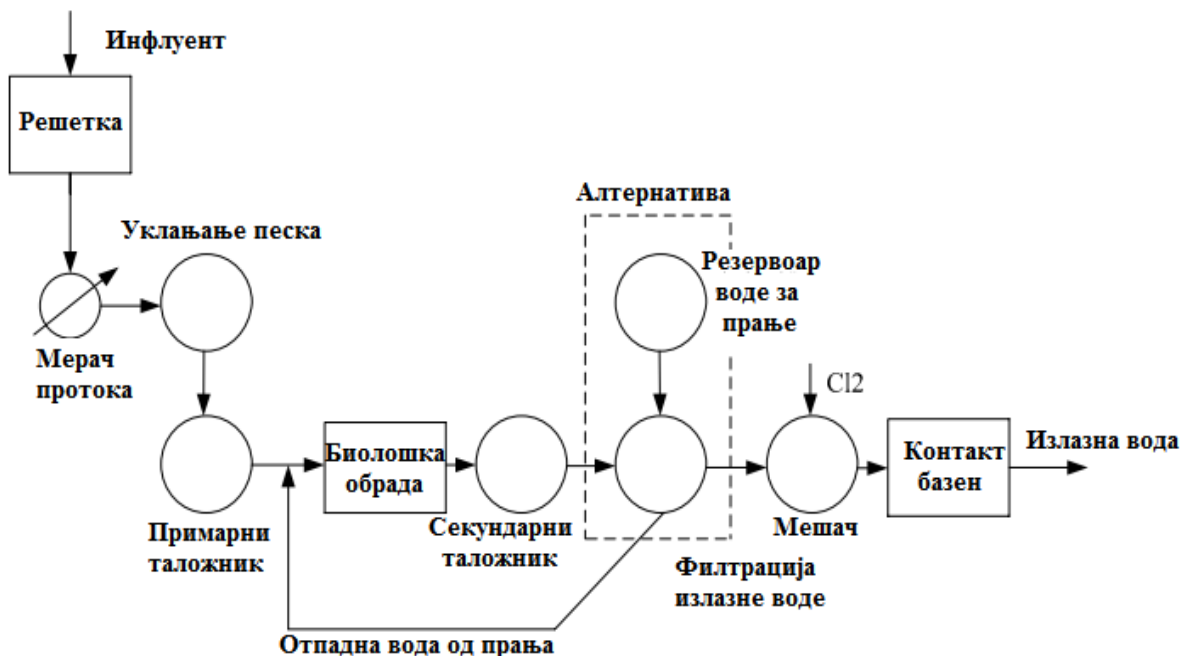
У [27] је примењен UASB реактор за третирање отпадних вода индустрије за прераду млека и млечних производа. Утврђено је да овај реактор може постићи редукцију ХПК за 87,06%, БПК₅ за 94,5%, а укупне суспендоване материје за 56,54%. Просечна производња биогаса при оптималним условима је 179,35 m³/дан, док је производња био-метана (такође при оптималним условима) 125,55 m³/дан.

3. НАЧИНИ ТРЕТМАНА И МОГУЋНОСТ ИСКОРИШЋЕЊА ЕНЕРГИЈЕ ИЗ ТРЕТМАНА ОТПАДНИХ ВОДА МЛЕКАРСКЕ ИНДУСТРИЈЕ

3.1. Биолошки третман отпадних вода у млекарској индустрији

3.1.1. Опште чињенице и поделе биолошких третмана

Биолошки процеси пречишћавања заснивају се на активности комплексне микрофлоре, која у току свог животног циклуса усваја органски и (мали) део неорганских материја које чине загађење отпадне воде, користећи их за одржавање животних активности и за стварање нових ћелија. Биолошко пречишћавање се првенствено користи за уклањање органског онечишћења вода. У систему пречишћавања отпадних вода биолошка обрада се одвија као секундарнобпречишћавање, после механичког, односно примарног пречишћавања [28].



Слика 10. Типична технолошка шема биолошке обраде воде [28]

У току биолошке обраде настаје стабилизовани муљ који се из воде одстрањује у секундарном таложнику. Биолошко пречишћавање отпадних вода у односу на друге индустријске биотехнолошке поступке разликује се у следећем [28]:

- ❖ Микроорганизми (микрофлора) потичу из природне средине; њен раст и развој се не одвијају у оптималним физиолошким условима.
- ❖ Концентрација супстрата је обично прениска.
- ❖ Циљ процеса је разградња органских материја, а не стварање биомасе или продуката метаболизма.

Биолошко пречишћавање се примењује за [28]:

- ❖ уклањање органских материја;
- ❖ уклањање азота (као биогеног елемента) помоћу поступака нитрификације и денитрификације;
- ❖ разградња примарног муља из процеса примарне обраде отпадних вода;
- ❖ разградња секундарног муља из процеса биолошке обраде отпадних вода помоћу поступка стабилизације муљева или дигестије.

Према количини раствореног кисеоника у отпадној води и према приликама у станишту могући су следећи биолошки процеси [29]:

- ❖ аеробна градња и разградња ћелија;
- ❖ анаеробно кисело врење и метанска разградња;

Аеробни процеси настају када у води има довољна количина раствореног кисеоника. Кисеоник се троши приликом разградње лебдеће и колоидне органске материје коју микроорганизми употребљавају као храну. Истовремено микроорганизми разграђују сопствене ћелије (респирација) уз поновну потрошњу кисеоника. Аеробним процесима се производи вишак живе и мртве органске и неорганске материје. Овај вишак се назива вишком муља.

Анаеробни процеси настају када у води нема раствореног кисеоника. Приликом анаеробних процеса настаје много мање нових ћелија (микроорганизама) него што је то случај током аеробних [29].

Аеробни процеси се користе за обраду вода са малом и средњом концентрацијом органских материја, а анаеробни за воде са великим органским оптерећењем. С обзиром на начин одржавања микроорганизама на уређајима за биолошко пречишћавање отпадних вода у пракси се најчешће примењују објекти чија је систематизација приказана у следећој табели (Табела 9).

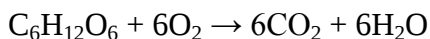
Табела 9. Најчешћи објекти за одвијање биолошких процеса према начину одржавања микроорганизама [29]

Начин одржавања микроорганизма	Објекти	
	Аеробни процеси	Анаеробни процеси
Микроорганизми суспендовани у води	• биоаерацијски базени • лагуне (аеробне иаериране)	• дигестори(анаеробни) • лагуне(анаеробне)
Микроорганизми причвршћени на подлози	• биолошкифилтри • биодискови	• лагуне(анаеробне) • процеђивачи(анаеробни)

3.1.2. Аеробни процеси пречишћавања отпадних вода

Први системи аеробне обраде вода били су такозвана биолошка вештачка језера, или биолошке лагунае. Слични системи се данас доста користе у областима са умереном климом, под условом да земљиште није сувише скупо.

Аеробни процеси се одликују настајањем велике количине слободне енергије $\Delta G_o = -2880 \text{ kJ/mol}$, и са брзим и интензивним растом биомасе микроорганизама, тј. брзим пречишћавањем, са примером оксидације:



Аеробни поступци се могу одвијати на два начина [28]:

- ❖ са суспендованом микрофлором, и
- ❖ са имобилисаном микрофлором на инертном носачу (биолошка филтрација).

Аеробни поступци са суспендованом микрофлором деле се на [28]:

- ❖ поступке са активним муљем у биоаерационим базенима,
- ❖ поступке у аерисаним лагунама (биолошким лагунама), и
- ❖ поступке у аеробним (плитким) језерима (биолошким вештачким језерима).

Поступци пречишћавања отпадних вода у аерисаним лагунама и аеробним језерима се врше уколико су на располагању велики отворени земљани базени (било природни, неправилног облика или ископани, правоугли или округли) који служе као биолошки реактори. Основни услов је да те лагунае или језера буду довољно удаљене од насеља, како би се толерисао настанак непријатних мириса током процеса.

Поступак са активним муљем

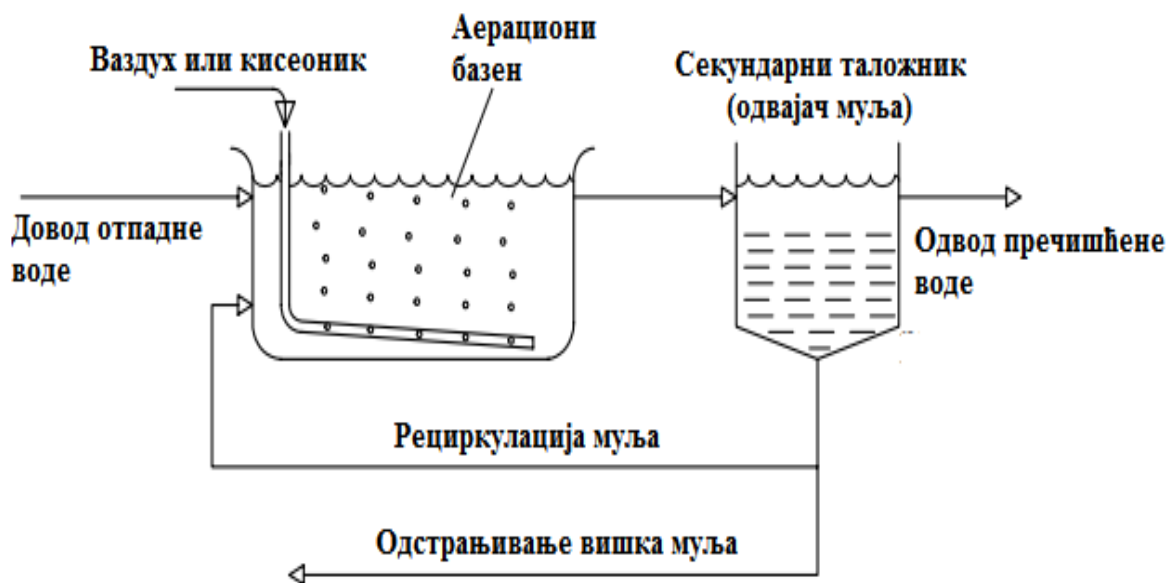
Процес са активним муљем данас представља најраспрострањенији биолошки поступак за пречишћавање отпадних вода. Први пут је примењен у Хјустону (САД) 1916. године и то за пречишћавање санитарних отпадних вода. Затим је почела његова примена у Енглеској, а потом и у другим европским земљама.

У систему са активним муљем микроорганизми се налазе у лебдећем стању, тј. не образују слој на зидовима радних површина (као што је случај при примени филтера). Микроорганизми углавном бактерије, протозое и метозое налазе се на желатинозним пахуљицама муља у базену за аерацију, где се уз помоћ кисеоника у процесу метаболизма микроорганизама обезбеђује разградња супстрата (органског загађења). У основи микроорганизми оксидирају растворене и суспендоване органске материје у угљендиоксид и воду у присуству кисеоника. Део органских материја се синтетише у нове

ћелије или се користи за раст постојећих ћелија, а остатак се састоји од отпада и вишка муља [28].

У технолошки процес биолошког пречишћавања отпадних вода, поступком активног муља, укључује се и примарни третман отпадне воде. Отпадне воде се аеришу у биоаерационом базену стварајући услове погодне за интензивни процес биоразградње (редукција садржаја органских материја око 95%). Након аерације, следи таложење где се одваја биомаса (микробиолошки муљ од излазне воде (ефлуента)), како је приказано на Слици 11. Део муља се води натраг у процес (активни муљ) где служи као активатор биолошког процеса. Остатак муља се одводи у уређај за обраду муља односно одлаже на одговарајући начин. Бистра пречишћена вода (ефлуент) се испушта у пријемник или по потреби води на додатну обраду (дезинфекцију, филтрирање и сл.) [28].

Поступак се заснива на великој микробиолошкој густоћи уз интензивно мешање у суспензији с отпадном водом при аеробним условима. Органске материје могу бити трансформисане оксидацијом у крајње продукте оксидације као CO_2 , NO_3 , CO_4 и PO_4 или биосинтезом у биомасу.



Слика 11. Шема поступка са активним муљем [28]

У пречишћавању отпадних вода поступком активног муља обично учествују прости организми као: Vorticella, Operculari, Epistylisc и др. У Табели 10 приказане су карактеристике поступака прераде отпадних вода.

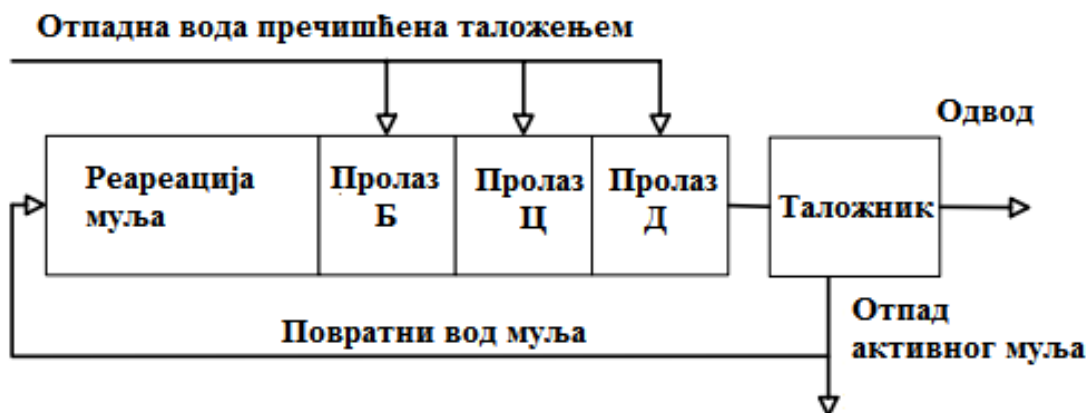
Табела 10. Ефикасност поступака обраде отпадних вода [29]

Метода обраде	Степен издвајања (%)			Запремински удео активног муља (%)
	Чврсте честице	БПК ₅	Бактерије	
Примарна обрада				
Таложeње	40-95	30-65	40-75	0,1-0,5
Хемијско таложeње	75-95	60-80	80-90	0,5-1,0
Ток пречишћених вода	35-80	25-65	40-75	0,025-0,05
Секундарна обрада				
Капљичаста филтрација	20-80	60-90	70-85	0,1-0,5
Обрада активним муљем	70-97	70-96	95-99	1-3

Врсте процеса са активним муљем се деле:

1. Према начину увођења отпадне воде:
 - ❖ са клипним струјањем или подужним током,
 - ❖ са потпуним мешањем,
2. Према оптерећењу активног муља:
 - ❖ високооптерећени,
 - ❖ конвенционални,
 - ❖ нискооптерећени (продужена аерација),
3. Према начину вођења тока отпадне воде и муља:
 - ❖ аерација и рецикулација,
 - ❖ контактна стабилизација,
 - ❖ степенаста аерација и рецикулација,
4. Према многострукости пречишћавања:
 - ❖ једностепени,
 - ❖ дво и вишестепени систем,
5. Према начину аерације:
 - ❖ аерација са увођењем ваздуха,
 - ❖ механичка аерација,
 - ❖ комбинована аерација,

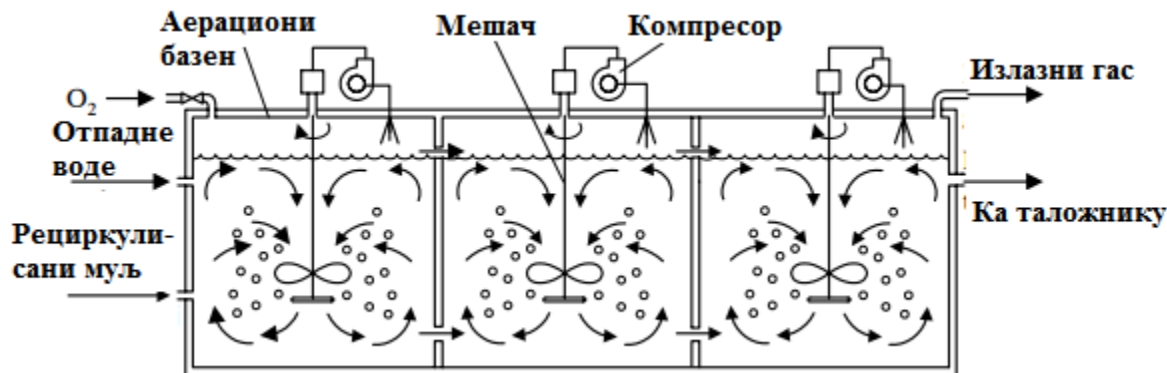
Код третмана са активним муљем веома је битна рационализација потрошње ваздуха. Рационализација се врши на основу чињенице да је за почетни стадијум процеса потребна највећа количина кисеоника пошто тада има највише органских компоненти у средини. У наставку процеса потребе за кисеоником се брзо смањују тако да се и сам довод ваздуха може смањити и самим тим повећати искоришћење ваздуха.



Слика 12. Шематски приказ система постепене аерације [28]

На Слици 12 приказан је систем са постепеним доводом кисеоника. Код овог система активни муљ се поново враћа у аератор. Повратни активни муљ се засићује кисеоником, а затим му се постепено додаје отпадна вода. На овај начин се додавањем отпадне воде остварује освежавање муља, равномернија расподела кисеоника и смањење запремине резервоара.

Један од модернијих процеса третмана отпадних вода активним муљем јесте тзв. поступак „упох“. Код овог поступка уместо ваздуха користи се технички кисеоник, који се са рециркулисаним активним муљем у отпадним водама уводи у затворени резервоар (Слика 13). Овај систем се користи за прераду отпадних вода у, између осталих, млекарској индустрији [28].



Слика 13. Вишестепени систем прераде отпадних вода применом техничког кисеоника [28]

Поступак у аерисаним лагунама

Лагуне су релативно плитки, пространи, земљани резервоари у којима се разграђују органске материје. Зато је пречишћавање отпадних вода у лагунама аналогно самопречишћавању вода у воденим системима. Део микроорганизама у лагунама је распршен у води, а део се налази на дну. У складу са износом органског оптерећења, дубини воде у лагуни и климатским приликама (температура, ветар, сунчево зрачење) разградња органске материје се одвија аеробним или анаеробним процесима уз фотосинтезу алги.

Аерисане лагуне су опремљене аераторима, различитих конструктивних решења, било површинском аерацијом или дифузерима. Дубина лагуна се креће од 3 до 4 m, а хидрауличко време задржавања је од 3 до 30 дана, најчешће 5 до 8 дана. Концентрација микрофлоре у лагуни је релативно мала од 100- 300 mg/l, а утицај температуре околине на процес у лагуни је веома изражен. Таложeње муља се врши или на тзв. таложним пољима, која се сукцесивно чисте или у посебно пројектованим секундарним таложницама са рециркулацијом муља, ради повећања ефикасности процеса [29].

Аерисане лагуне се сматрају за један од јефтинијих техничких поступака пречишћавања отпадних вода. Оне представљају системе са slabим опотрећењем масе муља, са продуженом аерацијом, са или без рециркулације активног муља.

Биолошки процеси прераде отпадних вода у лагунама примењују се у подручјима са погодним климатским условима. Могу се у потпуности остварити аеробни услови. Кисеоник се ствара у процесу фотосинтезе. У дубљим лагунама примењује се механичка аерација. У Табели 11 приказани су услови одвијања биолошких реакција у лагунама.

Табела 11. Услови биолошке реакције у лагунама [28]

Услови средине	Аеробна оксидација	Фотосинтеза алги	Стварање органских киселина	Ферментација метана
Популација (l/ml)	10^{10} аеробних бактерија	10^7 алги	10^{10} Факултативно хетеротрофних	Мезофилне бактерија
Хранљива средина	масти, протеини, угљени хидрати	CO ₂ , NH ₃ , P, S	масти, протеини, угљени хидрати	органске киселине, алкохоли
Претходна реакција	фотосинтеза	оксидација	органска синтеза	Стварање органскекиселине

Реакције	Таложелје, ферментација метана	ауто флукулација	оксидација	оксидација
Извор енергије	хранљива средина	светлост	хранљива средина	хранљива средина
Кисеоник (mg/l)	1-10	непознато	0	0
Време (дан)	5-50	30-60	5-10	40-120
Температура (°C)	15-40	4-40	4-40	15-40
pH	6,5-10	7-10	4,3-7,5	6,8-7,2
Алкалност CaCO ₃ (mg/l)	200	300	непознато	непознато
Токсичне компоненте	соли, тешки метали	бакар, хром	соли, тешки метали	кисеоник, бакар, соли, хром, тешки метали

Како би се спречио губитак воде из лагуна инфилтрацијом у подземље, лагуне треба градити од водоотпорних материјала или је потребно извршити облагање дна и бокова лагуне са непропусним фолијама.

Поступак у аеробним језерима

Аеробна језера су велики и плитки земљани базени у којима се пречишћавање отпадне воде одвија уз минималну регулацију, практично као процес природног самопречишћавања.

Код примене аеробних језера услов је да она буду плитка (од 1 до 1,5 m дубине), а неопходна количина кисеоника за биолошку активност се обезбеђује преносом масе са површине воде (преко огледала воде) као и метаболизмом алги. У исто време бактерије које разграђују органске материје, продукују материје неопходне за раст алги. Време задржавања отпадне воде у аеробним језерима је дуго, обично не мање од 90 дана, уз веома мало органско оптерећење од 0,001- 0,003 g БПК/m³.d и лимитирано је преносом масе кисеоника са површине воде и продукованог фотосинтезом алги [29].

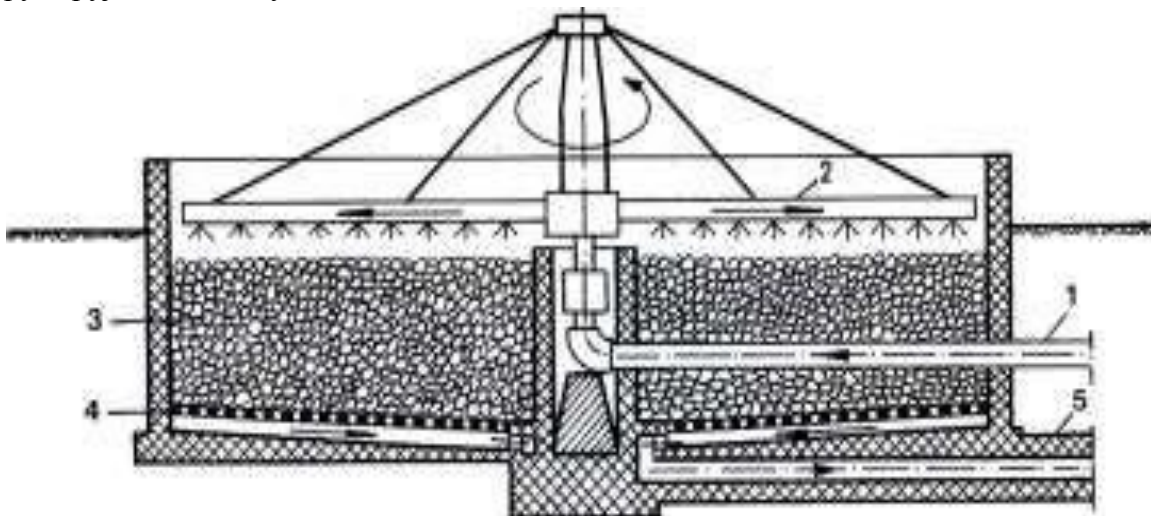
Процес биолошке филтрације

Пречишћавање отпадне воде са имобилисаним слојем микроорганизама на инертном носачу, тзв. аеробна биофилтрација, је поступак који се углавном користи за пречишћавање комуналних отпадних вода мањих насеља и за претходну обраду појединих индустријских отпадних вода. Аеробни биофилтри су старији поступак од пречишћавања

активним муљем, али су због својих недостатака, пре свега у погледу изградње и манипулације, били потиснути системима са активним муљем. Могућност уградње нових, пластичних инертних носача, доводи до поновног раста примене биофилтера.

Биофилтри нису филтри у правом смислу речи, већ је њихова улога да формирају што већу специфичну површину ради контакта отпадне воде и ваздуха са биофилмом. Од поступака аеробне биофилтрације, данас су најчешће примењени капајући биофилтри и биодискови.

Капајући биофилтри су резервоари испуњени чврстим телима (каменом, трском, ломљеном опеком и црепом, пластичним комадима) крупноће 20-80 mm, на којима је опна од микроорганизама. Микроорганизми разграђују органску материју која се из отпадних вода адсорбује на опну. Биолошки филтри се обично изводе као армирано-бетонски резервоари дебљине 1,8-2 m изнад које се доводи (распрскава) отпадна вода која је прошла процес претходног таложења. У доњем делу прокапника изводи се дренажа за одвод воде, а на дренажу се полаже испуна (слика 14). Вода прокапљује кроз испуну, а у супротном смеру струји свеж ваздух [17].



Слика 14. Капајући филтри [17]

1-довод; 2-прскалице; 3-испуна; 4-дренажа; 5-одвод

Довод воде на биолошки филтер могућ је [17]:

- ❖ ротационим прскалицама уз стални доток и прскање;
- ❖ фиксним прскалицама уз интермитентан доток и прскање.

У оба случаја потребно је обезбедити предпритисак (минимум 0,2 bar), што се постиже укапавањем биолошког филтра или црпљењем [17].

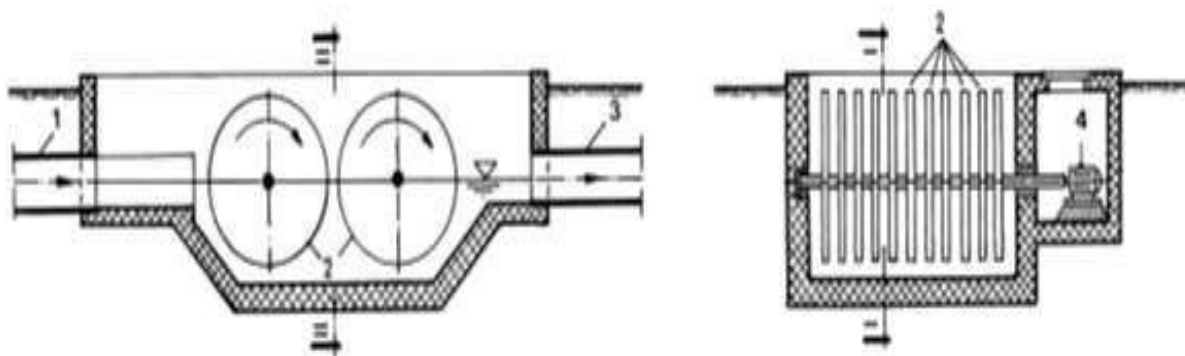
Разградњом органске материје повећава се број микроорганизама (биолошка опна), прионљивост за испуну се смањује и опна се откида, па се односи са пречишћеном водом.

Тај губитак биолошке опне назива се испирање биолошког филтра. Зато је потребно накнадно таложење пречишћене воде како би се задржала откинута опна [17].

За дејство биолошког филтра меродавно је дневно органско оптерећење (дневна маса органске материје на јединицу запремине прокапника) и дневно хидраулично оптерећење (дневни проток отпадне воде кроз јединицу површине прокапника) [17].

Биодискови се састоје од округлих плоча (дискова) нанизаних са малим међупростором на (једну или више) хоризонталну осовину и уроњених до половине пречника у резервоар са отпадном водом (Слика 15) [17].

Биолошка опна налази се на површини плоча и проветрава лаганим окретањем осовине тако да је увек половина плоче у води. Учинак пречишћавања зависи од органског оптерећења површине плоча. Као и код биолошких филтра, пречишћена вода се одводи на процес накнадног таложења [17].



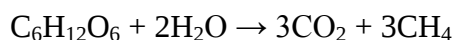
Слика 15. Обртни биодискови [17]

1 – довод; 2 – округле плоче; 3 – одвод; 4 – погонски мотор

3.1.3. Анаеробни процеси пречишћавања отпадних вода

Биохемијске трансформације органских материја, тј. органских загађења до којих долази у току анаеробне обраде, условљене су физиолошким карактеристикама радних микроорганизама. Основна заједничка карактеристика бактерија анаеробног врења јесте способност трансформисања материје и енергије у одсуству кисеоника.

Анаеробни процеси се одликују настајањем мале количине слободне енергије $\Delta G = -405 \text{ kJ/mol}$ и са спорим растом микроорганизама, тј. спорим пречишћавањем, са примером оксидације:



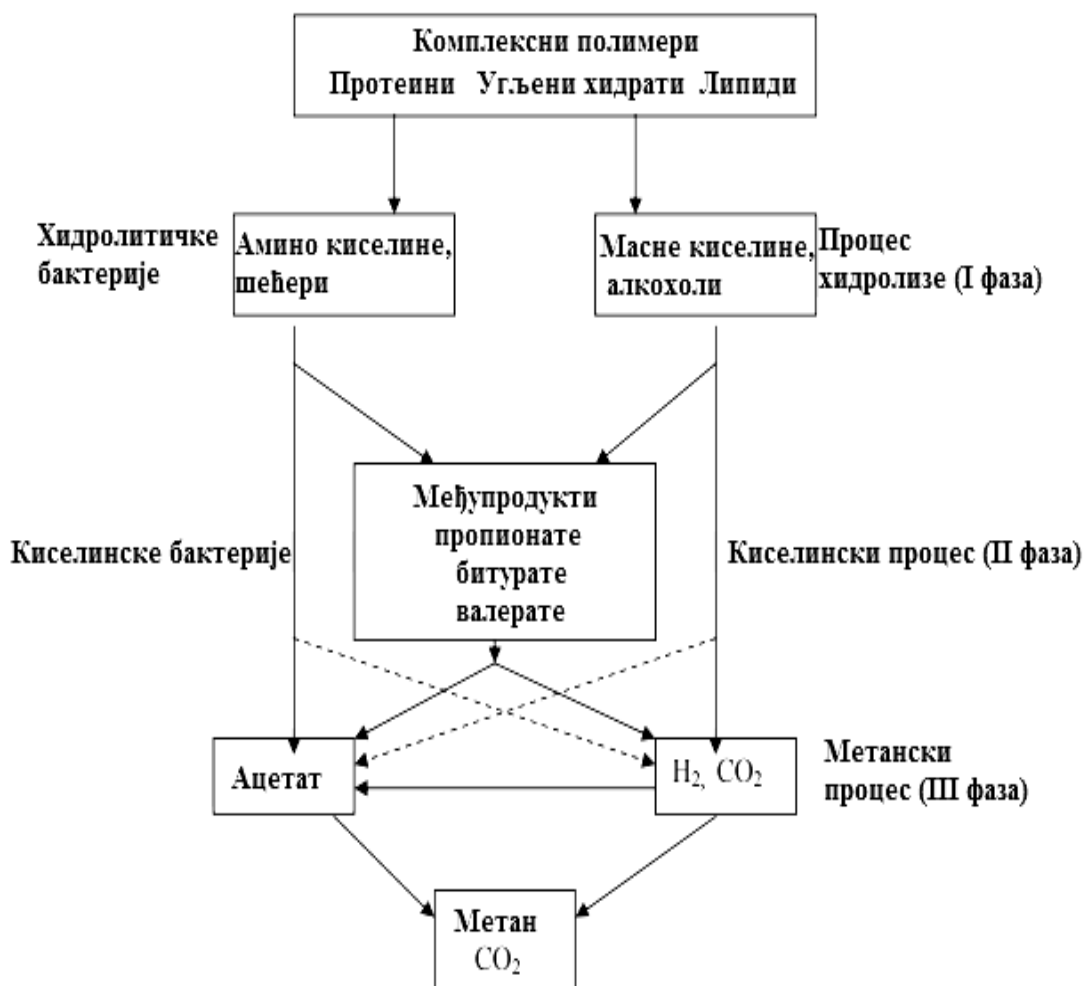
Примена процеса анаеробне дигестије за третман отпадних вода и муљева је широко распрострањена у свету. По дефиницији, анаеробна дигестија (АД) је употреба

микроорганизама у одсуству кисеоника за стабилизацију органских материја превођењем у метан и неорганске продукте, укључујући угљен-диоксид. Типични садржај чврстих компонената код нискооптерећених дигестора је 3 до 10 %, а код високооптерећених 10 до 30 %. Редукција ХПК варира између 75 и 90 % [17].

Употреба АД је корисна за [29]:

- смањење загађујућих компонената у отпадним водама,
- елиминацију патогених микроорганизама,
- добијање ђубрива (или горива) од чврстог остатка из процеса,
- добијање биогаса као енергента.

У поступку АД делују четири групе микроорганизама (бактерија) чије кумулативно дејство омогућава континуитет и стабилност процеса. У анаеробној преради органског отпада постоје три основне фазе што је приказано на *Слици 16*.



Слика 16. Фазе анаеробне прераде органског отпада [28]

Анаеробно пречишћавање представља најбољу могућност за пречишћавање отпадних вода у млекарској индустрији. Отпадне воде у млекарској индустрији, у зависности од конкретног производног процеса, садрже мању или већу количину биолошки неразградљивог или тешко разградљивог тзв. грубог материјала. Без предтретмана овај груби материјал би се накупљао у анаеробном ферментору - тзв. дигестор, и смањив ефикасност самог пречишћавања отпадних вода. Из тог разлога као прва операција у процесу аеробног пречишћавања постављају се груба сита са отворима величине око 1 mm. На *Слици 17* је дата општа шема процеса анаеробног пречишћавања отпадних вода у млекарској индустрији.



Слика 17. Шема анаеробног пречишћавања отпадних вода у млекарској индустрији [1]

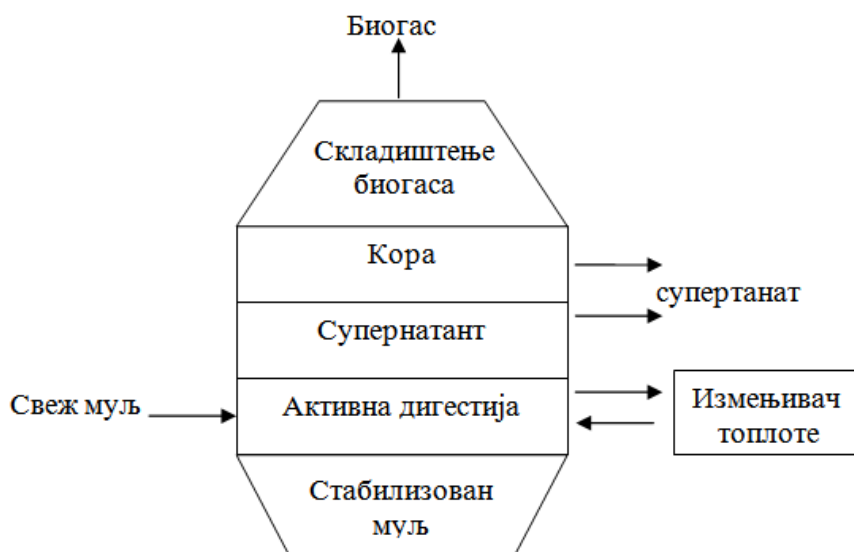
Пре него што се пређе на разматрање техничко-технолошких решења (поступака) анаеробног пречишћавања, треба истаћи да се избор поступака, у највећој мери своди на избор типа и решења самог дигестора, јер је управо дигестор (анаеробни ферментор, анаеробни реактор) „срце“ постројења за анаеробно пречишћавање, од кога зависе саме перформансе пречишћавања.

Дигестори представљају херметичке резервоаре-ферменторе, у којима се обезбеђују оптимални услови за процес анаеробне ферментације. Могу да се класификују према погонским условима у којим раде и према начину извођења (*Табела 12*) [28].

Табела 12. Класификација анаеробних дигестора [28]

Према погонским условима	
Број степени процеса	• једностепени • двостепени • вишестепени
Процесна температура	• психрофолни • мезофилни • термофилни
Саржај суве материје	• мокра ферментација • сува ферментација
Начин дозирања супстрата	• шаржни • полуконтинуални • континуални
Према начину извођења	
Облик	• цилиндрични • правоугаони
Материјал	• бетонски • челични
Оријентација	• хоризонтални • вертикални

На *Слици 17* је приказан анаеробни дигестор једноступеног постројења за добијање биогаса. Код овог постројења све фазе анаеробне ферментације одвијају се у једном дигестору. Код вишеступеног дигестора фазе анаеробне ферментације су одвојене. Обично се у првом дигестору одвија процес хидролизе и киселинска фаза, а друге фазе су просторно раздвојене и одвијају се у наредном дигестору.



Слика 18. Једноступени анаеробни дигестор са слојем муља [28]

Већина постројења која су у погону раде у мезофилном режиму, а постројење са термофилним режимом рада најчешће садрже и један дигестор са мезофилним режимом [28].

Класификацију на мокру и суву ферментацију одређује количина суве масе супстрата. Мокра ферментација се примењује када супстрат може да се транспортује пумпама, а садржај суве масе износи максимално 20%. Дигестори са мокром ферментацијом раде у континуалном погону. Сува ферментација се примењује када је садржај суве масе у супстрату изнад 35%, а тада се користе дигестори са шаржним пуњењем [28].

Начин дозирања супстрата у великој мери утиче на процес ферментације. Шаржни дигестор се у потпуности испуњава супстратима који се у њему задржавају до завршетка процеса ферментације. Након тога, уклања се практично целокупна маса остатка ферментације, осим минималне количине која служи за инокулацију. Већина постројења за биогаз имају континуални тип дигестора, у које се супстрат дозира више пута у току дана [28].

Неопходни технолошки услови анаеробног врења

Технолошки процес анаеробног врења условљен је постојањем и испуњавањем одговарајућих услова - како би се постигао резултат са вишим степеном разградње органских материја и задовољавајући квалитет и принос биогаса.

Основни услови анаеробног врења су следећи [17]:

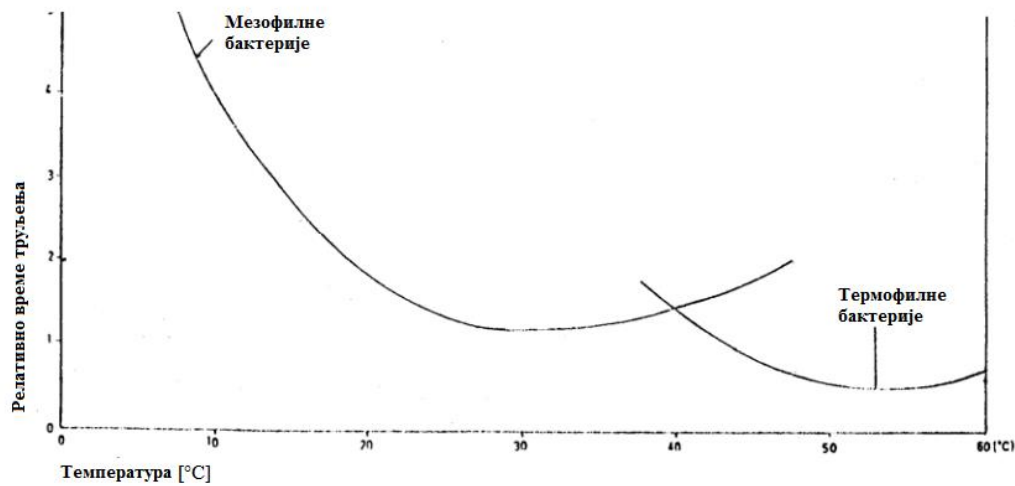
- Крупноћа и врста материјала,
- Температура у току процеса,
- Притисак у дигестору,
- Вредност рН,
- Квалитет метанских бактерија,
- Безкисеонична атмосфера дигестора,
- Однос угљеника и азота у супстрату (C/N),
- Мешање супстрата у дигестору,
- Време задржавања супстрата у дигестиру,
- Однос суве органске материје и воде у супстрату.

Крупноћа и врста материјала

Органски материјал који се улаже у дигестор неопходно је да буде што ситнији, како би процес врења имао нормалан ток. Супстрат крупнијих честица продужава време анаеробног врења, што за собом повлачи повећање потребне запремине дигестора. Зато је на постројењу за пречишћавање отпадних вода, неопходна уградња решетака, песколова и таложника за претходну обраду [17].

Температура одвијања процеса

Температура при којој се одвија процес анаеробног врења веома је важан параметар, од којег не зависи само којег типа ће бити процес, него и колико ће се биогаса добити, колико ће дуго трајати процес врења и колики ће бити степен разградње органске материје. На *Слици 19* приказан је утицај температуре на време труљења, односно на релативно време труљења (које представља однос стварног времена труљења према оптималном).



Слика 19. Утицај температуре на релативно време труљења у анаеробном врењу [17]

Притисак у дигестору

Притисак биогаса у дигестору је углавном условљен потребним притиском биогаса код потрошача и величином губитака у цевоводу и уређајима за пречишћавање и регулацију притиска. Узимајући у обзир све наведено може се рећи да је уобичајена величина надпритиска гаса у дигестору између 2,5- 4 kPa[17].

Вредност рН

Вредност рН је по важности један од битних технолошких услова анаеробног врења. За време трајања анаеробног врења, зависно од тога која се фаза одвија, вредност рН се мења у границама од 5,5 до 8,2. У случају да се супстрат додаје у дигестор континуирано сваког дана, тада се рН вредност креће у границама од 6,5 до 7,5. Иначе је пожељно да овај интервал буде нешто ужи, односно да се рН вредност креће у границама од 6,8 до 7,2 [17]. Важно је знати да што је супстрат у дигестору киселији, слабији је рад метанских бактерија.

Квалитет метанских бактерија

Брзина и обим производње биогаса, односно његовог најважнијег састојка - метана, условљене су квалитетом метанских бактерија. Квалитет метанских бактерија зависи од осталих услова који владају у дигестору:

- температура,
- притисак,
- киселост,
- мешање супстрата.

У новије време врше се истраживања са циљем да се створи хибридна метанска бактерија која би имала већу продуктивност и отпорност.

Безкисеонична атмосфера дигестора

Безкисеонична атмосфера у дигестору је основни услов за постојање процеса анаеробног врења, јер само у безкисеоничној атмосфери дигестора могу се развијати и бити активне метанске бактерије. Обезбеђење безкисеоничне атмосфере врши се добрим заптивањем свих спојева и састава конструкције и цевовода. У почетку рада дигестора процес је аеробан, тј. у кисеоничној атмосфери, па се развијају аеробне бактерије. Кад оне потроше расположиви кисеоник, тек онда почиње процес анаеробног врења.

Однос угљеника и азота у супстрату

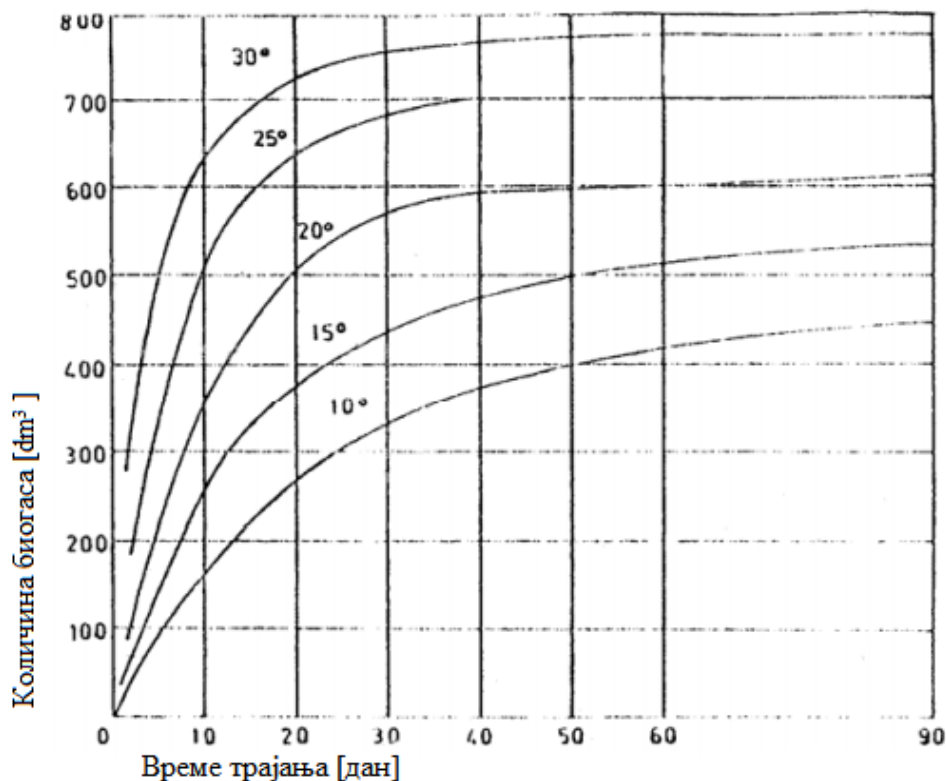
За нормалну активност и репродукцију метанских бактерија неопходан услов је повољан однос угљеника и азота у материји која се дигестира. Повољним односом се сматра C:N од 25:1 до 35:1. Најбољи однос је 30:1. Овакав однос је потребан зато што метанске бактерије за око 30 пута брже троше угљеник него азот. На одржавање односа угљеника и азота, као и на количину dm^3 биогаса по kg ОСМ (органске суве материје) угљеника у дигестору повољно делује свакодневно додавање супстрата и добро мешање у дигестору [17].

Мешање супстрата у дигестору

Метанске бактерије су мале покретљивости, а како се брзо размножавају и још брже користе састојке супстрата у својој активности, неопходно је довести их у позицију да се наведене активности неометано обављају. Мешање доведеног супстрата у дигестору има за циљ да реши проблем који настаје због слабе покретљивости метанских бактерија. Мешање је повољно и ради спречавања таложења тежих честица на дно дигестора, а што води смањењу активне запремине, односно запремине у којој су активне метанске бактерије.

Време задржавања супстрата у дигестору

Време задржавања супстрата у дигестору зависи од процеса анаеробног врења, а то значи од температурског режима. На *Слици 20* дата је зависност количине биогаза од температуре и времена труљења. Изузетно скраћење задржавања биомасе у дигестору, уз добре резултате у приносу биогаза постиже се путем сложеног процеса раздвојених фаза анаеробног врења.



Слика 20. Добијање биогаза из једног килограма суве органске материје зависно од процесне температуре и времена труљења [17]

Однос суве материје и воде у супстрату

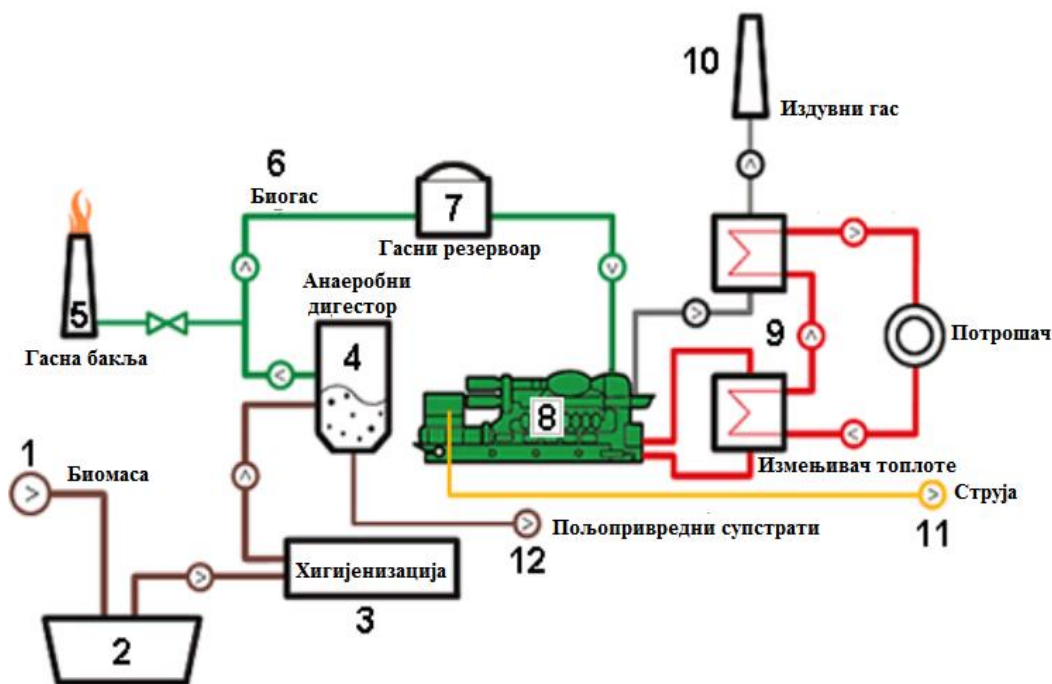
У свакој од фаза анаеробног врења врло је важан садржај воде у супстрату. Ако нема воде у довољној количини тада се активност метанских бактерија успорава, а ако је воде превише разградња не може да се обави у предвиђеном обиму па је материја која напушта дигестор готово неразграђена.

3.2. Могућност искоришћења енергије при третману отпадних вода

Биогас који настаје у процесу анаеробног пречишћавања отпадних вода представља значајан извор енергије. Количина произведеног биогаса по јединицу унете или разграђене органске материје - принос биогаса зависи у одређеној мери од услова рада, док је концентрација метана у биогасу и количина произведеног биогаса веома зависна од услова рада. На пример, садржај метана у биогасу из двостепеног процеса, при чему се по правилу користи само биогас из дигестора другог степена, знатно је виши него из једноступеног процеса

Основни процес производње биогаса обично се састоји из три дела [30]:

- ❖ припрема биолошког инпута,
- ❖ разградња,
- ❖ третман остатака.



Слика 21. Шематски приказ поступка производње биогаса [30]

Као што је приказано на дијаграму са Сlike 21, органски материјал (1) се прво скупља у танку за пред-скупљање и мешање (2). Овај танк служи за мешање и хомогенизацију различитих ферментационих материја. Након чишћења на 70°C, где се уништавају све бактерије негативне по процес ферментације (3), материјал се пребацује у анаеробни дигестор (4). У случају престанка рада постројења (нпр. редован сервис), као и у случају веће производње гаса, неопходна је гасна бакља, која тај вишак сагорева (5).

Пречишћена биомаса представља почетак анаеробне разградње. Неопходни услов је константна температура и рН вредност 6,5 до 7,5.

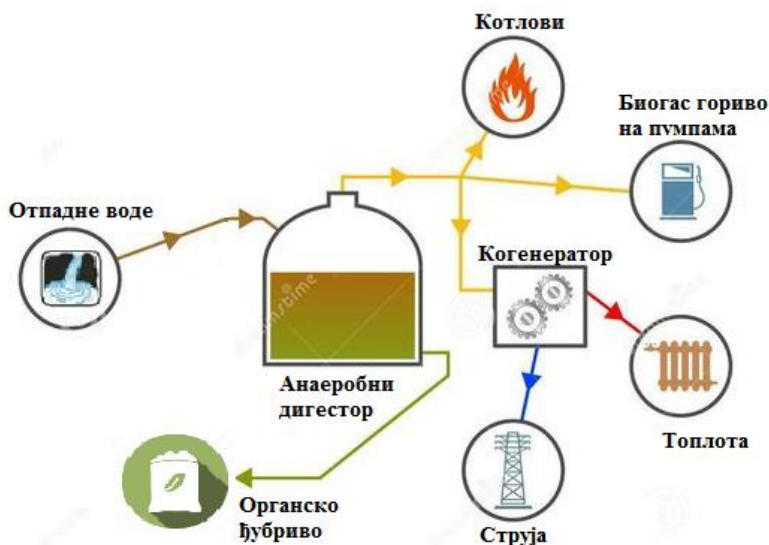
Како би се осигурао стални доток гаса, независно од протока инпута, произведени биогаз (6) се скупља у гасном резервоару (7), одакле се затим прослеђује у гасни мотор (8). Топлота која се ствара током рада мотора, може да се ефективно искористи преко измењивача топлоте (9). Укупно је могуће искористити око 50% инпута као топлотну енергију за потрошаче, преко измењивача топлоте из гасне смеше, уља, расхладне воде и издувних гасова.

Биогас, као обновљиви енергетски извор, производи издувне гасове (10) који слободно могу да се врате у природни круг. Стога се може рећи да је биогаз CO_2 неутралан.

Коришћењем генератора, механичка енергија гасног мотора се претвара у електричну енергију (11). Електрична ефикасност мотора “GE Jenbacher” је око 40%. Субстрат, који настаје као вишак у процесу анаеробне дигестије, може да се користи као пољопривредно ђубриво (12).

Добијени биогаз из процеса анаеробне дигестије отпадних вода може се искористити на више начина (Слика 22) :

- ❖ Директно сагоревање у котлу и производња топлотне енергије,
- ❖ Комбинована производња електричне и топлотне енергије (Когенерација):
 - Гасни мотори СУС + генератор електричне енергије,
 - Турбинско постројење + генератор електричне енергије,
- ❖ Погон моторних возила (неопходна накнадна рафинација и повећање садржаја CH_4 до 97%).



Слика 22.Шематски приказ искоришћења биогаза из процеса анаеробне дигестије

Производња топлотне енергије

Производња топлотне енергије у котловима представља најједноставнију опцију употребе био-гаса као енергента. Био-гас се може користити у котловима директно за производњу топле воде или паре. Такође, произведени био-гас из анаеробне дигестије може се користити у миксу са природним гасом за производњу топлотне енергије у котловима.

Произведена топла вода (или пара) може се користити за грејање дигестора или за грејање стамбених објеката, стакленика, итд. Када се био-гас користи за производњу топлотне енергије, препорука је да концентрација водоник-сулфида не прелази 1000 ppm. Када је концентрација већа, формирана сумпорна киселина може изазвати корозију процесне опреме [31]. Водена пара из био-гаса може проузроковати проблеме у млазници гаса и треба је пре тога уклонити. У овим процесима степен енергетске ефикасности износи 80-90% [32].

Когенерација

Когенерација је поступак за истовремену производњу електричне енергије и топлоте. Такав начин употребе значи да се из исте количине горива добија, поред електричне енергије још и додатне топлотне енергије што омогућава подизање степена искоришћења хемијске енергије горива. Ова топлотна енергија се налази у расхладном флуиду који се користи за хлађење уређаја за производњу електричне енергије или у продуктима сагоревања горива. Да би се искористила ова отпадна топлота користе се различити измењивачи топлоте.

Примене био-гаса у когенеративном процесу имају следеће предности [33]:

- ❖ висок степен енергетске ефикасности (до 90%), тј. когенеративна постројења троше мање енергије него засебне јединице за производњу топлотне или електричне енергије;
- ❖ поузданост у раду, тако да у дужем временском интервалу могу да обезбеде задовољавајући ниво квалитета испоручене топлотне и електричне енергије;
- ❖ смањење емисије штетних гасова;
- ❖ доносе економску добит услед коришћења или продаје електричне и топлотне енергије.

Да би се био-гас користио у когенеративним уређајима потребно је одстранити из њега водену пару и водоник-сулфид у циљу заштите од корозије, али и смањења емисије.

У когенеративним постројењима највише се користе гасни и дизел мотори и гасне турбине, али се налази и на употребу микротурбина, стирлинг мотора и уређаја који користе „Ранкине-ов“ циклус са органским уљем и горивне ћелије [34], [35].

Највиши степени корисности постижу се при коришћењу горивних ћелија, а најнижи при коришћењу когенеративних постројења са стирлинговим мотором. Горивне ћелије имају највиши степен корисности, али и највећу цену. Примена конкретних решења у постројењима на биогаз зависи од величине постројења, инвестиционих трошкова, трошкова одржавања и других фактора.

У Табели 13 дате су инвестиционе и експлоатационе карактеристике различитих когенеративних уређаја .

Табела 13. Инвестиционе и експлоатационе карактеристике когенерационих постројења [36].

Технологије	Инвестициони трошкови	Оперативни трошкови и трошкови одржавања	Радни век	Произвођачи
	[\$/kW]	[\$/kWh]	[1000*h]	
Гасни мотор	465-1.600	0,01-0,0025	28-90	Jenbacher CAT Waukesha
Гасна турбина	1.100-2.000	0,008-0,01	30-50	Solar Kawasaki
Микротурбине	800-1.600	0,012-0,025	30-50	Capston Ingersoll- Rand
Гориве ћелије	3.800-5.280	0,004-0,019	10-80	UTC Bloom Fuel Cell Energy

Добро вођен процес анаеробног пречишћавања отпадних вода млекарске индустрије, и генерално прехранбене индустрије, је у правилу енергетски позитиван, односно количина енергије произведеног биогаза је већа од енергетских потреба самог анаеробног процеса. Без обзира што нето енергија биогаза можда није значајна вредност на нивоу целе земље али је значајан ресурс на нивоу саме фабрике. Са вишком енергије биогаза може се покрити велики део укупних енергетских потреба за сам процес анаеробног пречишћавања (Табела 14).

Табела 14. Енергетски биланс постројења за анаеробно-аеробно пречишћавање отпадне воде једне фабрике [1]

Производња биогаза	0,77 m ³ /m ³ ОВ
Укупна потрошња ел.струје	2,40 kWh/m ³ ОВ
Сопствена струја из биогаза	1,780 kWh/m ³ ОВ
Струја из спољњег извора	0,62 kWh/m ³ ОВ
Удео сопствене енергије	74%

Према [1] из 10 kWh топлотне енергије, добијене из биогаса са 80% метана са доњом топлотном вредности око 8 kWh/m^3 , могу се задовољити следеће потребе фабрике:

- ❖ 8,5 kWh корисне топлотне енергије из котла, чиме се штеди других 10 kWh примарне енергије, на пример из земног гаса;
- ❖ 6,7 kWh енергије хлађења; уградњом апсорпционог расхладног постројења; уколико се уместо апсорпционог користи компресиони расхладни уређај, тада је за добијање 6,7 kWh енергије хлађења потребно 2 kWh електричне енергије, односно тиме се у производњи струје за ту намену штеди око 4 kWh примарне енергије;
- ❖ 3,2 kWh електричне енергије, произведене у гас мотору/генератору, чиме се штеди око 6,5 kWh примарне енергије;
- ❖ 3,2 kWh електричне енергије + 5,5 kWh топлотне енергије, произведене у гас-мотору/ генератору са измењивачем топлоте издувних гасова, чиме се штеди око 13 kWh примарне енергије;
- ❖ 3,2 kWh електричне енергије + 3,7 kWh енергије хлађења, произведене у гас мотору/генератору са измењивачем топлоте издувних гасова који је повезан са асорпционим расхладним постројењем, чиме се уштеди даљих 1,2 kWh електричне енергије, односно укупно се штеди око 9 kWh примарне енергије.

4. АНАЛИЗА КВАЛИТЕТА ОТПАДНИХ ВОДА НА ПРИМЕРУ МЛЕКАРЕ „MEGGLE“

У склопу погона млекаре „Meggle“ Србија д.о.о – Крагујевац изграђено је постројење за третман технолошких отпадних вода. Постројење је изведено према пројекту "Енергопројект-а". Пројекат је урађен током 1990-те године, а постројење изведено и пуштено у рад 1992. године. Употребна дозвола за рад постројења је добијена 1992. године. Постројење за пречишћавање отпадних вода (ППОВ) је пројектовано и изведено за капацитет од 300 m³/d и максималним часовни проток од 60 m³/h.

При капацитету прераде млека од 90.000 до 100.000 l/дан, троши се око 6 – 8 l воде /l млека. Количина технолошких отпадних вода која се третира на постојећем постројењу се не региструје, али се процењује да износи око 99% од укупне количине свеже воде која се користи у производном процесу.

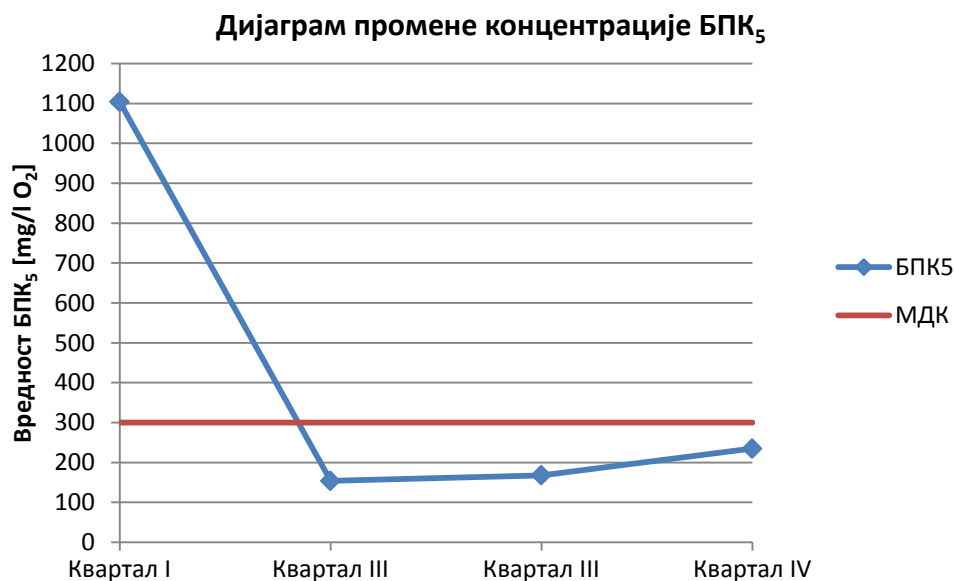
Табела 15. Релевантни параметри у стварању отпадне воде

	Капацитет прераде млека (l/дан)	Потрошња воде (l воде/l млека)	Потрошња свеже воде (m ³ /d)	Количина технолошке отпадне воде (m ³ /d)
Постојеће стање (2014 год.)	max. 100.000	6 - 8	max. 600 - 800	≈ 600 - 800

У наредном делу дати су резултати физичко-хемијског испитивања отпадне воде млекаре „Meggle“. Резултати су дати табеларно за сваки квартал у току 2016. године.

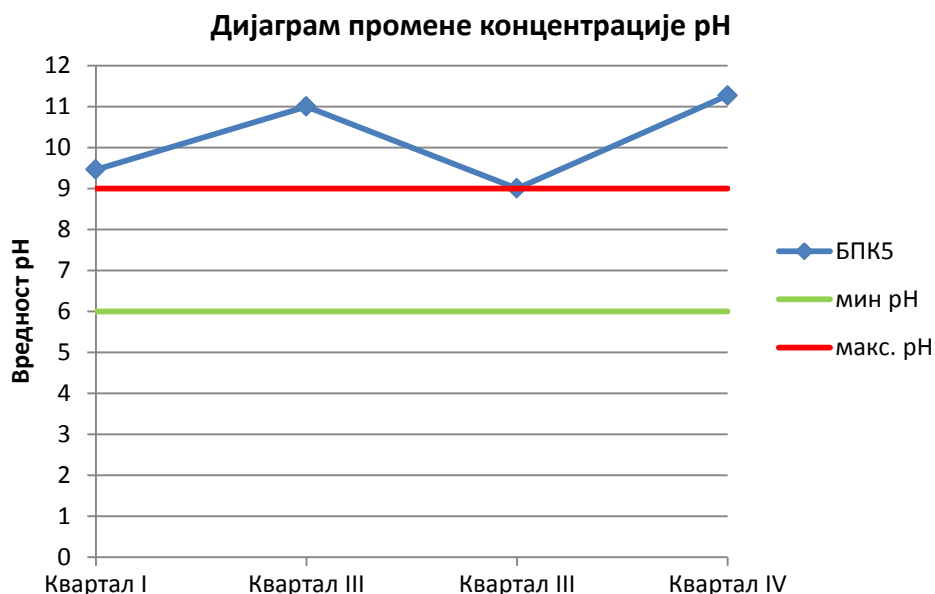
Параметри	Јединица	МДК	Резултати физичко-хемијских испитивања ОВ			
			I квартал 21.03.2016	II квартал 23.06.2016	III квартал 31.08.2016	IV квартал 15.11.2016
БПК ₅	mg/l O ₂	300	1.104	154	168	235
ХПК	mg/l O ₂	450	1.298	182	198	270
Ортофосфати	mg/l	1	4,72	25,92	2,78	13,46
Температура	°C	<35	21,1	17	19	22
pH		6-9	9,46	11	9	11,27
Масти и уља	mg/l	40	66	22	860	154

На дијаграму са *слике 23.* може се видети да је концентрација БПК₅ за први квартал 1. 104 mg/l O₂ далеко изнад максимално дозвољене концентрације која износи 300 mg/l O₂. У осталим мерењима која обухватају остатак 2016. године концентрација БПК₅ је била у дозвољеним границама.



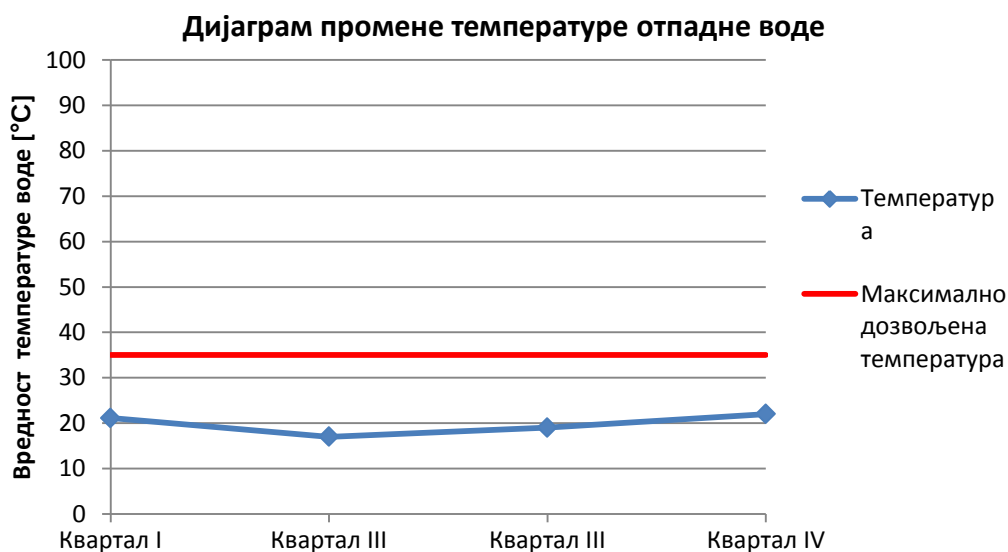
Слика 23. Дијаграм промене концентрације БПК₅

Са дијаграма на *слици 24.* може се видети да је концентрација рН изнад максимално дозвољене границе током целе године, само се у трећем кварталу концентрација рН налазила на самој граници дозвољене.



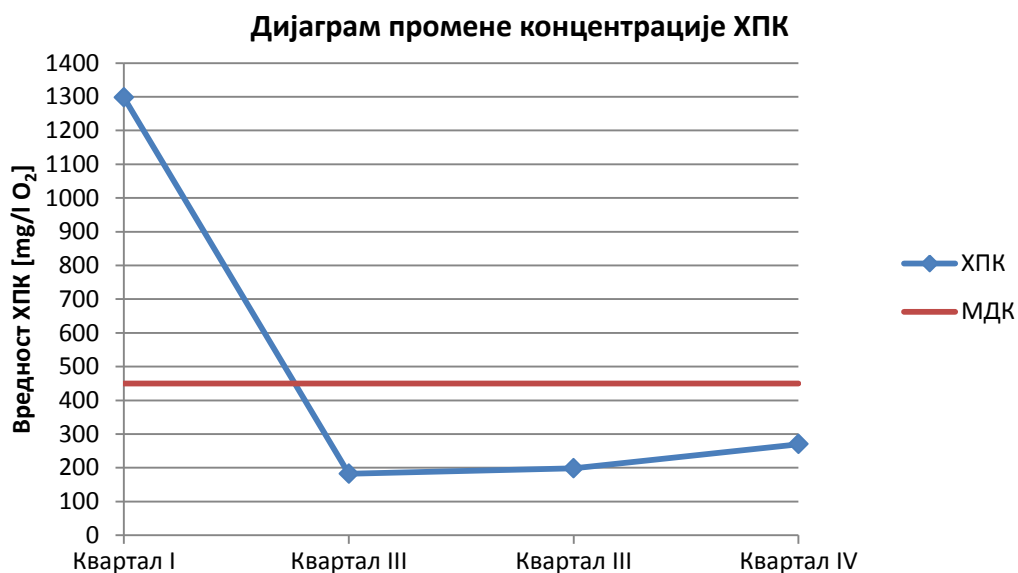
Слика 24. Дијаграм промене концентрације рН

Што се тиче температуре отпадне воде она се током свих мерења налазила у границама максимално дозвољене температуре.



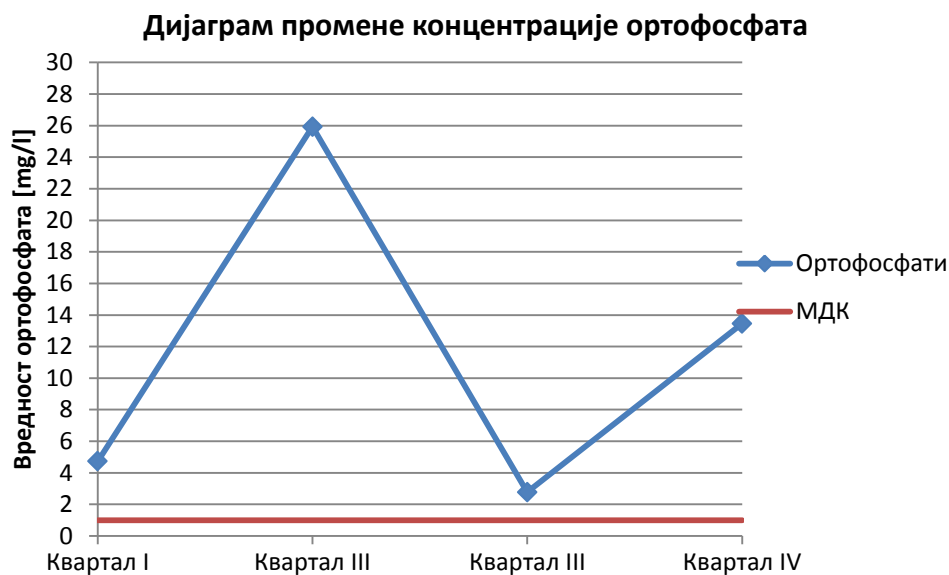
Слика 25. Дијаграм промене температуре отпадне воде

Концентрација ХПК у првом кварталу достиже три пута веће вредности од вредности максимално дозвољене концентрације, у осталим мерењима у току исте године концентрација ХПК је на дозвољеном нивоу (слика 26).



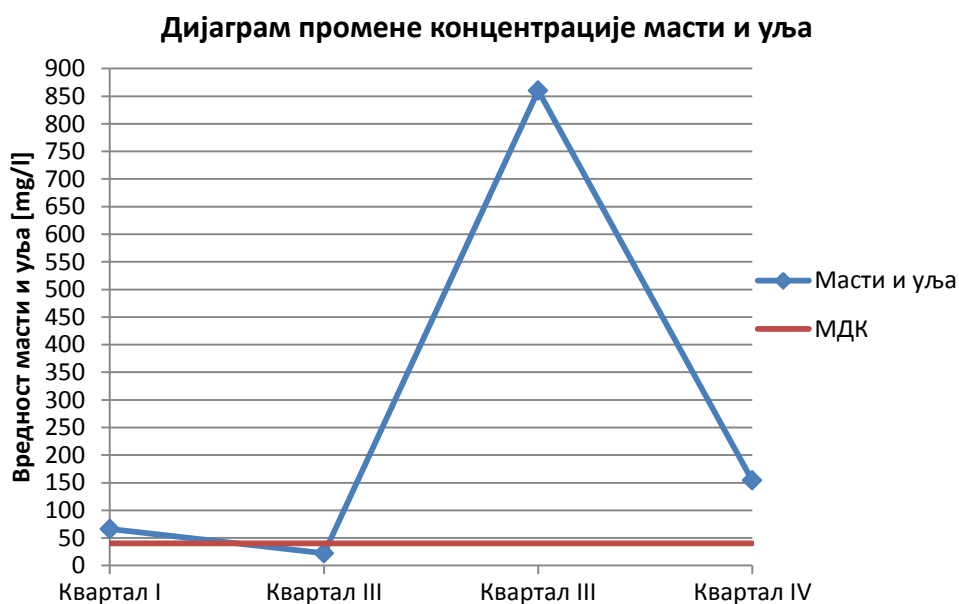
Слика 26. Дијаграм промене концентрације ХПК

Ортофосфати током целе године премашују дозвољене граничне вредности и то по више десетина пута што се може видети у другом кварталу, са дијаграма на слици 27, где је концентрација ортофосфата 26 пута већа од дозвољене.



Слика 27. Дијаграм промене концентрације ортофосфата

Концентрација масти и уља у прва два квартала налази се око дозвољене границе али за трећи квартал концентрација масти и уља је 860 mg/l по литру воде, а дозвољене вредности су 40 mg/l.



Слика 28. Дијаграм промене концентрације масти и уља

Може се закључити да је основна карактеристика отпадних вода које настају у технолошком процесу млекаре високо оптерећење укупним мастима и уљима, ортофосфатима и параметрима микробиолошког загађења. Такође и узорак измерене рН вредности су изнад горње дозвољене вредности, што указује на њен алкални карактер. Остали анализирани параметри чије вредности повремено прелазе дозвољене концентрације су органске материје (НРК и ВРК₅), суспендоване материје и седиментне материје. Може се закључити да је неопходно унапредити и модернизовати процес третмана отпадних вода.

5. ЗАКЉУЧАК

Квалитет живота на Земљи у будућности умногоме ће зависити од количине исправне воде. Као најосновнији извор живота вода се немилице троши и загађује. Да би се овај тренд зауставио, велики број земаља предузима опсежне мере и улаже велика средства како би се зауставило загађење воде и у природу вратила чиста незагађена вода.

Из овог рада се види да прехранбена индустрија има велики удео у укупној емисији отпадних вода у свету око 15% . Код нас тај проценат је знатно виши и износи 36% , али у ХПК оптерећењу прехранбена индустрија има чак 86% укупног удела из чега се може закључити да емисија отпадних вода из прехранбене индустрије представља великог загађивача на територији Републике Србије.

Када се индустрија млека и млечних производа упореди са другим гранама прехранбене индустрије, закључује се да ова грана индустрије спада у групу најмањих произвођача отпадних вода (са уделом од око 5%) [1], иако је прехранбена индустрија (у оквиру прерађивачке индустрије) процентуално највећи корисник воде, а самим тим и извор отпадних вода (у неким случајевима са уделом и преко 80%). Стога се може закључити да је адекватан третман отпадних вода у млекарској индустрији неопходан.

Из другог поглавља рада може се видети да отпадне воде из индустрије млека и млечних производа представљају водени раствор млека и производа од млека у коме се налазе растворене друге материје (детергенти, средства за дезинфекцију, лубриканти, хемијске материје додате током третмана вода, прања танкова итд.). Отпадне воде из индустрије млека и млечних производа садрже: високе концентрације органског материјала (протеине), угљене хидрате и масти, високе концентрације суспендованих честица, високи ХПК и БПК₅, велике варијације рН вредности, итд.

Правилно управљање отпадним водама обезбеђује корист која је много шира од онога што на овај начин добија животна средина. Корист обухвата додатну уштеду која настаје због смањења трошкова и обнове ресурса. Да би дошло до смањења отпадних вода потребно је поступати на домаћински начин, правилно користити опрему и планирати промене у циљу повећања ефикасности читавог предузећа.

Отпадном водом из индустрије млека и млечних производа (генерално, из прехранбене индустрије) треба управљати због:

- ❖ смањења количине отпада;
- ❖ опоравка ресурса и њиховог поновног коришћења;
- ❖ третирања и уклањања отпада;
- ❖ редукције енергије;
- ❖ могућности додатних прихода (додатне зараде).

Из другог поглавља такође се може видети да је најбоља, тренутно, могућност за третман отпадних вода у млекарској индустрији поступак анаеробне дигестије. Овим поступком се, поред адекватног третмана отпадних вода, добија и биогаз који се даље може користити као битан енергетски ресурс унутар саме млекарне. Неке млекарне у Србији већ дуже време користе овај третман, али нажалост много је већи број оних које не користе никакав или недовољан третман отпадних вода.

Такође, може се извести закључак да за млекарску индустрију са добрим системом управљања отпадним водама, обрада отпадних вода није велики проблем, али у супротном када се догоди нека незгода резултат лоше праксе и нежељеног публицитета у јавности може да буде веома скуп по сам углед предузећа.

Млекарне које немају финансијска средства за финансирање поменутих анаеробних система за третман отпадних вода могу да искористе подстицај државе. Србија је усвојила нови систем подршке за производњу електричне енергије пореклом из био-гаса током 2013. године.

У трећем поглављу рада описани су аеробни и анаеробни биолошки третмани отпадних вода. Овде се може видети да је поступак са активним муљем најзаступљенији поступак аеробног третмана отпадних вода, већином због своје добре редукције ХПК-а и добре оперативне флексибилности. Најраспрострањенији поступак анаеробног третмана отпадне воде јесте анаеробна дигестија. Код ових поступака главни уређај представља сам дигестор.

Из трећег поглавља може се закључити да су анаеробни поступци третмана далеко пожељнији у млекарској индустрији, првенствено због могућности производње додатне енергије уз помоћ биогаза, а и због својих могућности да подносе много већа органска оптерећења него што је случај код аеробних третмана. Такође, веома битна ставка јесте да се у анаеробним поступцима ствара много мање отпадног муља чије одлагање представља додатни трошак.

На крају може се закључити да је третман отпадних вода у млекарама неопходан како би се смањило загађење површинских вода, и да тренутно најбољу могућност представља поступак анаеробне дигестије уз добијање биогаза који се може искористити даље за стварање топлотне или електричне енергије унутар саме фабрике.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Миле Т. Клашња,: *Вода у прехрамбеној индустрији*, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет.
- [2] Ана Б. Бован, Маја Бараћ Стојановић, Божо Далмација, Христина Радовановић Јовин: *Коришћење и третман комуналних и индустријских отпадних вода у Републици Србији*, Покрајински Секретаријат за урбанизам, градитељство и заштиту животне средине АПВ, Мај 2015. година. Интернет: <http://www.ekourb.vojvodina.gov.rs>
- [3] Грујић Р., Јашић М.: *Одрживе технологије у прехрамбеној индустрији; Поглавље 7. „Отпадне воде у млекарској индустрији“*, 2012, стр. 185-195.
- [4] Claudia Muro, Francisco Riera, Maria del Carmen Diaz: *Membrane separation process in wastewater treatment of Food industry*, Food Industrial Processes - Methods and Equipment, 2012, pp. 254-258
- [5] Wojdalski, J., Drózd, B., Piechocki, J., Gaworski, M., Zander, Z., Marjanowski, J.: *Determinants of water consumption in the dairy industry*, Polish Journal of Chemical Technology, 15, 2, 6
- [6] Burak Demirel, Orhan Yenigun, Turgut T.: *Anaerobic treatment of dairy wastewaters*, Process Biochemistry (2005), стр. 24-48
- [7] Strydom JP, Britz TJ, Mostert JF.: *Two-phase anaerobic digestion of three different effluents using a hybrid bioreactor*. Water Salination, 1997; стр. 151–156
- [8] DWA (German Association for Water, Wastewater and Waste) Advisory Leaflet DWA-M 708 (draft): *Wastewater in milk processing*, January 2010.
- [9] Gugala, M., Zarzecka, K., Sikorska, A.: *Wastewater management in food processing enterprises – a case study of the ciechanów dairy cooperative*, Journal of Ecological Engineering Volume 16, Issue 1, Jan. 2015, pages 178–183.
- [10] <http://www.oecd.org> (приступљено 10.10.2017. год.)
- [11] <http://www.buildmagazin.com/index2.aspx?fld=tekstovi&ime=bm2011.html> (приступљено 25.09.2017. год.)
- [12] Уредба о граничним вредностима емисије загађујућих материја у воде и роковима за њихово достизање („Службени гласник РС”, број 67/2011 и 48/2012)
- [13] Alturkmani, A.: *Dairy Industry Effluents Treatment – Anaerobic Treatment of Whey in Stirred Batch Reaktor*, Ph thesis, Bucharest, 2007.

- [14] Bharati S. Shete^À, N. P. Shinkar: *Dairy Industry Wastewater Sources, Characteristics & its Effects on Environment*, International Journal of Current Engineering and Technology, 2013, pp. 1611-1615
- [15] Јелена Тодоровић: *Органске материје у води*; Грађевински факултет у Београду; Интернет: www.grf.bg.ac.rs/~vladana/files/Organske%20materije%20Jelena%20Todorovic.pdf
- [16] Миле Т. Клашња, Марина Б. Шћибан: *Основи процеса анаеробног пречишћавања отпадних вода прехрамбене индустрије и индустрије пића*, АПТЕФФ, 2000, стр. 3-22
- [17] Драган Повреновић, Милена Кнежевић,: *Основе технологије пречишћавања отпадне воде*, Технолшко-металуршки факултет, Универзитет у Београду, 2014.
- [18] Hendrikson, J.: *Use in the US Food System: A Summary of Existing Research and Analysis*, Madison, WI University of Wisconsin, 1996.
- [19] Деспотовић, М.: *Енергија биомасе – Монографија*, Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу, 2007.
- [20] http://www.termoprojekt.rs/strane/02_reference/07_blace/07ref-blace.html
(приступљено 3.10.2017. год.)
- [21] <http://www.aurea.rs/2017/02/07/eko-mlek-moderna-energetski-efikasna-mlekara/>
(приступљено 3.10.2017. год)
- [22] Момчило Ђорђевић.: *Отпадне воде млекате као чинилац загађења природне средине*, Нови Београд, 1979.
- [23] Hong-Ying, H., Goto, N., Fujie, K.: *Concepts and methodologies to minimize pollutant discharge for zero emission production*, Water Science and Technology 39 (1999)
- [24] <http://www.sepa.gov.rs/index.php?menu=20173&id=20006&akcija>ShowAll>
(приступљено 2.10.2017. год)
- [25] Deshannavar, U.B., Basavaraj, R.K., Nandini, M.N.: *High rate digestion of dairy industry effluent by upflow anaerobic fixed-bed reactor*, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2012, 4(6):2895-2899.
- [26] Ramesh, T., Nehru kumar, V., Srinivasan, G.: *Kinetic Evaluation of Fixed Film Fixed Bed Anaerobic Reactor by Using Dairy Waste Water*, International Journal of Pharmaceutical & Biological Archives 2012; 3(4):835-837.
- [27] Deshpande, D.P., Patil, P.J., Anekar, S.V.: *Biomethanation of Dairy Waste*, Research Journal of Chemical Sciences, ISSN 2231-606X Vol. 2(4), 35-39, April(2012).

- [28] Вања Шуштершич,:*Технологије и постројења у припреми воде за пиће и третману отпадних вода*; Факултет инжењерских наука у Крагујевцу, 2014.
- [29] Барас, Ј., Брковић-Поповић, И., Кнежић, Л., Поповић, М., Благојевић, Н.: *Обрада отпадних вода, II део, Биолошка обрада*. Београд: Савез хемичара и технолога Србије, 1979.
- [30] <http://www.biogas.rs/nastanak.html> (приступљено 2.10.2017. год)
- [31] Ђурић, В.: *Парни котлови – Посебна поглавља*, Универзитет у Београду, 1973. год.
- [32] Kaltschmitt, M., Hartmann, H.: *Energie aus Biomasse – Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 2001.
- [33] Environment Protection Authority (EPA): *Environmental guide- lines for the dairy processing industry*. Melbourne, Australia; 1997.
- [34] Somehsaraei, H.N., Majoumerd, M.M., Breuhaus, P., Assadi, M.: *Performance analysis of a biogas-fueled micro gas turbine using a validated thermodynamic model*, 2014, Appl. Therm. Eng. 66,181-190.
- [35] EPA, *Combined Heat and Power Partnership Biomass CHP Catalogue of Technologies*,2007.
- [36] Trendewicz, A., Braun, R.J.: *Techno-economic analysis of solid oxide fuel cell based combined heat and power systems for biogas utilization at waste water treatment facilities*, 2013, J. Power Sources 233, 380-390.
- [37] <http://www.meggle.rs/> (приступљено 24.10.2017. год)