



Miljø- og
Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

Udvikling af teknologi til nedbrygning i mikrobryggerier

MUDP-Rapport

August 2018

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion: William Frank

ISBN: 978-87-93710-56-6

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

1.	Forord	5
1.1	Traditionel brygning	5
1.2	High Gravity Brewing – Nedbrygning	5
1.3	Best Available Techniques (BAT) Reference Document in the Food, Drink and Milk Industries – Draft BREF	5
1.4	Udvikling af Platoanlæg til mindre bryggerier	5
2.	Sammenfatning og konklusioner	6
2.1	Litteraturundersøgelse og test arbejde	6
2.2	Demonstrationsanlæg	6
2.3	Færdigt anlæg	7
2.4	Konklusion	8
3.	Litteraturundersøgelse	9
3.1	Valg af afltningsteknologier	9
3.1.1	Teoretisk gennemgang	9
3.1.2	Elektrokemisk iltfjernelse	9
3.1.3	Kemisk iltfjernelse – sulfitreduktion	9
3.1.4	Kogning	9
3.1.5	Stripning	10
4.	Eksperimentelle undersøgelser	11
4.1	Sulfitreduktion	11
4.1.1	Risikovurdering af sulfit	11
4.1.2	Styringsvejledning for sulfit	11
4.2	Stripning med kulsyre	12
4.2.1	Fortrolighed	12
4.2.2	Proof of concept	12
4.2.3	Pilot skala målinger	12
4.3	Vurdering af de eksperimentelle undersøgelser	13
5.	Demonstrations/testanlæg og prototype	14
5.1	Konstruktion af fuldskala testenhed	14
5.2	Afprøvning og tilretning	14
5.3	Industriel afprøvning med demonstrationsanlæg	14
5.4	Prototype for Platoanlægget	15
6.	Info omkring nedbrygning	16
6.1	Brochure og informationsmateriale	16
6.2	Foredrag og Artikler	16
7.	Miljømæssige effekter	17
7.1	Baggrund	17
7.2	Nedbrygning og Miljø	17
7.3	Nedbrygning og økonomi	17
7.4	Nedbrygning og kvalitet	18

7.5	Nedbrygnings potentiale	18
7.5.1	Energimæssig vurdering af nedbrygningspotentialet	18
7.5.2	Vurdering af reduktion af emission af CO2	19
	Bilag 1.Afiltningsteknologier og deres nedskaleringspotentiale	20
	Bilag 2.Afiltning ved brug af sulfit	21
	Bilag 3.Indledende HACCP-analyse	22
	Bilag 4.Styringsvejledning for afiltning af vand med sulfit	23
	Bilag 5.Brochure Platoanlæg	24
	Bilag 6.Afiltet vand i bryggeriindustrien	25
	Bilag 7.Tilsætning af farveøl og salte mm.	26
	Bilag 8.HGB - Overheads fra Beverage DAY KU Juni 2018	27
	Bilag 9.Scandinavian Brewers Review 75 2018	28

1. Forord

1.1 Traditionel brygning

Brygning af øl foregår stort set på samme måde i alle bryggerier. Processerne indledes med, at malt knuses i en mølle. Den knuste malt føres til et mæskekar, hvor der befinder sig vand, her gennemløber mæsken et tid/temperaturprogram, hvorved maltens enzymer omdanner dens stivelse til sukkerarter, primært maltose. Efter fjernelse af skaldele mm. i et sikar overføres den maltoseholdige blanding (urt) til et kogekar, hvorefter urten koges i en god time. Under kogningen tilsættes humle, der danner bittert smagende alfa- og betasyrer, der langsomt frigives.

Efter nedsvaling tilsættes gær, og øllet gærer og lagres nu i cylindrokoniske tanke. Efter udtag af gær og bærm (udfældninger) filtreres eller centrifugeres øllet normalt og føres til tryktank inden det tappes.

1.2 High Gravity Brewing – Nedbrygning

High Gravity Brewing – HGB – blev udviklet i USA i slutningen af 1960'erne. Metoden består i, at brygning, gæring og lagring af øl gennemføres med stærkere øl end det, der skal tappes og sælges. Typisk brygges øllet 20 – 40 % stærkere. Umiddelbart før filtrering og tapning justeres øllets styrke til normal styrke. Der justeres med afiltet vand, der efter behov desuden er rensat og tilført salte. Afiltning til et meget lavt iltniveau er nødvendig, da øllet ellers ældes (oxideres) meget hurtigt.

Metoden sparer energi, kapacitet og arbejdskraft svarende til nedbrygningsprocenten. Fra USA spredte metoden sig først til Sydafrika og derefter til resten af verden. Stort set alle større bryggerier anvender i dag High Gravity Brewing/HGB/Nedbrygning. Nærværende rapport forfatter indførte metoden på Sandwalls Ångbryggeri i Borås i 1975.

1.3 Best Available Techniques (BAT) Reference Document in the Food, Drink and Milk Industries – Draft BREF

I 2011 udgav Nordisk Ministerråd en rapport om mulige BAT teknologier (BAT - Bedste Tilgængelige Teknologi) i store og små bryggerier i Norden. Rapporten konkluderede at nedbrygning ikke var anvendt i noget bryggeri med en produktion under 180.000 hl per år. Grunden var primært, at metoden ikke var økonomisk tilgængelig.

I ovennævnte Draft BREF januar 2017 er der krav på vej om anvendelse af HGB/Nedbrygning i store bryggerier. Vedtages forslaget uændret, vil der komme et vilkår i miljøgodkendelserne om at anvende HGB/Nedbrygning med mindre samme energibesparelser opnås med andre teknikker.

1.4 Udvikling af Platoanlæg til mindre bryggerier

I 2015 blev der under MUDP programmet igangsat et arbejde med udvikling af et kompakt, mobilt og "uproblematisk" anlæg til fremstilling af vand til nedbrygning. Nærværende rapport beskriver arbejdet og resultaterne. Anlægget benævnes Platoanlæg efter Plato skalaen, hvormed urtens indhold af maltose bestemmes. Fritz Plato, der var direktør for det tyske måler- og vejer-væsen, udviklede skalaen i 1900.

Anlægget var planlagt som et 2-trins anlæg, hvor afiltning af vand med sulfid indgik som 1. trin. I nærværende rapportering indgår derfor undersøgelser over afiltning med sulfid, selv om dette 1. trin blev fravalgt.

2. Sammenfatning og konklusioner

2.1 Litteraturundersøgelse og test arbejde

Litteraturundersøgelserne viste, at både stripping af opløst ilt i ledningsvand med kvælstof og kulsyre samt afiltning af vand ved hjælp af sulfittilsætning er hurtige og effektive metoder.

Stripping af ilt med kulsyre blev valgt som den enkleste løsning, fordi det ved test i lille skala og efterfølgende simulering af genanvendelse af kulsyren var sandsynliggjort, at afiltning kunne gennemføres på en time. Desuden er det fordelagtigt, at alle bryggerier er fortrolige med at arbejde med kulsyre og har dette rådighed. Det er ligeledes fordelagtigt at anvende kulsyre som gas til stripping, fordi det afiltede vand under alle omstændigheder skal karboniseres svarende til specifikationen for det færdige øl.

2.2 Demonstrationsanlæg

Det blev valgt at afprøve funktionaliteter for stripping af ilt med kulsyre og recirkulering af kulsyre i et fuldskala anlæg, hvor reaktoren er en tank på 4 hl forsynet med mandeluge. Et sådant anlæg har kompakte dimensioner, det er flytbart, salte mm. kan tilføres gennem mandelugen, og det vil have en kapacitet, der passer til de fleste mikrobryggerier.

Der blev demonstreret en enkel konstruktion med genanvendelse af kulsyre, så kulsyreemissionen er knap 0,5 kg/ hl afiltet vand.

2.3 Færdigt anlæg

Det færdige anlæg er konstrueret efter tilbagemeldinger fra afprøvninger med demonstrationsanlægget på et "mindre" mikrobryggeri og et regionalt bryggeri. Det er mobilt, fylder en lang palle og er knap 3 meter i højde. Det er forsynet med indgående vandfilter og udgående UV behandling af vandet. Det afilter valgfrit til 3 niveauer, hvor de laveste er henholdsvis 0,05 og 0,02 ppm ilt. Disse indstillinger kan enkelt ændres efter aftale, også efter levering og ibrugtagning af anlægget.

Anlægget er fuldautomatisk.



Figur 1. Færdigt anlæg til afltning af vand

2.4 Konklusion

Der er konstrueret et anlæg til afltning af vand i forbindelse med nedbrygning/High Gravity Brewing, der opfylder mikrobryggeriernes og mindre regionale bryggeriers krav og behov. Anlægget har en emission på 0,44 kg kulsyre/hl vand, og det forbruger 0,62 kWh/hl vand.

I mikrobryggerier kan anlægget typisk spare 30 % af energiforbruget til mæske/koge processer og til køleprocesserne, hvilket svarer til 12 kWh/hl øl.

Globalt vurderes potentiale for denne besparelse årligt at andrage 2.400 millioner kWh og en sparet emission af CO₂ på minimum 480.000 tons.

3. Litteraturundersøgelse

3.1 Valg af afltningsteknologier

3.1.1 Teoretisk gennemgang

De udvalgte teknologier er beskrevet teoretisk, og de er vurderet med hensyn til potentiale for nedskalering. Det blev valgt at arbejde videre med stripping og kemisk iltfjernelse med sulfit. Vurderinger og konklusioner er anført nedenstående.

Notat om afltningsteknologier er vedlagt som bilag 1.

3.1.2 Elektrokemisk iltfjernelse

Som afltningsteknologi til brug i et nedbrygningsanlæg kan elektrokemisk fjernelse af ilt umiddelbart udelukkes, da drikkevands ledningsevne vurderes at være utilstrækkelig med en faktor 50.

3.1.3 Kemisk iltfjernelse – sulfitreduktion

Iltfjernelse via sulfit reduktion er normalt hurtig og effektiv, men vurderes umiddelbart som værende en uhensigtsmæssig teknologi til fødevarerformål, da denne reduktion kræver tilstedeværelse af en katalysator for at forløbe i et passende tempo. Desuden kræver metoden, at det efterfølgende dokumenteres, at der ikke er sulfit til stede i det afiltede vand. Da metoden som udgangspunkt er enkel og hurtig er den dog undersøgt nærmere i nærværende rapport.

3.1.4 Kogning

Kogning vurderes som en simpel og hurtig metode til fjernelse af ilt fra drikkevand ned til 1 ppm og yderligere ned til 0,3 ppm under vakuum. Vakuumbkogning kan anvendes som indledende teknologi inden stripping.

Nærværende projekt vedrører blandt andet reduktion af urtkogningens energiforbrug, hvorfor kogning af nedbrygningsvandet ikke er relevant. Vakuumbkogning blev fravalgt, fordi metoden vil være investeringstung, hvis afltning skal foregå med en rimelig hastighed.

3.1.5 Stripning

Stripning er en simpel metode til fjernelse af ilt i ledningsvand.

Stripning beror på, at den opløste ilt partialtryk konstant reduceres ved gennemblæsning af vandet med en gas, hvorved den i vandet opløste ilt overgår til gasfase.

Stripning med kulsyre giver anledning til sænkning af pH i det afiltede vand. Stripning med kvælstof giver anledning til øgning af pH i det afiltede vand.

Fordele og ulemper ved spraystripning, stripningskolonner, boblekolonner og membranstripning er gennemgået. Boblestripning kræver et højt gasflow, men i en batchproces vil denne teknologi være enklest, hvis gassen recirkuleres.

Stripning med kulsyre i en batchproces blev valgt som den mest oplagte teknologi, fordi den er rengøringsvenlig, og fordi indhold af kulsyre er fordelagtig i forbindelse med blanding med øl, der også indeholder kulsyre. En batchstørrelse på omkring 4 hl vil muliggøre produktion af mængder af nedbrygningsvand, der passer til mikrobryggerier, eventuelt i forbindelse med en kontinuert produktion til en buffertank.

4. Eksperimentelle undersøgelser

4.1 Sulfitreduktion

Fjernelse af ilt i vand med sulfit er en hurtig og effektiv metode, der normalt beror på tilsætning af sulfit i overskud og anvendelse af katalysator. Ved anvendelse i bryggerierne må sulfit ikke anvendes i overskud iht. levedsmiddellovgivningen, og der ønskes ikke katalysator i vandet. Med disse begrænsninger viste forsøgene, at ikke katalyseret tilsætning af sulfit er i stand til at sænke indholdet af sulfit i vand under detektionsgrænsen. Forsøgene viste også tilstedeværelse af ikke kontrollerede faktorer, der antages at være metalkatalysator på sporniveau i brugsvandet. Det blev vurderet, at metoden kan anvendes, hvis iltindholdet i brugsvandet kendes og sulfittilsætningen tilpasses denne. Efterfølgende skal man sikre kvalitetskravet ved iltmåling og støkiometrisk beregning for at dokumentere, at både sulfitrest og iltindhold er under det ønskede niveau.

Rapport over forsøgene "Afltning af vand med sulfittilsætning" er vedlagt som bilag 2.

4.1.1 Risikovurdering af sulfit

Risikoen for tilstedeværelse af sulfit i vand til nedbrygning skal håndteres dels pga. krav til vand som råvare/ingrediens og dels pga. sulfits allergene egenskaber.

Sulfit skal efter EU-forordning 1169/2011 deklareres som allergen i mængder over 10 ppm i produktet. Da gær danner sulfit under forgæringen, vil det være nødvendigt at dokumentere fravær af sulfit i nedbrygningsvandet før det anvendes til nedbrygning.

Der er gennemført en risikovurdering efter HACCP principperne i ISO 22000 med flowdiagram, risikovurdering og et eksempel på en HACCP plan.

Risikovurdering med flowdiagram, HACCP- og GMP-plan er vedlagt i "Indledende HACCP-analyse", bilag 3.

4.1.2 Styringsvejledning for sulfit

Der er udarbejdet en styringsvejledning, hvor det vises, at det er muligt at monitere restmængder af sulfit som et OPRP, dvs. for hver batch dokumenteres fravær af sulfit.

Styringsvejledningen er en instruks til sikring af sulfittilsætningen. Styringsvejledningen indeholder proceduren ved beregning, afvejning, tilsætning og iblanding af sulfit. Dertil beskrives forudsætningerne for korrekt anvendelse af vejledningen, herunder findes tabel for tilsatte mængder sulfit ved givne start ilt-niveauer for at opretholde en ønsket iltbuffer på 0,5 ppm ilt i nedbrygningsvand.

Styringsvejledningen er vedlagt som bilag 4.

4.2 Stripning med kulsyre

4.2.1 Fortrolighed

Nedenstående anførte forsøg og målinger er dokumenteret og ligger i arkiv hos E Birk Consult, de er desuden tilgået Miljøstyrelsen. De ønskes ikke offentliggjort.

4.2.2 Proof of concept

Fjernelse af ilt i vand med kulsyre eller kvælstof er en enkel og effektiv proces, der især er afhængig af mængden af tilført gas, boblernes størrelse og højden af vandsøjlen over diffuseren.

Der blev i DHI's laboratorie gennemført forsøg med en 1,5 l batchreaktor, hvor forskellige diffusere blev testet ved anvendelse af frit kvælstof til stripning. Der blev testet med boblesten og en silikoneslange formet som ring og med 140 huller boret med 1 mm bor.

De forskellige diffusere blev testet ved forskellige flow for at anskueliggøre effekten af flow samt for at kunne vurdere en standard diffuser imod en simpel egenkonstrueret og rengøringsvenlig diffuser. Sidstnævnte ønskes anvendt såfremt det ikke går problematisk meget ud over effektiviteten.

De indledende forsøg viste, at alle kombinationer var i stand til at afilte vand til 0,5 ppm i løbet af 10 minutter. Indflydelsen af flow blev undersøgt og en numerisk model blev opstillet. Ud fra denne model blev et kulsyreforbrug på 1-2 m³ vurderet nødvendigt til afiltning af 400 l vand. Simulering af recirkulation af kulsyren viste, at det er muligt at recirkulere 80 % eller mere. Højden af vandsøjlen blev vurderet at have afgørende betydning for stripningen, hvorfor det blev valgt at dimensionere et pilotanlæg med en reaktor på 1 m højde eller mere.

4.2.3 Pilot skala målinger

Pilotskala anlægget blev konstrueret som en rørsøjle i plexiglas med en diameter på 17 cm og en højde på 1,3 m. Højden på 1,3 m blev valgt, fordi denne højde matcher vandniveauet i en kommende reaktortank på godt 400 l, der kan stå på en ramme med "pallebredde". Gas ledes ind i bunden gennem diffusere, der skal afprøves, og ilt måles i toppen. – Det blev konstateret, at der var sammenlignelige værdier for ilt målt i bund og top, hvorfor målinger blev foretaget i toppen, som det mest konservative. Der blev anvendt standard rustfrie boblesten og rengøringsvenlige diffusere konstrueret til formålet.

Det blev konstateret, at

- Mindre huller i diffuseren giver bedre afiltning
- Afiltningstiden er omvendt proportional med det anvendte flow
- Det anvendte gasvolumen er kun lidt øget med øget flow

Der blev opstillet en numerisk model for aflitningen, og det blev eftervist, at denne stemte overens med målte data. Efterfølgende blev modellen anvendt til at estimere tid og gasforbrug ved stripping af ilt til 0,5 ppm ilt med kulsyre og med de til formålet konstruerede "boblepinde" i en 400 l reaktor - med og uden recirkulering.

Modellen viste, at aflitningstiden kun var marginelt øget ved recirkulering, og at gasforbruget samtidig var minimeret med en faktor 8.

Forsøg og simuleringer giver følgende anbefalinger:

- "Boblepinde" er brugbare
- Diffuserens huller skal være så små som det er praktisk muligt
- Den anvendte gas bør recirkuleres
- Reaktorens højde skal kompensere øgning i vandstand pga. indbobling med 5-10 %.

Det vurderes, at kulsyrestripping er en brugbar teknologi til aflitning af vand til nedbrygning.



Figur 2 Pilot skala anlæg til stripping

4.3 Vurdering af de eksperimentelle undersøgelser

De udførte undersøgelser er igangsat med en forventning om, at der skal konstrueres et 2-trins demonstrationsanlæg til fjernelse af ilt fra vand, der skal anvendes til nedbrygning/HGB i mikrobryggerier.

Tilstedeværelse af ikke kontrollerede faktorer i brugsvand og det manuelle element i håndtering af aflitning af vand med sulfit, hvor vandet skal indgå som ingrediens i en fødevarer, gør denne metode betænkelig. Da aflitning af vand med kulsyre viser sig at være hurtig og ukompliceret vælges denne teknologi som den eneste aflitningsteknologi ved konstruktion af demonstrationsanlægget til aflitning af vand.

5. Demonstrations/testanlæg og prototype

5.1 Konstruktion af fuldskala testenhed

Der er konstrueret en fuldskala testenhed med en reaktor på 400 l forsynet med mandedækning, iltmåler og CIP kugle. Der er etableret 3 mulige placeringer af iltmåler og 5 mulige udtag af vand til recirkulering.

5.2 Afprøvning og tilretning

Der er gennemført et stort antal tests med diffusere. Ligeledes er der udført et meget stort antal tests med recirkulering af vand og kulsyre. Den udviklede konfiguration af pumper, diffusere, kulsyreregulering og styring af returpumpning af vand og kulsyre resulterede i et anlæg, der kan afilte 4 hl vand til 0,05 ppm ilt på under en time og med en kulsyreemission på 2 kg. Kulsyreemissionen på 2 kg pr. batch er et kompromis mellem den hastighed, hvormed afiltningen foregår og den anvendte mængde kulsyre. Med et kulsyreforbrug på 6 kg/batch kan afiltningstiden nedbringes til ½ time. Med en afiltningstid på 2 timer kan kulsyreemissionen nedbringes til knap 1,5 kg/batch.

Afprøvningerne viste, at der for de forskellige ilt-niveauer er en maksimal fordelagtig tilførsel af kulsyre, hvor yderligere tilførsel ikke resulterer i væsentlig hurtigere afiltning. Anlægget er styret, så graden af genanvendelse af kulsyren øges med faldende ilt-niveauer, og så det samlede gasflow reduceres med faldende ilt-niveauer.

5.3 Industriel afprøvning med demonstrationsanlæg

Anlægget er afprøvet på et "lille" mikrobryggeri og på et regionalt bryggeri for at teste funktionaliteter. I det lille bryggeri blev det afprøvet på en 10 hl tank og i det regionale bryggeri på en 200 hl tank. Begges steder blev der nedbrygget med 10 %. Der blev fulgt 2 ens 200 hl tanke med samme øl, den ene uden nedbrygning og den anden med nedbrygning. Det var svært at smage eller på anden måde registrere forskel, men tendensen pegede mod, at den nedbryggede øl smagte bedste.

Tilbagemeldingerne fra de to bryggerier var som det kunne forventes noget forskellige. Fra det regionale bryggeri drejede det sig mest om kapacitet, miljøforhold/kulsyreforbrug, kontinuert drift, trykforhold ved udpumpning og anlæggets vedligehold. Fra det lille mikrobryggeri kom der tilbagemeldinger om CIP af anlægget, UV behandling, mulighed for udpumpning af mindre mængder og generel håndtering.

5.4 Prototype for Platoanlægget

Med baggrund i erfaringerne fra de to bryggerier blev der konstrueret en prototype. Anlægget har følgende faciliteter:

Tank på 450 liter med mandeluge

Indgående 100 my vandfilter

Udgående UV bestråling

Styring der muliggør valgfri udpumpning af 50 l, 200 l og 400 l

Styring af afilteringen efter iltniveauet i vandet

Afilterning til tre valgfrie iltniveauer, 1 ppm, 0,05 ppm og 0,02 ppm ilt

Afilterning til 0,05 ppm ilt på 45 minutter

Fuldautomatisk drift fra vandindtag til færdig afilterning

Fuldautomatisk CIP

Valgfri lokal eller ekstern CIP

Robust iltmåler, der måler præcist ned til 0,01 ppm

Prototypen er afprøvet uden bemærkninger

Prototypen er vist i fig. 1

6. Info omkring nedbrygning

6.1 Brochure og informationsmateriale

Til brug for markedsføring og salgsarbejde er der udarbejdet en brochure over Platoanlægget, ligesom der er udarbejdet vejledning om iltforhold i bryggerier og tilsætning af salte og farveøl i forbindelse med anvendelse af anlægget.

Brochure er vedlagt som bilag 5.

Vejledning om iltforhold er vedlagt som bilag 6.

Vejledning om tilsætning af salte og farveøl er vedlagt som bilag 7.

6.2 Foredrag og Artikler

Nærværende rapportens forfatter har holdt indlæg om nedbrygning på Miljøstyrelsens infomøde i Aarhus, på Bryggeriforeningens Årsmøde 2018 i Valby og på Københavns Universitets Beverage Day.

Der er bragt artikler i diverse fagblade herunder Scandinavian Brewers Review Vol. 75 No.2 2018.

Overheads fra Beverage Day på KU den 1. juni 2018 er vedlagt som bilag 8.

Artiklen i SBR er vedlagt som bilag 9.

7. Miljømæssige effekter

7.1 Baggrund

I Nordisk Ministerråds rapport fra 2011 "Input to TWG on BAT Candidates for Breweries" udarbejdet af Den Skandinaviske Bryggerhøjskole og COWI anføres det, at det er muligt at opnå en nedbrygningsgrad på 40 % for de fleste øl i de fleste bryggerier. I praksis anvendes mest en nedbrygningsgrad på 30 % eller mindre. Det anføres også, at ingen bryggerier med en produktion under 180.000 hl om året anvender nedbrygning. Dette er så vidt vides stadigvæk tilfældet, og det har ikke været muligt at finde litteratur om etablering af nedbrygning på "mindre" bryggerier.

I 2017 er der etableret omkring 1000 nye bryggerier i Europa og tendensen er den samme overalt.

Da mikrobryg bølgen startede var der fokus på nyheder, stærke øl og ekstreme øl. Efterhånden som markedet er vokset har denne fokus ændret sig, så den i højere grad betoner økologi og bæredygtighed.

7.2 Nedbrygning og Miljø

Den største direkte miljømæssige konsekvens ved anvendelse af nedbrygning er, at den mængde nedbrygningsvand, der anvendes, ikke skal opvarmes til kogning og koges i en god time. Hertil kommer den miljømæssige effekt af, at tankparken er tilsvarende bedre udnyttet og at energiforbruget til køl er reduceret. Råvarerne udnyttes lidt bedre og udledning af organisk materiale mindskes. Udledning af rengøringskemikalier fra rengøring af tankparken mindskes svarende til nedbrygningsprocenten.

Det udviklede anlæg til fremstilling af afiltet vand til nedbrygning har en emission på 2 kg kulsyre for hver batch på 4,5 hl, og der forbruges samtidig 2,8 kWh til drift af pumper mm. Emissionen af kulsyre er konsekvens af et kompromis mellem den hastighed, hvormed afltningen foregår, indtag af kulsyre og genanvendelse af kulsyre.

Strømforbruget til drift af pumper i Platoanlægget bidrager væsentligt til den samlede emissionen af kulsyre/CO₂. Da pumpen til genanvendelsen af kulsyre har langt det største elforbrug begrænser dette mulighederne for genanvendelse af kulsyren.

De ovennævnte 2,8 kWh giver anledning til emission af CO₂ fra produktionen af elektricitet. Med en emission på 200 gram CO/kWh emitteres 0,56 kg CO₂ for hver batch. Samlet emitteres 2,6 kg CO₂/kulsyre per batch eller 0,6 kg/hl nedbrygningsvand

7.3 Nedbrygning og økonomi

I de fleste tilfælde vil etablering af nedbrygning have en tilbagebetalingstid på under et år. Det skyldes de store besparelser i energiomkostninger på brygsiden og til kølemaskiner svarende til nedbrygningsprocenten eller mere samt tilsvarende besparelser i arbejdskraft. Hertil kommer mindre besparelser på råvarer og rengøringskemikalier.

Tankparkens kapacitet udvides med nedbrygningsprocenten ved etablering af nedbrygning. Dette har historisk været en dominerende drivkraft, hvor nedbrygning er etableret i forbindelse med manglende kapacitet.

Nedbrygning er interessant for bryggerier med en produktion, der overstiger 3.000 hl øl/år. Hvor der er lidt plads, eller hvor tankkapaciteten er utilstrækkelig, vil nedbrygning også være interessant for mindre bryggerier.

7.4 Nedbrygning og kvalitet

Der er en tendens til at nedbrygget øl smager lidt mere fyldigt, og at det er renere i smagen. Det har desuden forbedret fysisk stabilitet og forbedret flavour stabilitet. Ved stærk nedbrygning, over 30 %, kan skumstabiliteten mindskes, men dette kan der korrigeres for i mæskeprocesserne og i recepten. Mikrobryggerierne øltyper er meget lidt forbundet med denne effekt, der er tydeligst for pilsner- og lagerøl.

7.5 Nedbrygnings potentiale

Der er godt 600 bryggerier i Norden, omkring 8.000 bryggerier i Europa og med et groft skøn omkring 60.000 bryggerier i hele verdenen. Med et fortsat groft skøn kan det vurderes, at 20.000 bryggerier med en gennemsnitlig produktion på 10.000 hl er potentielle brugere af nedbrygning. Forudsat 30 % nedbrygning giver dette et samlet globalt potentiale på 6 millioner kubikmeter vand, der hvert år ikke skal opvarmes til kogning og koges i en god time.

7.5.1 Energimæssig vurdering af nedbrygningspotentialet

Den primære energimæssige vurdering af nedbrygningspotentialet er foretaget i henhold til artikel ved Dr. Ludwig Scheller et al i MBAA TQ Vol. 45, 2008. Dr. Scheller er ansat i Huppmann GmbH, der er førende producent af bryggestyr. Artiklen sammenligner energiforbrug ved brygning, med atmosfærisk kogning, lavtryk kogning og atmosfærisk kogning med intern koger. Det anses, at det mest simple udstyr anvendes af de mindre bryggerier.

Der angives nedenstående termiske energiforbrug til brygning med atmosfærisk kogning:

Mæskning	2,21 kWh/hl
Opvarmning	3,38 kWh/hl
Urtkogning	5,03 kWh/hl
CIP	0,28 kWh/hl
Varmt vand	0,28 kWh/hl
Total	11,18 kWh/hl

Kedelhus 13,84 kWh/hl

Omregningsfaktor: 1 kWh = 3,6 MJ

Ovenstående vedrører urt, og det svarer til et energiforbrug på 15 kWh/hl øl.

Der anvendes desuden elektrisk energi til pumper mm. i bryghuset, dette forbrug på omkring 0,84 kWh/hl modsvares af et elforbrug til fremstilling af nedbrygningsvandet på omkring 0,62 kWh/hl.

Ved registreringer i et lille mikrobryggeri er iagttaget energiforbrug ved brygning på 20 kWh/hl.

Til køl af tankparken er iagttaget et energiforbrug på 30 kWh/hl.

Energiforbruget til køl af tankparken kan forekomme stort, men det stemmer overens med oplysninger i kursusmateriale fra Den Skandinaviske Bryggerhøjskole, hvor der angives et elforbrug i mikrobryggerier på 24-72 kWh/hl.

Ved afprøvninger af demonstrationsanlægget i et lille mikrobryggeri og i et regionalt bryggeri er der begge steder nedbrygget direkte i cylindrokønske tanke. Energiforbruget til køl af en isoleret tank vil kun være lidt forøget, såfremt tanken er helt fuld i stedet for 70 % fuld, som det

oftest er tilfældet efter afsluttet gæring/lagring og udtag af gær og trub. Såfremt nedbrygning foretages med 30 %, og vandtilførslen foregår direkte i de cylindrokøniske tanke, vil nedbrygning således stort set give energibesparelser ved køl svarende til nedbrygningsprocenten. Ovenstående betragtninger har som usikkerhed, at det tilgængelige tomme volumen kan være mindre end 30 %.

Mikrobryggerier og mindre regionale bryggerier vurderes i henhold til ovenstående at have følgende energiforbrug til brygning og køl af tanke:

Brygning: 15-20 kWh/hl færdigt øl

Tankkøl: 20-30 kWh/hl færdigt øl

Det anslås, at "mindre" bryggerier med en produktion mellem 3.000 og 180.000 hl øl/år og en gennemsnitlig produktion på 10.000 hl øl/år har et gennemsnitligt samlet termisk og elektrisk energiforbrug på 40 kWh/hl.

Hvis det nyudviklede anlæg mindsker energiforbruget til mæskning, urtkogning, gæring, lagring og køling af tanke med 30 %, kommer energiforbruget ned på ca. 28 kWh/hl. Hvilke indirekte miljøgevinster, energibesparelsen giver, afhænger af hvilken energikilde bryggeriet anvender.

Det i ovenstående kap. 7.5 anførte potentiale på 6 millioner kubikmeter eller 60 millioner hl sparet brygvand svarer til et sparet energiforbrug på 2.400 millioner kWh.

7.5.2 Vurdering af reduktion af emission af CO₂

I ovennævnte artikel fra Huppmann er emission af CO₂ sat til 0,2 kg/kWh, hvilket forekommer lavt. Med et samlet termisk og elektrisk energiforbrug på 40 kWh/hl i mikrobryggerier, der kan anvende nedbrygning, svarer de potentielle 60 mio. hektoliter nedbrygningsvand således til 480 millioner kg CO₂ regnet efter europæiske/tyske forhold. - (0,2x60x40=480)

Det globale årlige potentiale ved nedbrygning i mindre bryggerier vurderes som minimum at være en sparet emission på 480 millioner kg eller 480.000 tons CO₂. Sandsynligvis er det globale potentiale det dobbelte.

Bilag 1. Afiltningsteknologier og deres nedskaleringspotenti ale

Nedbrygning af øl

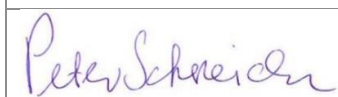
Afiltning af vand til nedbrygning



Denne rapport er udarbejdet under DHI's ledelsessystem, som er certificeret af Bureau Veritas for overensstemmelse med ISO 9001 for kvalitetsledelse



Godkendt af

A handwritten signature in blue ink that reads 'Peter Schneider'. The signature is written in a cursive style and is contained within a rectangular box.

Nedbrygning af øl

Afiltning af vand til nedbrygning

Udarbejdet for

E Birk Consult

Repræsenteret ved

William Frank, Projektleder



Udførende	Rune Røjgaard Andreasen
Projektleder	Morten Møller Klausen
Kvalitetsansvarlig	Morten Møller Klausen

Projektnummer	11819043
Godkendelsesdato	2016.04.06
Revision	Final
Klassifikation	Fortrolig



INDHOLDSFORTEGNELSE

1	L1: Notat omkring afiltningsteknologier og deres nedskaleringspotentiale	2
1.1	Stripning	2
1.1.1	Stripningskolonner	4
1.1.2	Spraystripning	4
1.1.3	Boblekolonner og gennembobling	4
1.1.4	Membranstrippere	6
1.2	Kogning	7
1.3	Kemisk iltfjernelse, sulfit reduktion	7
1.4	Elektrokemiskiltfjernelse	8
1.5	Vurdering.....	9
1.5.1	Elektrokemisk iltfjernelse	9
1.5.2	Kemisk Iltfjernelse, sulfit reduktion.....	9
1.5.3	Kogning	9
1.5.4	Stripning	9
2	Referencer	11

1 L1: Notat omkring afiltningsteknologier og deres nedskaleringspotentiale

Nedenstående notat er en kort gennemgang af tilgængelige metoder til afiltning af vand. Notatet har hovedfokus på de mange tilgængelige stripningsmetoder der kan anvendes til afiltning af vand, men kommer også kort ind på kemisk iltfjernelse, elektrokemisk iltfjernelse og kogning. Denne gennemgang efterfølges af en kort vurdering af de tungtvejende fordele og ulemper der forventes ved de forskellige metoder ved brug i forbindelse med nedbrygning.

1.1 Stripning

Ved stripning af gasser fra vand benyttes ligevægtsforholdet imellem en given gas's partialtryk (P) og dens ligevægts opløsning i vandfasen (c_{a-eq}). Ligevægtsforholdet imellem gas og vandfase for gasser beskrives typisk via Henry's lov /1/.

$$H \cdot P = c_{aq-eq} \quad (1.1)$$

Hvor P er gassens partialtryk (Pa), H er gassens Henry's konstant ($\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$) og c_{a-eq} er den vandige koncentration af gassen ved ligevægt (mol m^{-3}). Ilt er forholdsvis lavt opløseligt med en Henry's konstant på omkring $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$, ved 25 °C /1/. Da partialtrykket for ilt i luften er ca. 0,21 atm svarer dette til en ligevægtskoncentration på omkring 9 ppm ved standard betingelser (1 atm, 25 °C).

Henry's konstant er en temperaturafhængig parameter hvis temperaturafhængighed kan beskrives via Van't Hoff ligningen /1/:

$$H(T) = H^\ominus \cdot \exp\left(\frac{-\Delta_{sol}H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\ominus}\right)\right) \quad (1.2)$$

Hvor H(T) er den temperatur korrigerede Henry's konstant ($\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$), H^\ominus ($\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$) er Henry's konstanten målt ved reference temperaturen T^\ominus (K), T er temperaturen i Kelvin for den korrigerede Henry's konstant, R er gaskonstanten ($\text{m}^3 \text{Pa mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) og $\Delta_{sol}H$ er enthalpi ændringen ved opløsning af gassen i vand. For ilt ligger $-\Delta_{sol}H \cdot R^{-1}$ på ca. 1500 K /1/, hvilket betyder at ligevægtskoncentrationen af ilt for 10°C vand i ligevægt med atmosfærisk luft er ca. 12 ppm imens 100 °C varmt vand vil have en ligevægtskoncentration med atmosfærisk O₂ på omkring 3 ppm.

Af Henry's lov (ligning (1.1)) ses at gassens ligevægtskoncentration kan reduceres ved at reducere partialtrykket (P) af gassen i gasfasen.

Potentialet for stripning af en given gas er givet ud fra luft/vand forholdet samt gassens Henry's konstant /2/. Hvis gassen har en lav Henry's konstant kan det ud fra ligning (1.1) ses at partialtrykket ved ligevægt vil være stort og vice versa. Der skal derfor bruges mere luft til at afstripe gasser der har en høj Henry's konstant og vice versa.

Ved sænkelse af partialtrykket til under partialtrykket ved ligevægt (ligning (1.1)) vil vandfasen være overmættet hvorfor der vil ske en nettotransport af gas fra vandfasen og over i gasfasen. Denne transport vil forløbe indtil ligevægt igen er opnået. Transporten gennem vand/luft grænselaget kan beskrives som en flux hvor:

$$J = \Delta c_{aq} \cdot K \quad (1.3)$$

Hvor J er stoffluxen ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), K er den overordnede masseoverførelseskoefficient (m s^{-1}) og ΔC_a (mol m^{-3}) er koncentrationsforskellen imellem den aktuelle vandige koncentration (c_a) og den til luften tilhørende ligevægtskoncentration (C_{aq-eq}).

I praksis er det dog sjældent den rene flux der er interessant, bl.a. fordi at det sande effektive grænsefladeareal sjældent er kendt. Ovenstående ligning omregnes derfor ofte til en volumetrisk overførelsesrate (R , $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$), ved at gange igennem med det specifikke grænsefladeareal (α , $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$) på begge sider.

$$R = \Delta c_{aq} \cdot K_L \alpha \quad (1.4)$$

Hvor $K_L \alpha$ er den volumetriske totale masseoverførelseskoefficient (s^{-1}) = $K_L \cdot \alpha$.

Ifølge to-films teorien består den totale masseoverførelse ($K_L \alpha$) af en gasside ($k_g \alpha$) og en væskeside koefficient ($k_L \alpha$) /3/. Forholdet imellem disse tre koefficienter bør betragtes som tre modstande hvor systemets samlede modstand (imod masseoverførelse) sættes lig summen af modstanden på hhv. væske og gas siden.

$$\frac{1}{K_L \alpha} = \frac{1}{k_L \alpha} + \frac{H \cdot R \cdot T}{k_g \alpha} \quad (1.5)$$

Af ligning (1.5) ses at væske/gas stofudvekslingen for letopløselige gasser vil være kraftigere påvirket af gassidemodstanden end lavtopløselige gasser /2, 4/. Hvis $(k_L \alpha)^{-1} \gg H \cdot R \cdot T \cdot (k_g \alpha)^{-1}$ siges masseoverførelsen at være begrænset af væskesidemodstanden og vice versa. Om stofudvekslingen af en given gas er begrænset af gassiden, væskesiden eller begge afhænger derfor af både $k_L \alpha$, $k_g \alpha$ og H .

Ilt er som tidligere nævnt forholdsvis svært opløseligt ($H \approx 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$) hvilket medfører at den samlede modstand på gassiden reduceres kraftigt i forhold til letopløselige stoffer så som ammoniak ($H \approx 6 \cdot 10^{-1}$). Masseoverførelsen af Ilt er derfor ofte begrænset på væskesiden.

$k_L \alpha$ og $k_g \alpha$ er systembeskrivende parametre og er således unikke for det enkelte system. Der findes på nuværende tidspunkt talrige korrelationer der beskriver hvorledes $k_L \alpha$ og $k_g \alpha$ afhænger af strippingssystemets karakteristika samt den aktuelle gas's diffusionskoefficienter /5-8/. Fælles for disse er at både $k_L \alpha$ og $k_g \alpha$ er positivt korreleret til det stofudvekslende grænsefladeareal (α), de aktuelle gas's diffusionskoefficienter samt væske og/eller gas hastigheden /8/.

Sand ligevægt imellem gas og vand burde i teorien aldrig blive opnået (ligning (1.4)). Hvor tæt faserne kommer på ligevægt afgøres foruden masseoverførelseskoefficienten også af fasernes kontakttid ofte kaldet opholdtid, hvilket kan regnes ud fra, reaktorens volumen, fasernes volumenfraktion og fasernes flow:

$$Opholdstid_{gas} = \frac{V_r \cdot \epsilon_g}{Q_g} \quad (1.6)$$

$$Opholdstid_{væske} = \frac{V_r \cdot \epsilon_v}{Q_v} \quad (1.7)$$

Hvor V_r er reaktor volumen ($\text{m}^3_{reaktor}$), ϵ_g og ϵ_v er den volumetriske gas og væske fraktion (ϵ_g ($\text{m}^3_{gas} \text{m}^{-3}_{reaktor}$)) imens Q_g og Q_v er hhv. gas og væske flowet i stripperen.

Ved stripping sænkes partialtrykket, som tidligere nævnt, for den uønskede gas således at væskefasen er overmættet i forhold til gasfasen. En nettotransport af stof fra væskefasen til

gasfasen vil herefter ske igennem væske/gas grænsefladen med en hastighed afhængig af det specifikke grænseflade areal (α), masseoverførelseskoefficient (K_L) samt overmætningsgraden (ΔC_{aq}).

Hvorledes partialtrykket sænkes, grænsefladearealet øges samt hvilke styrende parametre der er for masseoverførelseskoefficienten er typisk det der adskiller de forskellige stripningsystemer fra hinanden.

BEMÆRK: Ved stripping tilnærmes ligevægt med den valgte stripningsgas eller vakuum. Stripning med CO_2 som stripningsgas kan medføre en sænkelse af pH da vandigt opløst CO_2 er i ligevægt med vandets kulsyre. Ligeledes vil stripning med en ikke CO_2 -holdig gas kunne hæve vandets pH, da fjernelsen af CO_2 vil reducere vandets kulsyre indhold. En sådan pH forøgelse kan medføre kalkudfældninger.

1.1.1 Stripningskolonner

Kolonner til stripning består overordnet af en kolonne indeholdende fyldlegemer. Ved at risle vand ned over fyldlegemerne samtidig med at der blæses luft igennem kolonnen skabes der en kontaktflade imellem væsken og luften. Den dannede kontaktflade muliggør udveksling af stof imellem de to faser som beskrevet i ligning (1.3). Hvis væske og gasfasen strømmer i samme retning er der tale om en medstrømsstripping og hvis de strømmer modsat kaldes det modstrømsstripping. Af disse to er modstrømsstrippingen den mest effektive.

Effektiviteten af en modstrømskolonne afhænger af flere faktorer.

- 1) Luft/vand forhold. Potentialet for stripning af et givent stof er givet ud fra luft/vand forholdet og Henry's konstant /2/. Et øget luft/vand forhold vil bidrage til at holde koncentrationen i gasfasen lav og dermed den drivende kraft (ΔC_{aq}) høj.
- 2) Kolonnehøjden påvirker kolonnens effektivitet positivt da denne øger væskens opholdstid og dermed den tilgængelige tid til stofudveksling /9/.
- 3) Fyldlegemer. Fyldlegemernes vigtigste opgave er at skabe en god kontaktflade imellem væske og luft, således at der kan opnås en høj masseoverførelses koefficient /2/. Som alternativ til diverse fyldlegemer kan kolonnen fyldes med perforerede drypbakker der tilbageholder væsken delvist, imens større kanaler lader luften passere. Sådanne drypbakkekolonner kan være fordelagtige ved krav om lang opholdstid for væskefasen /10/.

1.1.2 Spraystripping

Spraystripping fungerer meget som kolonnestripping dog uden kolonne. Overfladen imellem gas og væske dannes ved at væsken sprøjtes op i luften hvorved der dannes dråber og derved en stor overflade /9/. Stofudvekslingen foregår således imellem dråberne og den omkringliggende luft så længe dråberne er i luften (herefter er deres samlede overfladeareal kraftigt reduceret). Effektiviteten ved spraystripping afhænger af dråbernes størrelse samt deres opholdstid i luften /9/.

1.1.3 Boblekolonner og gennembobling

Boblekolonner er væskefyldte kolonner der gennembobles med gas. Ligesom ved stripningskolonner kan væsken og gassen både bevæge sig mod og medstrøms.

Boblekolonner udemærker sig på flere områder /7/:

- 1) Lav vedligeholdelse (simpel opbygning, få bevægelige dele).

- 2) Mulighed for skabelse af god luft/væske kontaktflade.
- 3) Billige og med lave pladskrav

Modsat giver boblekolonner ofte anledning til forholdsvis store tryktab /7/.

Stripningsprocessen forløber i grænsefladen imellem gasbobler og væsken. Effektiviteten af en boblekolonne er derfor yderst afhængig af væske/boble masseoverførelseskoefficienten samt boblernes opholdstid/7/. Boblernes opholdstid kan som vist i ligning (1.6) regnes ud fra reaktor volumen, ε_g og Q_g . Der findes talrige korrelationer til beregning af ε_g /7/. To af de mere simple ligninger til estimering af ε_g er givet herunder (1.8 /11/ 1.9 /12/).

$$\varepsilon_g = \frac{1}{2 + (0.35 \cdot u_g^{-1})(\rho_L \cdot \sigma \cdot 72^{-1})^{1/3}} \quad (1.8)$$

$$\varepsilon_g = 0.505 \cdot u_g^{0.47} \cdot \left(\frac{0.072}{\sigma}\right)^{2/3} \left(\frac{0.001}{\mu_L}\right)^{0.05} \quad (1.9)$$

Hvor: ε_g er kolonnens gasfraktion ($m^3_{\text{gas}} m^{-3}_{\text{kolonne}}$), ρ_L er væskens densitet ($kg m^{-3}$), σ er overfladespændingen ($N m^{-1}$), μ_L er den dynamiske viskositet for væsken ($Pa s$) og u_g er Darcy hastigheden for gassen ($m s^{-1}$), defineret som Q_g pr. tværsnitsareal vinkelret på flowretningen.

Af ovenstående ligninger ses at ρ_L , μ_L og σ alle påvirker ε_g i negativ retning imens en øget gashastighed bidrager til at øge ε_g .

Der findes ligeledes talrige korrelationer til beregning af $K_L \alpha$ i boblekolonner/7/, flere af disse kan forsimples til nedenstående form, hvor b for ilt i drikkevand er fundet til hhv. 0.467 og 1.174 alt efter om beluftningen er via dyser eller perforerede plader imens n i begge tilfælde er opgivet til en værdi af 0.82 /7/.

$$K_L \alpha = b \cdot u_g^n \quad (1.10)$$

Da gashastigheden (u_g) derved påvirker både kolonnens gasfraktion samt systemets masseoverførelseskoefficient er dette en altafgørende parameter for effektiviteten af boblekolonner. Det skal dog her bemærkes at høje gashastigheder kan ændre boblernes flowregime fra "bubbly flow" til turbulent eller slug flow hvorved boblernes effektivitet reduceres. Overordnet forventes "bubbly flow" at være gældende ved gashastigheder under $0,05 m s^{-1}$ og boblehastigheder ($\varepsilon_g u_g^{-1}$) mellem $0,18$ og $0,3 m s^{-1}$ /7/.

Boblekolonner kan opnå gode masseoverførelses egenskaber, b.la. kan nævnes at der ved sammenligning af boblekolonne og membranstripper blev fundet en overordnet masseoverførelseskoefficient på $0,2 s^{-1}$ for ilt i ren vand ved brug af boblekolonne imens membranstrippers masseoverførelseskoefficient var en faktor 10 lavere /13/.

En af de simpleste metoder til batchproduktion af iltfrit vand er gennembobling. Iltstripping via gennembobling kan foregå ved at lede iltfrit gas ind i bunden af en beholder indeholdende vand samt en mindre gasfase. Forsøg med gennembobling af 1 L vand ($25 ml$ frit kvælstof s^{-1}) viste at gennembobling er i stand til at reducere iltindholdet i vand fra ligevægt og ned til $0,5 ppm$ i løbet af $5 min$ /14/.

1.1.4 Membranstrippere

Et alternativ til de traditionelle stripningskolonner er gas/væske membranstrippere. Ved gas/væske membranstripping adskilles gas og væske, via semipermeable membraner hvorigennem ilt og andre gasser kan passere, men hvor væske bliver tilbageholdt.

En af de mest populære membran stripningsmetoder hedder "hollow fiber" og består overordnet i at de to faser bringes i kontakt via en masse såkaldte hule fibre /13/. Ved hollow fiber stripping løber fase 1 (enten væske eller gas) inde i disse hule fibre imens fase 2 (enten væske eller vand) løber udenfor fibrene /13/. Da membranerne ikke er gennemtrængelige for væske men gennemtrængelige for gas tillades ilt og andre gasser at stofudveksle imellem de to faser uden at disse på noget tidspunkt er i direkte kontakt. Ligesom ved al anden stripping er det koncentrationsgradienten der er den drivende kraft for transporten af stof imellem faserne.

Der listes flere fordele ved anvendelsen af membranstrippere /13, 15/ herunder:

- 1) Stor kontaktflade, høj masseoverførelse og derved lille arealkrav. Kontaktfladen for membran strippere er vurderes at være omkring 20-50 gange større end hvad der opnås ved stripningskolonner /13/.
- 2) Da kontaktfladen udgøres af membranen er denne at regne konstant hvilket gør kontaktfladearealet uafhængig parametre så som væskens viskositet og faseflow hvilket tillader en mere uafhængig styring af bl.a. fasernes flow /13, 15/ (i kraftig modsætning til bl.a. boblekolonner).
- 3) Faserne behøver ikke være ved samme tryk.

Af ulemper ved membranstrippere kan nævnes:

- 1) Membranen indfører en ekstra modstand i form af membranen selv /13/
- 2) Mulighed for fouling /13/
- 3) Begrænset levetid hvorefter nye membraner skal erhverves og monteres/13/

Studier af gasstripping med hollow fiber membraner har vist dem i stand til at opnå $K_L a$ værdier op imod 5-10 gange højere end hvad der typisk ses for pakkede kolonner /13/.

Den simpleste form for iltfjernelse via membranstripping indebærer at der strippes med en gas der ikke indeholder ilt f.eks. frit kvælstof. Som et alternativt kan ilten strippes af ved hjælp af vakuum hvor sænkningen af partialtrykket sikres ved en kraftig sænkelse af totaltrykket /15, 16/.

Nyere studier viser desuden mulighed for at kombinere en fysisk stripping af ilt med en kemisk reduktion af opløst ilt /17, 18/. Konceptet består i at udnytte stofudvekslingen imellem stripningsgassen og væsken til at transportere en reduktant (brint) ind i væsken. Fordelen ved tilføjelse af brint er at reaktionen imellem opløst ilt og brint danner vand uden uønskede biprodukter /17, 18/.



Denne reaktion sker dog ikke spontan, men kan katalyseres via tilstedeværelsen af en katalysator (f.eks. palladium) på vandsiden af membranen /17/ eller via UV bestråling /18/. I begge tilfælde er produktet vand som vist i ligning (11.1).

1.2 Kogning

Som tidligere nævnt vil 100°C vand i ligevægt med atmosfærisk luft have en iltkoncentration på omkring 3 ppm. At kogning alligevel kan bruges som afltningsteknologi skyldes derfor ikke blot en simpelt udveksling med den ovenstående luft men at der under kogning af væsken dannes dampbobler der under deres vej til overfladen stripper væsken for ilt /14/. Studier af kogning som afltningsteknologi har vist kogning i stand til at reducere iltindholdet i vand til omkring 1 ppm i løbet af 30 min.

Den kraftige omrøring og bevægelse der sker i væsken under kogning giver dog samtidig en god kontakt til den ovenstående luft hvilket muliggør geniltning af væsken. En mere effektiv fjernelse af ilt kan derfor opnås ved at koge væsken under vakuum. Kogning under vakuum har vist sig i stand til at reducere iltindholdet i vand ned til ca. 0,3 ppm i løbet af 30 min /14/.

1.3 Kemisk iltfjernelse, sulfit reduktion

Sulfit (f.eks. i form af natrium sulfit, Na_2SO_3) tilsætning er en kendt alsidig hurtigt reagerende metode til fjernelse af vandigt opløst ilt der bruges i diverse applikationer lige fra olieproduktion til fremstilling af fødevarer /19-21/.

Sulfit til afltning er tilgængelig på mange former herunder Natriumsulfit (Na_2SO_3), Natriumhydrogensulfit (NaHSO_3), Natriummetabisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), Ammoniumsulfit ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$) og svovldioxid (SO_2) /19, 22/. Den overordnede reaktion imellem natriumsulfit og ilt er vist herunder.



For at fjerne den sidste ilt med en tilfredsstillende hastighed tilsættes der typisk ekstra sulfit samt en metalkatalysator til at øge reaktionshastigheden, således at iltindholdet kan reduceres tilfredsstillende indenfor 2-3 minutter /19/.

Den gode effekt af katalysator skyldes formentligt at der i praksis ikke er tale om en direkte reaktion imellem ilt og sulfit men derimod en katalytisk oxidering af sulfit til sulfitradikal som derefter reagerer med ilt med en ratekonstant på $1,5 \cdot 10^9 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1})$ /21, 23/. Ratekonstanter for katalytisk omdannelse af sulfitioner til sulfitradikaler ved brug af forskellige katalysatorer er vist i tabel 1.3.1.

Tabel 1.3.1 Ratekonstanter for katalytisk omdannelse af sulfitioner til sulfitradikaler ($\dot{\text{S}}\text{O}_3^-$) ved forskellige katalysatorer /23/.

Katalysator ($\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \dot{\text{S}}\text{O}_3^-$)	Rate ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	0,96
IrCl_6^{2-}	$5,6 \cdot 10^4$
$\text{I}_2\text{Br}_6^{2-}$	$3,2 \cdot 10^5$
$\text{Mo}(\text{CN})_8^{3-}$	$6,2 \cdot 10^3$

Udover at være katalytisk styret så er reaktionen imellem ilt og sulfit kraftigt påvirket af pH, hvor en pH over 8,5 virker fordelagtig /19/.

Studier af sulfit tilsætning under fermentering viser at tilsætning af sulfit til koncentrationer under 400 ppm ikke påvirker antallet af dyrkbare gærceller, men derimod hæmmede bakterievækst allerede ved 100 ppm /24/. Sulfit kan derfor muligvis have en kontamineringshæmmende effekt i gærringstanke.

Udover de nævnte sulfit indeholdende stoffer kan det giftige og kræftfremkaldende stof hydrazin anvendes som reaktant til kemisk fjernelse af ilt /19, 25/, dette stof vil dog ikke blive yderligere behandlet.

1.4 Elektrokemiskiltfjernelse

Ved elektrokemisk iltfjernelse reduceres ilt ved katoden til vand og brintperoxid (og efterfølgende vand) imens vand ved anoden oxideres til ilt. Dette sker ved følgende reaktioner (beskrevet for en sur opløsning)/26/:

Katode:



Anode:



Da katoden reducerer ilt til vand imens anoden oxiderer vand til ilt er den overordnede proces /26/



Dannelsen af ilt på gasform medfører at denne vil boble af hvorved koncentrationen af vandopløseligt ilt reduceres /26/. Tilstedeværelsen af gasformig ilt (i form af bobler) må forventes at give anledning til en vis geniltning da transporten af ilt fra gas til væske bl.a. afhænger af gassens iltkoncentration se afsnit. En sådan geniltning vil i sagens natur reducere processens effektivitet.

Studier af elektrokemisk iltfjernelse har vist konceptet i stand til at reducere iltkoncentrationen i vand fra 8 ppm ned til 0,03 ppm med en energiomkostning på omkring 0,05 kWh m⁻³ /26/. Det anvendte koncept stillede dog store krav til elektrolyttens ledningsevne hvilket vurderes mindst at være en faktor 50 højere end hvad der kan forventes for drikkevand /26/.

Oxidation af elektrodematerialet, og efterfølgende frigivelse til væsken, er ligeledes en problematik der bør vurderes før en evt. anvendelse i fødevarerproduktionen. I nævnte artikel blev en oxidation af anoden visuelt observeret, dog uden at oxidationsproduktet, Cu₂O, kunne måles i væsken (< 100 µg kg⁻¹)/26/.

1.5 Vurdering

I ovenstående er fire overordnede metoder til fjernelse af ilt beskrevet: stripning, kogning, kemisk iltfjernelse via sulfit reduktion, og elektrokemisk iltfjernelse. Ved nedbrygning anvendes tilnærmelsesvist iltfrit drikkevand, gerne med iltindhold under 0,5 ppm.

1.5.1 Elektrokemisk iltfjernelse

Som afilteringsteknologi til brug i et nedbrygningsanlæg kan elektrokemisk fjernelse af ilt umiddelbart udelukkes da drikkevands ledningsevne vurderes som værende utilstrækkelig med en faktor 50.

1.5.2 Kemisk iltfjernelse, sulfit reduktion

Iltfjernelse via sulfit reduktion vurderes som værende en uhensigtsmæssigt teknologi da denne reduktion kræver tilstedeværelsen af en katalysator for at forløbe i et passende tempo og desuden rummer muligheden for sulfit rester i det endelige produkt, ved ønske om lave endelige iltkoncentrationer.

1.5.3 Kogning

Kogning er en fysisk/kemisk proces der hverken stiller krav til ledningsevne eller giver anledning til dannelse af restprodukter samt mulighed for reaktant rester. Kogning vurderes derfor som en simpel og hurtig metode til fjernelse af ilt fra drikkevand ned til 1 ppm og yderligere ned til 0,3 ppm hvis den foretages under delvist vakuum, hvilket dog forventes at besværliggøre processen. Kogning er desuden en yderst energikrævende proces hvilket såfremt energien ikke genanvendes kan udgøre en betydelig udgift.

1.5.4 Stripning

Iltfjernelse via stripning er ligeledes en proces uden krav til ledningsevne, men kan dog give rester af stripningsgas eller reduktantgas såfremt stripning med reaktioner anvendes.

Ved nedskalering af afilteringsteknologi til brug på mindre bryggerier bør simplicitet, rengøringspotentiale og anskaffelsesomkostninger vurderes højt. Ligeledes er fleksibilitet og hastighed relevante parametre.

Spraystripning er en simpel stripningsmetode som let kan tilnærme ligevægt imellem væske og atmosfærisk luft. Ved afiltering ønskes ligevægt med en stripningsgas og ikke atmosfærisk luft. Spraystripning vil derfor skulle foretages i et lukket kammer med konstant gasflow hvilket komplicerer processen.

Stripningskolonner er en simpel gennemtestet teknologi til stripning af gas fra væsker. Simpliciteten gør også at stripningskolonner forventes at være forholdsvis billige i anskaffelse. I forhold til nedbrygning kan der i tilfælde af pakkede kolonner dog være problemer med rengøring af filtermaterialet. Denne rengøring kan formentlig lattes betragteligt ved anvendelse af drypbakker. En drypbakkebaseret stripningskolonne er en simpel, billig og rengøringsvenlig teknologi til afiltering af vand til nedbrygning. Ligeledes forventes en stripningskolonne at have en forholdsvis fleksibel kapacitet hvor den producerede iltfrie vandmængde er direkte proportional med tidsforbruget.

Boblekolonner er ligesom stripningskolonner en meget simpelt afilteringsteknologi dog med et væsentligt reduceret rengøringsbehov da kolonnen ikke indeholder fyldmedier eller drypbakker, hvilket også formodes at gøre teknologien til en af de billigste i indkøb. Der er dog stadig behov

for rengøring af selve diffuserne, især hvis der anvendes en ikke CO₂-holdig stripningsgas da dette som tidligere nævnt kan give anledning til kalkudfældning.

Skabelsen af tilfredsstillende stor masseoverførelse/kontaktflade kan muligvis kræve et meget højt gasflow hvilket kan øge forbruget af stripningsgas, med mindre denne recirkuleres i en batchproduktion af iltfrit vand. I sådan et tilfælde vil boblestripping formentligt være en af de mest gaseffektive teknologier, dog delvist på bekostning af fleksibiliteten da en beholder til batchproduktion vil være optimeret til et givet volumen.

Membranstripping er den sidste og mest avancerede af de nævnte stripningsmetoder. Membranstripping forventes at være forholdsvis dyr i indkøb grundet membranerne og desuden at være en mere kompliceret proces hvor fouling, rengøring, kontrol og evt. udskiftning af membraner kræver en vis knowhow og forståelse for processen.

Af de ovenstående nævnte teknologier forventes drypbakkekolonner, boblekolonner eller batchproduktion med gennembobling at være de mest egnede afiltningsteknologier til afiltning af drikkevand til brug i nedbrygning. De nævnte teknologier er simple, billige og rengøringsvenlige teknologier. Batchproduktionen forventes at være den simpleste + mest gaseffektive teknologi til afiltning imens drypbakkekolonnen muligvis kan vise sig mere fleksibel mht. produktionskapacitet.

2 Referencer

- /1/ Sander, R., *Compilation of henry's law constants (version 4.0) for water as solvent*. Atmos. Chem. Phys., 2015. **15**(8): p. 4399-4981.
- /2/ Huang, J.-C. and C. Shang, *Air stripping*, in *Advanced physicochemical treatment processes*, L.K. Wang, Y.-T. Hung, and N.K. Shamas, Editors. 2006, Humana Press: Totowa, NJ. p. 47-79.
- /3/ Lewis, W.K. and W.G. Whitman, *Principles of gas absorption*. Industrial and Engineering Chemistry, 1924. **16**: p. 1215-1220.
- /4/ Roberts, P.V., et al., *Evaluating two-resistance models for air stripping of volatile organic contaminants in a countercurrent, packed column*. Environmental Science & Technology, 1985. **19**(2): p. 164-173.
- /5/ Onda, K., H. Takeuchi, and Y. Okumoto, *Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns*. Journal of chemical engineering of Japan, 1968. **1**(1): p. 56.
- /6/ Bravo, J.L. and J.R. Fair, *Generalized correlation for mass-transfer in packed distillation-columns*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1982. **21**(1): p. 162-170.
- /7/ Shah, Y.T., et al., *Design parameters estimations for bubble column reactors*. AIChE Journal, 1982. **28**(3): p. 353-379.
- /8/ Wang, G.Q., X.G. Yuan, and K.T. Yu, *Review of mass-transfer correlations for packed columns*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(23): p. 8715-8729.
- /9/ Sincero, A.P. and G.A. Sincero, *Physical-chemical treatment of water and wastewater*. 2002, IWA Pub.
- /10/ Srinivasan, A., P. Chowdhury, and T. Viraraghavan, *Air stripping in industrial wastewater treatment*. Waste Water Treatment Technologies-Volume I, 2009: p. 88.
- /11/ Hughmark, G.A., *Holdup and mass transfer in bubble columns*. I&EC Process Design and Development, 1967. **6**(2): p. 218-220.
- /12/ Hikita, H. and H. Kikukawa, *Liquid-phase mixing in bubble columns: Effect of liquid properties*. The Chemical Engineering Journal, 1974. **8**(3): p. 191-197.
- /13/ Gabelman, A. and S.T. Hwang, *Hollow fiber membrane contactors*. Journal of Membrane Science, 1999. **159**(1-2): p. 61-106.
- /14/ Butler, I.B., M.A.A. Schoonen, and D.T. Rickard, *Removal of dissolved oxygen from water: A comparison of four common techniques*. Talanta, 1994. **41**(2): p. 211-215.
- /15/ Sengupta, A., et al., *Large-scale application of membrane contactors for gas transfer from or to ultrapure water*. Separation and Purification Technology, 1998. **14**(1-3): p. 189-200.
- /16/ Leiknes, T. and M.J. Semmens, *Vacuum degassing using microporous hollow fiber membranes*. Separation and Purification Technology, 2001. **22-23**: p. 287-294.
- /17/ Tan, X. and K. Li, *Investigation of novel membrane reactors for removal of dissolved oxygen from water*. Chemical Engineering Science, 2000. **55**(7): p. 1213-1224.
- /18/ Li, K. and X. Tan, *Development of membrane-uv reactor for dissolved oxygen removal from water*. Chemical Engineering Science, 2001. **56**(17): p. 5073-5083.
- /19/ Miron, R., *Removal of aqueous oxygen by chemical means in oil production operations*. Mater. Performance;(United States), 1981. **20**(6).
- /20/ Wong, G.T.F. and L.S. Zhang, *Chemical removal of oxygen with sulfite for the polarographic or voltammetric determination of iodate or iodide in seawater*. Marine Chemistry, 1992. **38**(1-2): p. 109-116.
- /21/ Danilewicz, J.C., *Review of oxidative processes in wine and value of reduction potentials in enology*. American Journal of Enology and Viticulture, 2012. **63**(1): p. 1-10.
- /22/ Cotton, I.J., *Oxygen scavengers - the chemistry of sulfite under hydrothermal conditions*. Materials Performance, 1987. **26**(3): p. 41-48.
- /23/ Neta, P. and R.E. Huie, *Free-radical chemistry of sulfite*. Environmental Health Perspectives, 1985. **VOL. 64**: p. 209-217.
- /24/ Chang, I.S., B.H. Kim, and P.K. Shin, *Use of sulfite and hydrogen peroxide to control bacterial contamination in ethanol fermentation*. Applied and Environmental Microbiology, 1997. **63**(1): p. 1-6.
- /25/ Gelosa, L.R. and J.V. Phelan, *Choosing the best oxygen scavenger*. Power Engineering (Barrington, Illinois), 1974. **78**(7): p. 50-51.
- /26/ Vuorilehto, K., A. Tamminen, and S. Ylasaari, *Electrochemical removal of dissolved oxygen from water*. Journal of Applied Electrochemistry, 1995. **25**(10): p. 973-977.

Bilag 2. Afiltning ved brug af sulfit

Nedbrygning af øl

Afiltning af vand med sulfit tilsætning



This report has been prepared under the DHI Business Management System certified by Bureau Veritas to comply with ISO 9001 (Quality Management)

ISO 9001
Management System Certification

BUREAU VERITAS
Certification Denmark A/S



Approved by

Peter Schneider

Nedbrygning af øl

Prepared for E Birk Consult
Represented by Mr William Frank



Project manager	Morten Møller Klausen
Quality supervisor	Morten Møller Klausen
Project number	11819043
Approval date	21-09-2016
Revision	1.0
Classification	Restricted

INDHOLDSFORTEGNELSE

1	Aktivitet 1.2- Ukatalyseret sulfitkinetik	1
1.1	Materiale og metode	1
1.2	Resultat og diskussion	2
1.2.1	Modellering af afiltning	6
1.3	Sammenfatning	8
2	Referencer	9

APPENDIKS

APPENDIKS A – SULFIT AFILTNINGSKURVER

1 Aktivitet 1.2- Ikke katalyseret sulfitkinetik

Sulfittilsætning (f.eks. i form af natriumsulfit, Na_2SO_3) er en kendt alsidig hurtigt reagerende metode til fjernelse af vandigt opløst ilt der bruges i diverse applikationer /1-3/.

Sulfit til afltning er tilgængelig på mange former herunder Natriumsulfit (Na_2SO_3). Den overordnede reaktion imellem natriumsulfit og ilt er vist herunder.



For at få iltkoncentrationen ned omkring 0 med en tilfredsstillende hastighed tilsættes der typisk ekstra sulfit samt en metalkatalysator til at øge reaktionshastigheden /1/.

Grauballe Bryghus ønsker hverken sulfitrester eller metalkatalysatorer i deres nedbrygnings vand. Det er derfor ikke muligt at tilsætte ekstra sulfit da dette vil medføre en sådan rest. Ligeledes ønskes det ikke at tilsætte metalkatalysator. Manglen på metalkatalysatorer kan give problemer da der i praksis ikke er tale om en direkte reaktion imellem ilt og sulfit men derimod en katalytisk oxidering af sulfit til sulfitradikal som derefter reagerer med ilt /3, 4/.

Formålet med nedenstående forsøg er at estimere den sandsynlige iltfjernelse rate ved tilsætning af ikke katalyseret sulfit til nedbrygningsvand. Da der ikke ønskes nogen sulfit rest men kan accepteres en mindre ilt rest vil fokus være på at estimere iltfjernelses/sulfitomdannelses - raten ned til dette niveau.

Til dette formål ønskes Na_2SO_3 anvendt da dette stof kan indgå i fødevarer. Desuden har Na_2SO_3 den fordel at det ikke danner andre problematiske stoffer så som det ildelugtende SO_2 der frigives ved tilsætning af pyrosulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ til vand) der ellers også anvendes til visse fødevarer.

1.1 Materiale og metode

Følgende fremgangsmåde blev anvendt for alle forsøg:

- 1) En 250 ml bluecap flaske blev fyldt med milliQ vand og sat under omrøring (magnet).
- 2) En FDO925 infrarød opløst ilt-sensor, (WTW, Multiline, Xylem analytics Germany) med måleområde 0-20 ppm O_2 , blev isat flasken fra toppen i en tætsluttende gummiprop. Igennem denne var stukket en kanyle, med en påsat 10 cm Ø 3mm gummislange således at der ved isætning af sensoren kunne strømme overskydende vand /luft ud af systemet uden at der kunne diffundere en betydelig mængde ilt ind.
- 3) Indledningsvist, før sulfit dosering, blev vandets initiale iltkoncentrations målt over en 30 sek periode.
- 4) Iltsensor og prop blev herefter fjernet, sulfit blev doseret og sensor + prop blev genmonteret indenfor 10 sek.
- 5) Tid 0 blev defineret som tiden ved dosering. Evt. fejlvisende punkter i forbindelse med dosering, hvor sensoren ikke har været nedsænket blev manuelt slettet.

Ved fuldstændig fjernelse af ilt uden rest af sulfit dosering skal der doseres 2 mol sulfit pr. mol ilt.

Da der ikke ønskes nogen sulfitrest blev der valgt en let underdosering på omkring de 1.5 mol sulfit / mol ilt for derved at kunne estimere kinetikken ved lav sulfit koncentration. Derudover blev der lavet doseringer med 15 mol sulfit / mol ilt for bedre at kunne vurdere effekten af en øget sulfit koncentration.

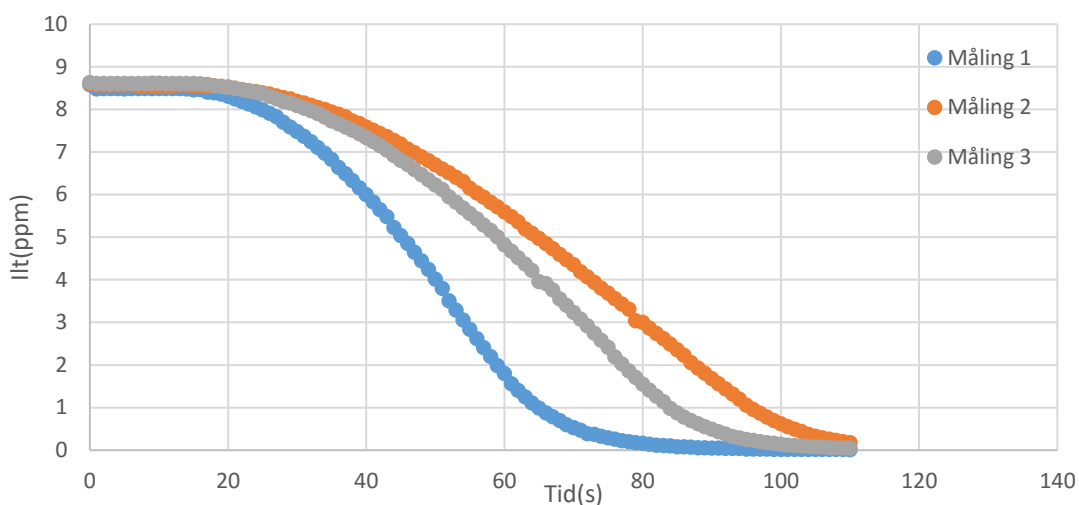
Følgende sulfit målinger blev lavet:

- a) Sulfit blev tilsat som tørstof i step 3. For at sikre en ikke sulfitbegrænset reaktion blev der tilsat i et forhold omkring 15 mol sulfit pr mol ilt.
BENÆVNES: 15/1- Tørstof
- b) Sulfit blev tilsat som opløsning i step 3. For at sikre en ikke sulfitbegrænset reaktion blev der tilsat i et forhold omkring 15 mol sulfit pr mol ilt.
BENÆVNES: 15/1- Opløsning
- c) Sulfit blev tilsat som opløsning i step 3. For at sikre en sulfitbegrænset reaktion blev der tilsat i et forhold omkring 1.5mol sulfit pr mol ilt.
BENÆVNES: 1.5/1- Opløsning
- d) Katalysator i form af CuSO_4 blev tilsat op til en koncentration på 5×10^{-6} mol/L. Dette blev gjort i step 1. Sulfit blev tilsat som opløsning i step 3. For at sikre en ikke sulfitbegrænset reaktion blev der tilsat i et forhold omkring 15 mol sulfit pr mol ilt.
BENÆVNES: 15/1- Opløsning-katalysator
- e) Katalysator i form af CuSO_4 blev tilsat op til en koncentration på 5×10^{-6} mol/L. Dette blev gjort i step 1. Sulfit blev tilsat som opløsning i step 3. For at sikre en sulfitbegrænset reaktion blev der tilsat i et forhold omkring 1.5mol sulfit pr mol ilt.
BENÆVNES: 1.5/1- Opløsning-katalysator

1.2 Resultat og diskussion

"15/1 Tørstof" viste at sulfit er i stand til at fjerne ilt fra vand, dog med relativ stor variation i hastigheden, hvilket kan skyldes manglende katalysator tilsætning. Efter tilsætning ses en initieringsfase på omkring 20 sek. formentligt grundet at krystallerne først skal opløses samt opblandes i opløsningen. Alle forsøg viste en iltkoncentration omkring 0 efter 110 sek.

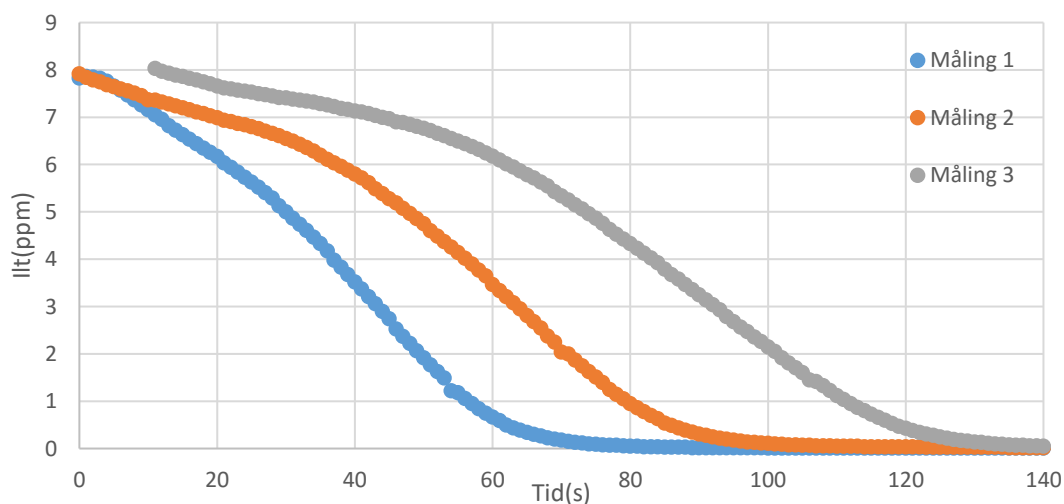
15/1 Tørstof



Figur 1 Iltkoncentration som funktion af tid efter tilsætning af 15/1 mol sulfit/mol ilt som tørstof.

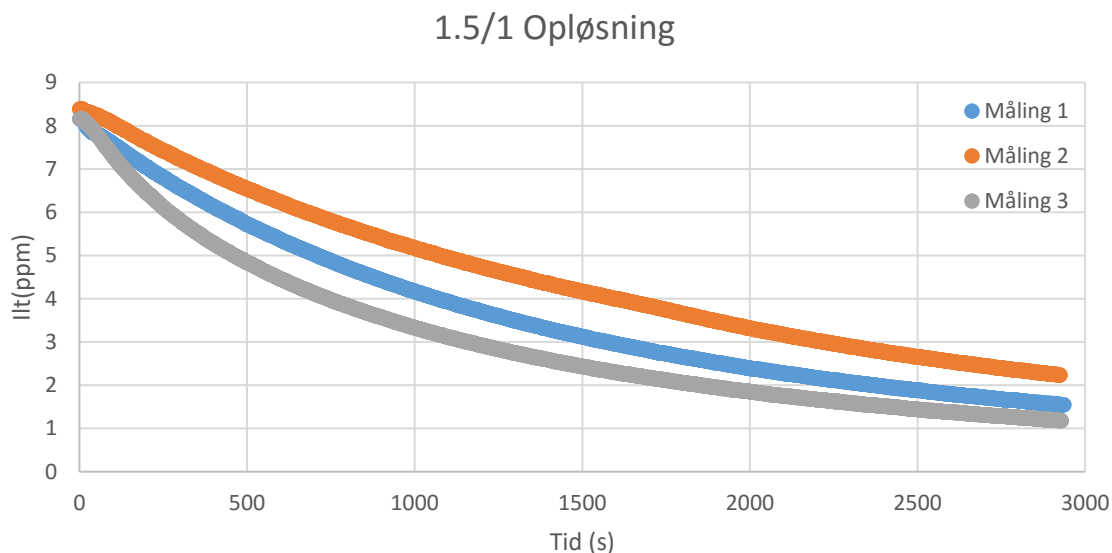
"15/1 opløsning" viste ligeledes at sulfit er i stand til at fjerne ilt fra vand, stadig med en relativ stor variation i hastigheden samt en initieringsfase. Initieringsfasen virker lidt kortere samt har en lille hædning i iltkoncentration og skyldes formentligt manglende opblanding. Der ses umiddelbart et lidt større spænd hvilket kan skyldes en mere varierende opblanding under reaktionen da den opløste tilsætning ser ud til at reagere med det samme imens "15/1 tørstof" må formodes først at reagere i takt med at de tilsatte krystaller er opløses. Alle forsøg viste en iltkoncentration omkring 0 efter 130 sek.

15/1 Opløsning



Figur 2 Iltkoncentration som funktion af tid efter tilsætning af 15/1 mol sulfit/mol ilt som opløsning.

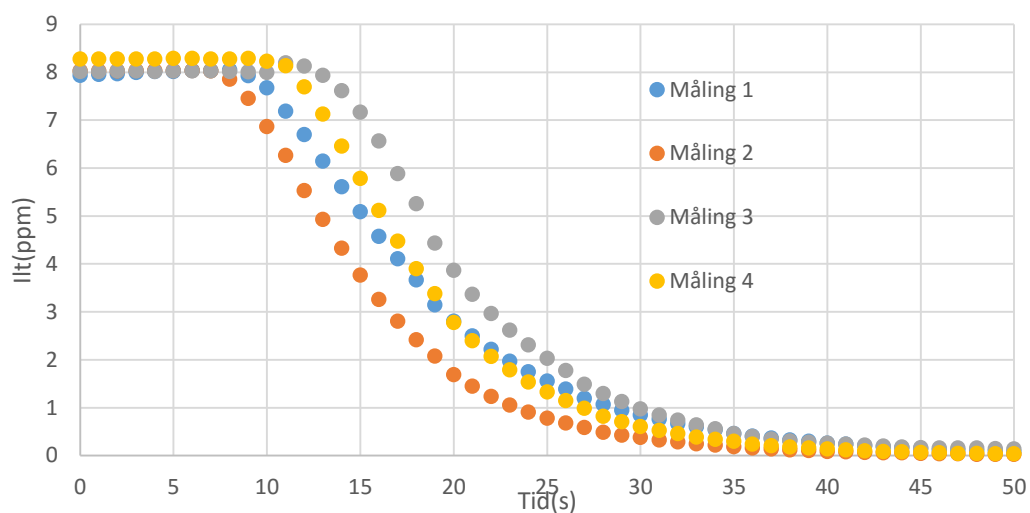
Tilsætningen "1.5/1 opløsning" viste en noget langsommere reaktion end 15/1 tilsætningerne. "1.5/1 opløsning" viste stadig et vist udsving i hastighed hvilket ikke formodes at kunne skyldes opblanding da reaktionstiden er så meget længere end 15/1 opløsningerne. Forskellen i tid formodes derfor udelukkende at skyldes at sulfit ikke reagerer direkte med ilt og at de observerede reaktioner derfor formodes at skyldes reaktioner med tilstedeværende metalkatalysatorer på sporniveau.



Figur 3 Iltkoncentration som funktion af tid efter tilsætning af 1.5/1 mol sulfit/mol ilt som opløsning.

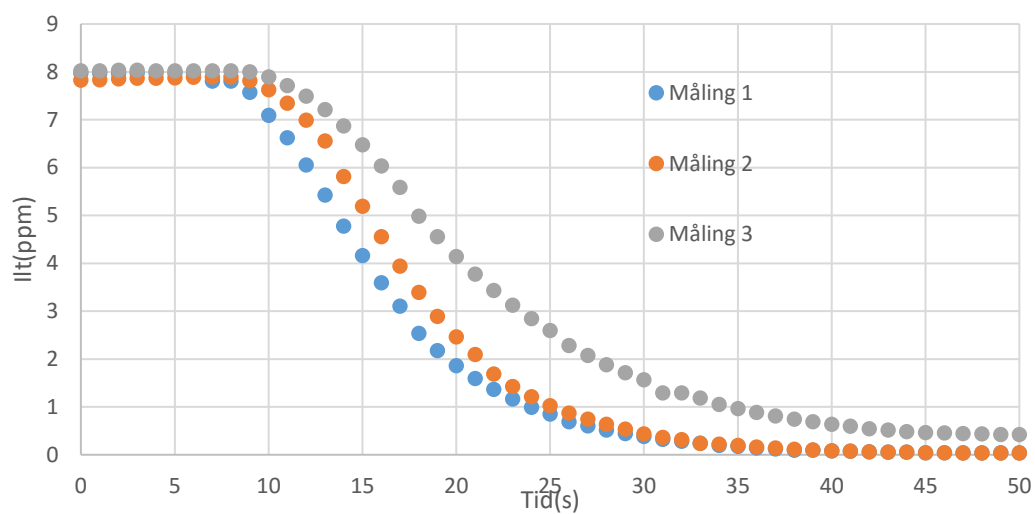
For at undersøge hypotesen om variation grundet metalkatalysatorer blev forsøgene "1.5/1- Opløsning" og "15/1- Opløsning" gentaget med tilsat katalysator som "1.5/1- Opløsning-katalysator" og "15/1- Opløsning katalysator". En mindre variation i ilt koncentrationen medførte dog at sulfit/ilt forholdet blev lettere forskubbet til ca. 1.75/1 i stedet for 1.5/1 hvilket rykker den resulterende iltkoncentration tættere på 0. Efter tilsætning af katalysator ses reaktionerne at være væsentligt hurtigere og mere ensartede. Selv på tværs af "1.5/1- Opløsning-katalysator" og "15/1- Opløsning katalysator" var der stor overensstemmelse imellem iltkoncentrationen til de forskellige tider hvorfor det må formodes at det ikke længere er sulfitkoncentrationen der begrænser reaktionshastigheden. Grundet den observerede overensstemmelse imellem målingerne i "1.5/1- Opløsning-katalysator" vurderes manglende katalysator som den primære årsag til den store variationen observeret i "1.5/1 opløsning".

15/1-Opløsning-katalysator



Figur 4 Iltkoncentration som funktion af tid efter tilsætning af 15/1 mol sulfit/mol ilt som opløsning samt katalysator.

1.5/1- Opløsning-Katalysator



Figur 5 Iltkoncentration som funktion af tid efter tilsætning af 1.5/1 mol sulfit/mol ilt som opløsning samt katalysator.

1.2.1 Modellering af aflitning

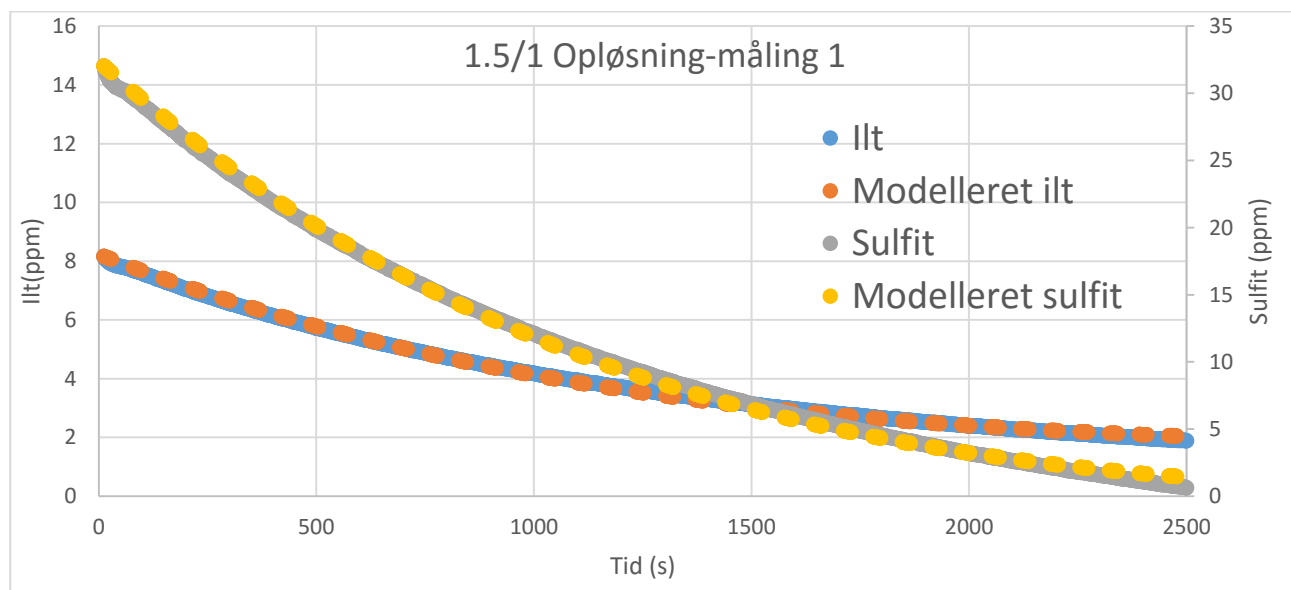
Iltforbruget under tilsætning af sulfit bør kunne bestemmes af ligningen:

$$\frac{dO_2}{dt} = k_1 [O_2]^x [SO_3]^y \quad (1.2)$$

Grundet den store variation imellem de interne kurver i de ikke katalyserede målinger, blev det besluttet ikke at bestemme sulfit og ilt-eksponenterne enkeltvis ved anvendelse af forskellige sulfit/iltforhold da den interne variation ville utydeliggøre dette billede og i værste fald give anledning til rater der til tider vil være overestimeret. I stedet blev ligning 1.2 fittet til hver af de enkelte kurver indeholdt i måling "1.5/1 opløsning" for derved at have en span af modeller der kan udtrykke hhv. "best" og "worst" case scenarier ved et passende sulfat/ilt forhold.

Da ilt og sulfit koncentrationen er tæt knyttet kan det være svært at adskille effekten af disse. Eksponenten "x" blev derfor sat til 0 i den efterfølgende parameter fitting således at den resulterende rate udelukkende styres af sulfit koncentrationen og k_1 .

Eksponenten "y" blev fittet på tværs af alle 3 målinger imens " k_1 " blev fittet individuelt for hver enkelt kurve. De fittede kurver viste god overensstemmelse med de målte hvilket kan ses i appendiks.



Figur 6 Observeret og modelleret aflitnings og sulfit kurve baseret på målingen 1.5/1 Opløsning.

At denne forsimpelse stadig gav pænt fittede kurver kan forklares ud fra den tætte sammenhæng mellem ilt og sulfit koncentration samt teorien om at det ikke er sulfit, men genererede sulfit radikaler der reagerer med ilt /3, 4/. Dannelsen af sulfitradikaler kan forventes at afhænge af sulfit koncentrationen og ikke ilt koncentrationen. Såfremt den efterfølgende reaktion imellem radikal og ilt er \gg hurtigere end dannelsen af radikalet (bl.a. p.g.a. manglende katalysator) da vil den overordnede reaktion (ligning 1.1) være uafhængig af iltkoncentrationen. En sådan uafhængighed er set i tidligere studier af iltfjernelse via sulfit tilsætning.

Ud fra den fittede y værdi samt de beregnede k_1 'ere blev tidsforbruget ved et sulfit tilsætningsscenario beregnet. Scenariet indeholdt følgende parametre:

- Iltkoncentration i nedbrygsvand = 8 ppm
- Na₂SO₃ tilsætning = 0,06 g/L, svarende til en reduktion af iltindholdet ned til 0,5 ppm og en start koncentration af sulfit (SO₃) på 38 ppm
- Grænseværdi for tilbageværende ilt = 1 ppm
- Grænseværdi tilbageværende sulfit = 1 ppm

De anvendte konstanter samt resulterende reaktionstider kan ses i nedenstående Tabel 1.

	Måling 1	Måling 2	Måling 3
K ₁ (fittet individuelt) (mol/L) ^{0.22} s ⁻¹	7,8 x 10 ⁻⁵	5,8 x 10 ⁻⁵	11 x 10 ⁻⁵
X (valgt)	0		
Y (fittet på tværs)	0,78		
Tidsforbrug ned til 1 ppm sulfit (min)	47	65	34
Tidsforbrug ned til 1 ppm ilt (min)	39	53	28

Tabel 1 fittede reaktionskonstanter samt resulterende tidsforbrug for opnåelse af ønskede grænseværdier for ilt (1 ppm) og sulfit (1 ppm).

Det ses ud af Tabel 1 at tidsforbruget for opnåelse af de ønskede sulfit og ilt koncentrationer varierer med ca. 100% imellem de 3 kurver. Dog viser alle kurver opfyldelse af de opstillede krav efter ca. 1 time.

1.3 Sammenfatning

Formålet med denne undersøgelse var at anskueliggøre anvendeligheden af sulfit som afiltningmiddel til brug ved nedbrygning.

Variationer på mængden af tilsat sulfit samt om denne var på opløst ellers fast form viste at iltreduktionshastigheden afhænger af både sulfitkoncentration samt sulfittens form når den tilsættes.

Ikke katalyseret tilsætning af sulfit viste sig i stand til at sænke vandets indhold af ilt til under detektionsgrænsen.

Variationer indenfor trippelbestemmelserne i de enkelte forsøg indikerede tilstedeværelsen af ikke kontrollerede faktorer. En af disse faktorer kan være metalkatalysatorer på sporniveau da flere studier har vist at sulfit ikke kan reagere direkte med ilt men reagerer via en metal katalyseret dannelse af sulfitradikaler. Denne hypotese styrkes af den observerede rateforøgelse efter tilsætning af kobbersulfat.

Det forventes at iltkoncentrationen ved nytappet vand til nedbrygning ligger på omkring 8 ppm før afiltning. Ud fra støkiometrisk betragtning vil tilsætning af 38 ppm sulfit kunne afilte fra 8 ppm ilt ned til 0.5 ppm ilt. Målinger i dette område (start omkring 8ppm ilt og 30 ppm sulfit) viste sulfit/ilt reaktionen i stand til at blive beskrevet af ligning 1.2. Ud fra ligning 1.2 vurderes det at kvalitetskravet om mindre end 1 ppm ilt / sulfit vil kunne opnås indenfor 70 min ved tilsætning af 38 ppm sulfit, til vand indeholdende 8 ppm ilt. Korrekt dosering baseret på målinger af det aktuelle iltindhold vil dog være essentiel såfremt det skal sikres at både ilt og sulfit koncentrationen overholder de ønskede krav.

Ud fra ovenstående vurderes det muligt at anvende sulfit til afiltning af vand til brug ved nedbrygning under forudsætning af at vandets initiale iltindhold kendes samt at doseringen af sulfit tilpasses denne. Variation i vandets indhold af metalkatalysatorer, på spor niveau, kan sandsynligvis påvirke reaktionsraten. Opfyldelse af de ønskede kvalitetskrav bør derfor som minimum sikres ved en efterfølgende iltmåling samt støkiometrisk betragtning for at sikre at både sulfit rest og ilt koncentrationen er under det ønskede niveau.

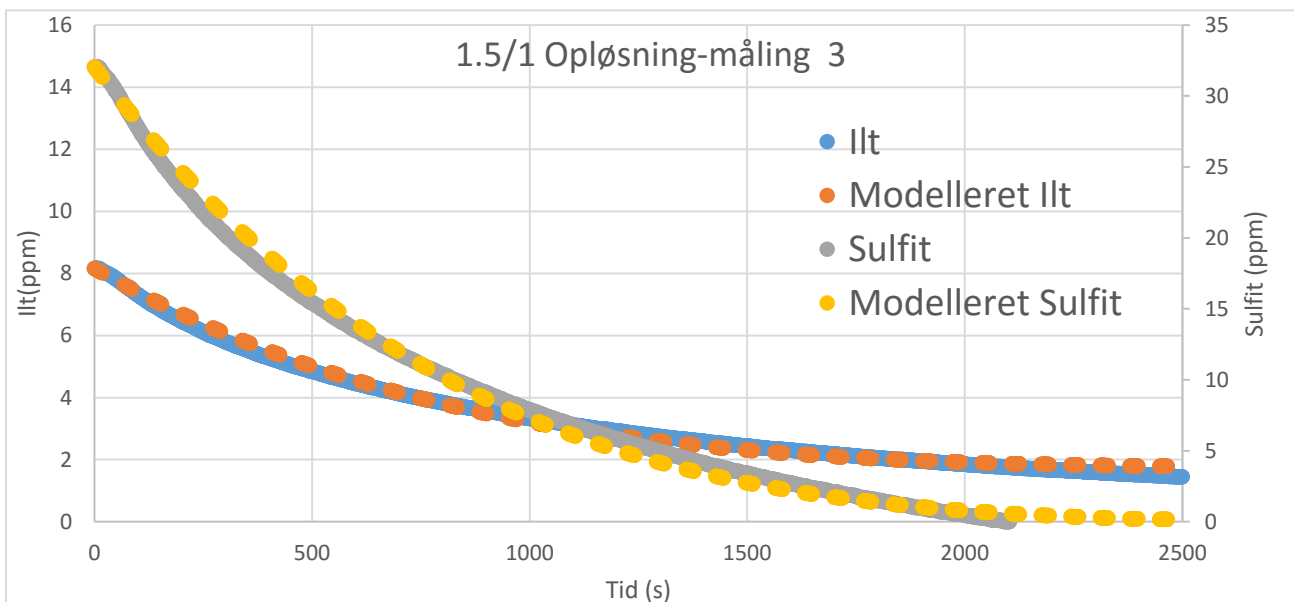
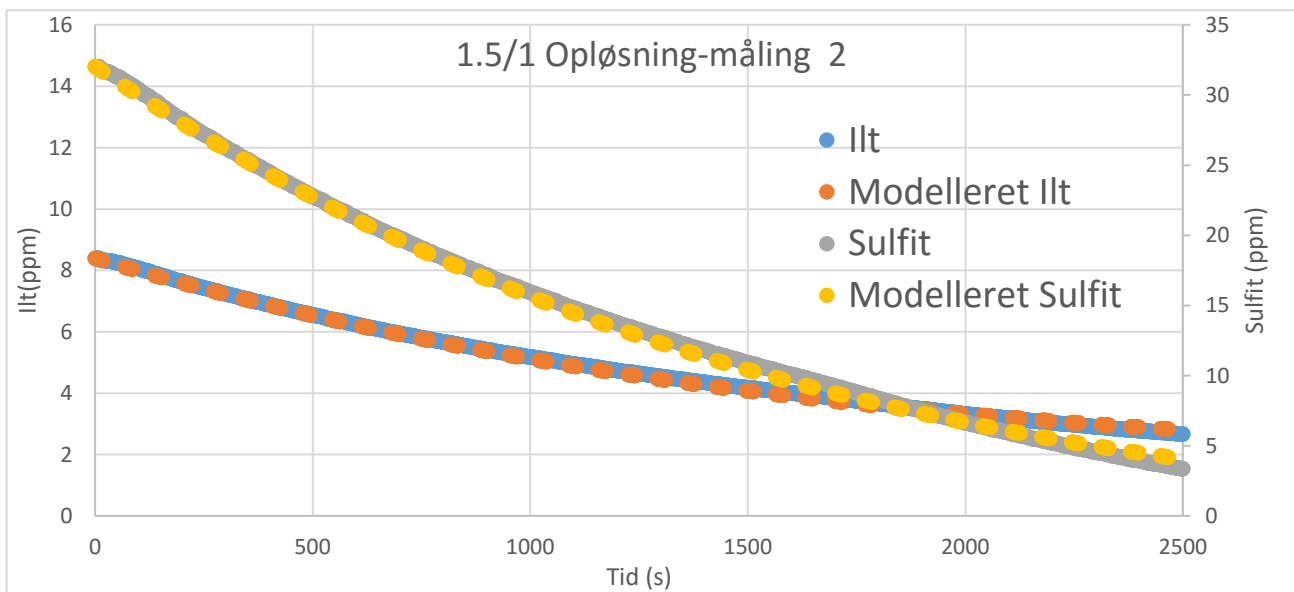
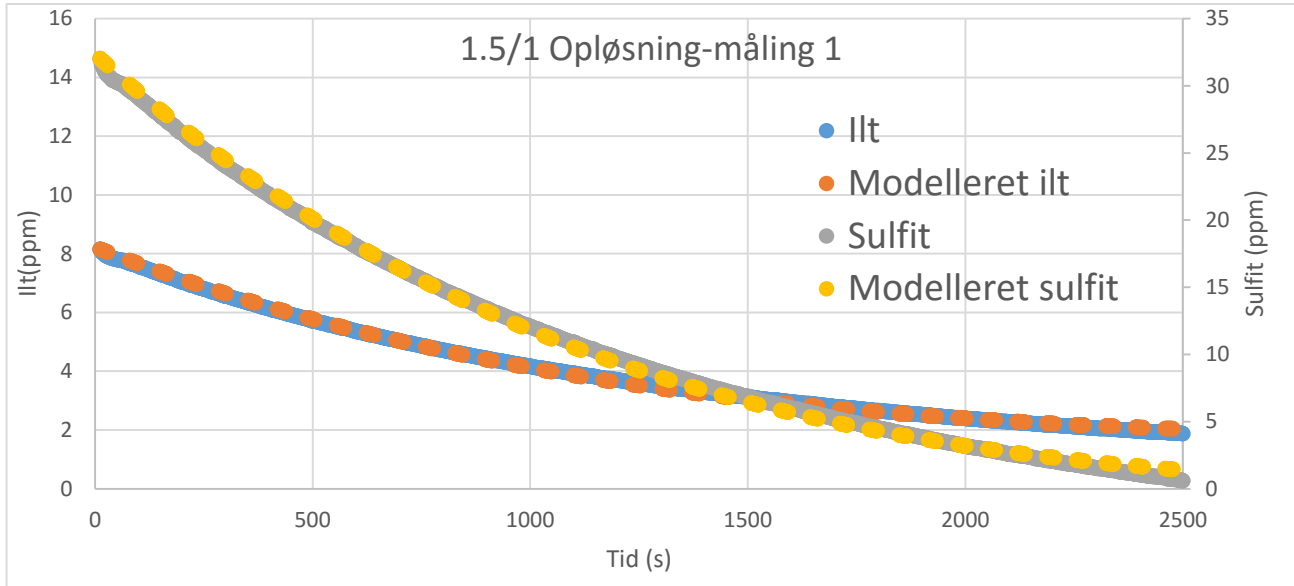
Alternativer så som stripning kan derved være mere simple at kontrollere for en brygmester og formodes ligeledes at kræve mindre dokumentation/administration end sulfit tilsætning.

2 Referencer

- /1/ Miron, R., *Removal of aqueous oxygen by chemical means in oil production operations*. Mater. Performance;(United States), 1981. **20**(6).
- /2/ Wong, G.T.F. and L.S. Zhang, *Chemical removal of oxygen with sulfite for the polarographic or voltammetric determination of iodate or iodide in seawater*. Marine Chemistry, 1992. **38**(1-2): p. 109-116.
- /3/ Danilewicz, J.C., *Review of oxidative processes in wine and value of reduction potentials in enology*. American Journal of Enology and Viticulture, 2012. **63**(1): p. 1-10.
- /4/ Neta, P. and R.E. Huie, *Free-radical chemistry of sulfite*. Environmental Health Perspectives, 1985. **VOL. 64**: p. 209-217.

APPENDIKS A – SULFIT AFILTNINGSKURVER

Herunder er vist de 3 målte og modellerede afiltning- og sulfitorbrugs- kurver baseret på målingerne indeholdt i måling: "1.5/1-Opløsning", (Figur 3). De fittede kurver er baseret på ligning 1.2 med de viste konstanter i Tabel 1.



Bilag 3. Indledende HACCP-analyse

Nedbrygning af øl

Indledende HACCP-analyse

Udarbejdet af Else Birk

Kvalitetssikret af William Frank

Indhold

1 Aktivitet 2.3 Indledende HACCP analyse	3
1.1 Risiko for sulfid i vand til nedbrygning	3

Bilag

Bilag 1. Flowdiagram, risikovurdering og eksempel på HACCP/GMP-plan

Bilag 2. Styringsvejledning

Bilag 3. Forslag til valg af iltmåler

1 Aktivitet 2.3 Indledende HACCP analyse

1.1 Risiko for sulfit i vand til nedbrygning

Denne risikoanalyse omfatter kun anvendelse af sulfit til reduktion og fjernelse af O₂ i nedbrygningsvand.

Risikoen for sulfitrester i vandet skal håndteres. Dels pga. krav til vand som råvare/ingrediens, dels pga. sulfits allergene egenskaber. Sulfit skal iht. EU-forordning 1169/2011 deklareres som allergen i mængder over 10 ppm i produktet. Da nogle gærtyper danner sulfit under forgæringen vil det også derfor være nødvendigt at dokumentere fravær af sulfit i nedbrygningsvandet før indgang til nedbrygning.

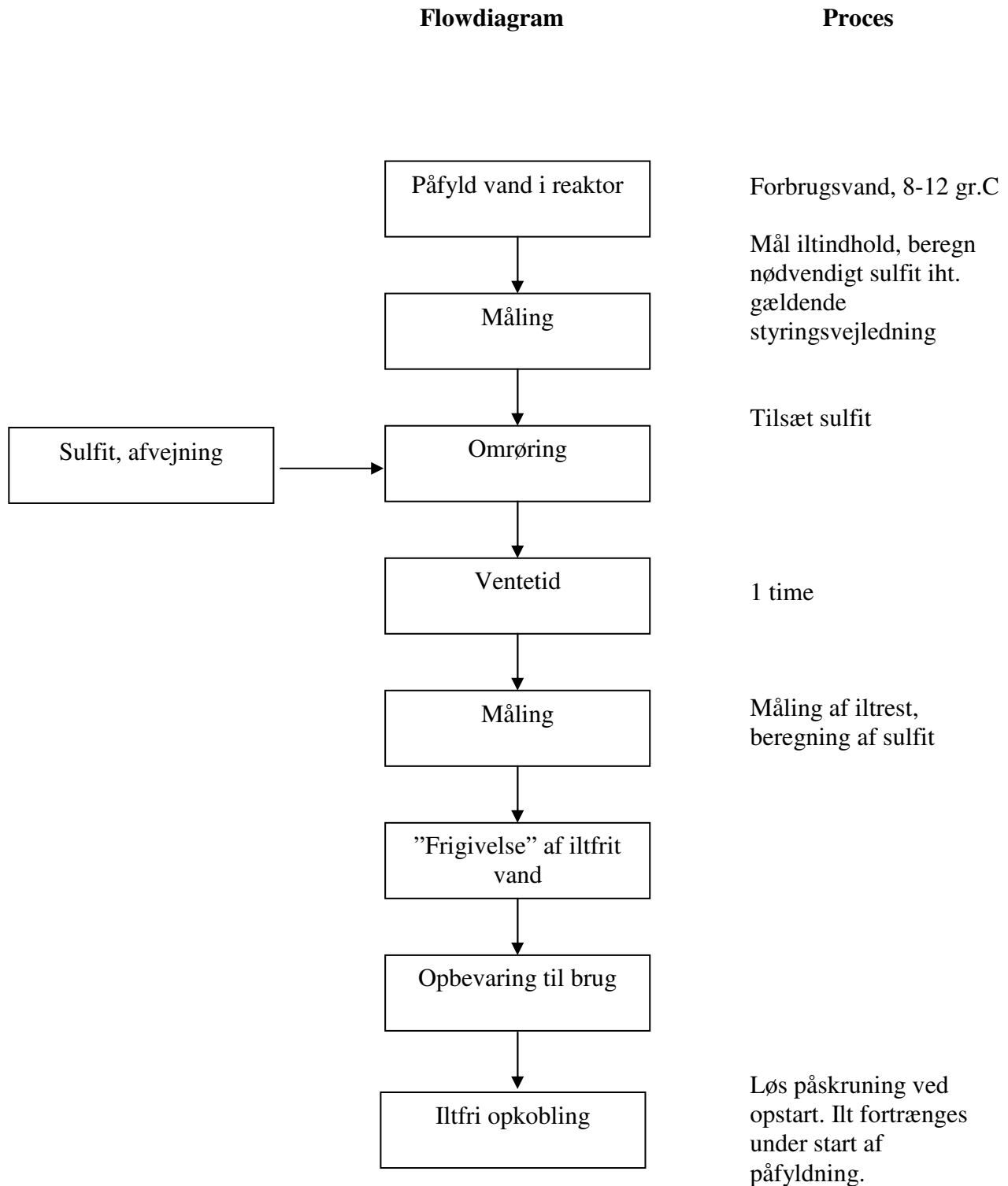
Der er gennemført en risikovurdering af stripning med sulfit efter HACCP-principperne i ISO22000. Flowdiagram, risikovurdering og eksempel på HACCP-plan findes i bilag 1.

Pga. sulfits status som deklarationspligtigt allergen, er risikoen for restmængder af sulfit et OPRP, og skal styres som et sådant. Dvs. der skal for hver batch dokumenteres fravær af sulfit i nedbrygningsvandet.

Måden dette styres på er ved at beregne tilsætning af sulfit således, at der er en iltrest tilbage i nedbrygningsvandet. Før overførsel af brygvand til gæringstank registreres iltindholdet i det behandlede vand.

Til brug herfor er udarbejdet en styringsvejledning (bilag 2), hvor det vises at det vil være muligt at monitere OPRP'et. Endvidere er vedlagt brochure for måleudstyr, som vil være egnet til brug for måling af O₂.

Da metoden med stripning ved brug af sulfit i løbet af projektperioden er afløst af stripning med CO₂, er overvågningen ikke indkørt i praksis.



Procestrin	Potentiel risikofaktor (i relation til fødevarer sikkerhed) samt årsagen til den	Vurdering efter alvor og sandsynlighed	CCP/OPRP eller GMP Evt. ikke-relevant begrundelse for øvrige														
Tilsæt vand,	Fødevarer godkendt vand	<table border="1"> <tr> <td rowspan="3">Alvor</td> <td></td> <td></td> <td>Revurder</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>x</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="4" style="text-align: center;">Sandsynlighed</td> </tr> </table>	Alvor			Revurder				x			Sandsynlighed				Ingen risiko for sulfit i ledningsvand
Alvor				Revurder													
	x																
Sandsynlighed																	
Måle ilt og beregne sulfittilsætning	<p>Fejl i måling af iltindhold medfører beregning af for meget/lidt sulfit. Målefejl: For højt iltindhold vil give for høj sulfittilsætning og dermed risiko for sulfitrest i slutprodukt. Risiko for overskridelse af lovkrav. For lav måling giver risiko for at al ilt ikke bliver fjernet med risiko for oxidation.</p>	<table border="1"> <tr> <td rowspan="3">Alvor</td> <td>x</td> <td></td> <td>revurdering</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="4" style="text-align: center;">Sandsynlighed</td> </tr> </table>	Alvor	x		revurdering							Sandsynlighed				<p>Risiko for sulfitrest: GMP i form af en styringsvejledning.</p> <p>Iltniveau i råvand er stabilt – logbog med notering af dosering vil afsløre afvigelser</p> <p>Verifikation af iltmåler</p>
	Alvor	x			revurdering												
Sandsynlighed																	
	Fejl i afvejning	<table border="1"> <tr> <td rowspan="3">Alvor</td> <td></td> <td></td> <td>revurdering</td> </tr> <tr> <td>x</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="4" style="text-align: center;">Sandsynlighed</td> </tr> </table>	Alvor			revurdering	x						Sandsynlighed				<p>For meget sulfit: Risiko for sulfitrest: GMP i form af en styringsvejledning</p> <p>For lidt sulfit: Risiko for oxidation: Kontrolmåling af afiltet vand vil afsløre dette</p> <p>Verifikation af vægt</p>
Alvor				revurdering													
	x																
Sandsynlighed																	
Omrøring	Røreværk går itu. Sulfit er vandopløseligt.	<table border="1"> <tr> <td rowspan="3">Alvor</td> <td></td> <td></td> <td>Revurder</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>x</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="4" style="text-align: center;">Sandsynlighed</td> </tr> </table>	Alvor			Revurder				x			Sandsynlighed				<p>Ikke-reageret sulfit vil opdages i kontrolmålingen Pumpning efterfølgende vil opløse sulfitten</p>
Alvor				Revurder													
	x																
Sandsynlighed																	

Bilag 1

Risikovurdering Sulfit

Procestrin	Potentiel risikofaktor (i relation til fødevarerisikofaktor) samt årsagen til den	Vurdering efter alvor og sandsynlighed			CCP/OPRP eller GMP Evt. ikke-relevant begrundelse for øvrige	
Ventetid	Ingen risiko	Alvor			revurdering	
			Sandsynlighed			
Kontrolmåling, afiltet vand	Ved forkert måling både her og tidligere er der risiko for sulfitrest i vandet	Alvor	x		revurdering	Risiko for sulfitrest: GMP i form af en styringsvejledning OPRP: Måling af iltrest Verifikation af iltmåler
			Sandsynlighed			
Iltfri påfyldning af tank	Ingen risiko for sulfitrest	Alvor			Revurder	
			x			
			Sandsynlighed			

Bilag 1

Risikovurdering Sulfit

HACCP-plan

Procestrin		Risiko	Forebyggende handling	Kritisk grænse	Overvågning			Korrigerende handling	Dokumentation	Verifikation
					Kontrolparameter	Min. kontrolfrekvens	Ansvarlig			
Måle og beregne sulfittilsætning	O P R P	Risiko for sulfitrest ved fejl måling af ilt og dermed fejl dosering	Styringsvejledning Logbog over afvejet mængde	Iht. styringsvejledning	Registrering af målt værdi	Hvert batch	Den der har ansvar for målingen	Kontrol gentages, evt. ny sensor	Produktions-log	Ilt måler månedligt
Kontrolmåling, af-iltet vand	O P R P	Risiko for sulfitrest ved fejl måling af ilt	Styringsvejledning	Iht styringsvejledning	Registrering af målt værdi	Hvert batch	Den der har ansvar for målingen	Kontrol gentages, evt. ny sensor	Produktions-log	Iltmåler månedligt

GMP-plan

Procestrin		Risiko	Forebyggende handling	Kritisk grænse	Overvågning			Korrigerende handling	Dokumentation	Verifikation
					Kontrolparameter	Min. kontrolfrekvens	Ansvarlig			
Afvejning sulfit	G M P	Risiko for for meget / for lidt sulfit	Kontrol af vægt	Analyseusikkerhed iht udstyr og lovkrav	Registrering af kontrol	Hvert batch	Den der har ansvar for målingen	Kalibrering eller ny vægt	Produktions-log	Vægt, årlig kontrol, evt. verifikation hvert 4. år

Styringsvejledninger

Sulfittilsætning og CO₂ Stripning

Styring af sulfittilsætning

Vejledningen antager brug af en lufttæt fuldtopblandet batchreaktor uden betydelig gasfase og med mulighed for tørdosering. Reaktoren kan således skaleres efter ønske så længe den med rimelighed kan antages at være fuldt opblandet.

1.1 Styrringsvejledning

- 1) Fyld batchreaktoren
- 2) Mål iltkoncentrationen
- 3) Beregn/aflys massen af Natriumsulfit der skal tilsættes ud fra nedenstående ligning/Tabel 1.

$$N_S = \frac{([O_2]_{start} - [O_2]_{buffer}) \cdot 2 \cdot V \cdot M_{NS}}{1000 \cdot M_{O_2}}$$

Hvor:

- $[O_2]_{start}$ er den aktuelle iltkoncentration i (ppm)
- $[O_2]_{buffer}$ er den ønskede iltbuffer for at sikre tilstrækkelig omdannelse af sulfit (ppm), 0.5 ppm anbefales.
- V er vandvolumen (L)
- M_{NS} er molarmassen af den tilsatte natriumsulfit (126 g/mol)
- M_{O_2} er molarmassen af ilt (32 g/mol)
- N_S er den tilsatte masse af Natriumsulfit (g)

Ved anvendelse af allerede kendte konstanter kan ovenstående ligning omskrives til:

$$N_S = \frac{([O_2]_{start} - [O_2]_{buffer}) \cdot V}{127}$$

- 4) Afvej og tilsæt Natriumsulfit som tørstof, luk reaktoren og start omrøring.
- 5) Lad reaktionen forløbe i 2 timer, eller til punkt 6 giver tilfredsstillende ilt og sulfit koncentrationer.
 - 2 timer er nok til at afilte fra 20 ppm til 0.5 ppm. Ved afiltning med et lavere ilt buffer niveau forventes tidsforbruget samt usikkerheden på den beregnede sulfitrest at stige markant.
- 6) Kontrolmål Iltkoncentration og beregn tilhørende sulfitkoncentration ud fra nedenstående ligning:

$$[S] = \frac{N_S}{V} \cdot \frac{M_S}{M_{NS}} \cdot 1000 - ([O_2]_{start} - [O_2]_{slut}) \cdot 2 \cdot \frac{M_S}{M_{O_2}}$$

Hvor:

- $[O_2]_{start}$ er den tidligere målte start iltkoncentration i (ppm)
- $[O_2]_{slut}$ er den målte iltkoncentration efter 2 timers reaktion (ppm)
- V er vandvolumen (L)
- M_{NS} er molarmassen af den tilsatte natriumsulfit (126g/mol)
- M_{O_2} er molarmassen af ilt (32 g/mol)
- N_S er den tilsatte masse af Natriumsulfit (g)

- [S] er vandets aktuelle sulfit koncentration (ppm)

Ved anvendelse af de allerede kendte konstanter kan ovenstående ligning omskrives til:

$$[S] = 635 \cdot \frac{N_s}{V} - 5 \cdot ([O_2]_{start} - [O_2]_{slut})$$

- 7) Såfremt både ilt og sulfit koncentration er under det ønskede niveau kan den nu afiltede væske anvendes videre i processen. Bemærk at transporten af væsken fra afiltningssreaktoren skal ske uden tilførsel af ilt. Dette kan gøres ved at lede CO₂ ind i reaktoren imens det afiltede vand ledes ud således at der ikke kommer iltholdig luft i kontakt med det afiltede vand.

1.2 Udstyr:

Bemærk: Vægt og iltmåler bør løbende kontrolmåles og kalibreres i overensstemmelse med forskrift i tilhørende manualer, dog anbefales det som minimum at kontrolmåle udstyret 1 gang om måneden.

Tabel 1: Tilsætning af natriumsulfit ved brug af 0.5 ppm iltbuffer

O ₂ start (ppm)	Natriumsulfit (gram pr. 100 L)	O ₂ start (ppm)	Natriumsulfit (gram pr. 100 L)	O ₂ start (ppm)	Natriumsulfit (gram pr. 100 L)
5	3,5	10	7,5	15	11,4
5,1	3,6	10,1	7,6	15,1	11,5
5,2	3,7	10,2	7,6	15,2	11,6
5,3	3,8	10,3	7,7	15,3	11,7
5,4	3,9	10,4	7,8	15,4	11,7
5,5	3,9	10,5	7,9	15,5	11,8
5,6	4,0	10,6	8,0	15,6	11,9
5,7	4,1	10,7	8,0	15,7	12,0
5,8	4,2	10,8	8,1	15,8	12,0
5,9	4,3	10,9	8,2	15,9	12,1
6	4,3	11	8,3	16	12,2
6,1	4,4	11,1	8,3	16,1	12,3
6,2	4,5	11,2	8,4	16,2	12,4
6,3	4,6	11,3	8,5	16,3	12,4
6,4	4,6	11,4	8,6	16,4	12,5
6,5	4,7	11,5	8,7	16,5	12,6
6,6	4,8	11,6	8,7	16,6	12,7
6,7	4,9	11,7	8,8	16,7	12,8
6,8	5,0	11,8	8,9	16,8	12,8
6,9	5,0	11,9	9,0	16,9	12,9
7	5,1	12	9,1	17	13,0
7,1	5,2	12,1	9,1	17,1	13,1
7,2	5,3	12,2	9,2	17,2	13,2
7,3	5,4	12,3	9,3	17,3	13,2
7,4	5,4	12,4	9,4	17,4	13,3
7,5	5,5	12,5	9,4	17,5	13,4
7,6	5,6	12,6	9,5	17,6	13,5
7,7	5,7	12,7	9,6	17,7	13,5
7,8	5,7	12,8	9,7	17,8	13,6
7,9	5,8	12,9	9,8	17,9	13,7
8	5,9	13	9,8	18	13,8
8,1	6,0	13,1	9,9	18,1	13,9
8,2	6,1	13,2	10,0	18,2	13,9
8,3	6,1	13,3	10,1	18,3	14,0
8,4	6,2	13,4	10,2	18,4	14,1
8,5	6,3	13,5	10,2	18,5	14,2
8,6	6,4	13,6	10,3	18,6	14,3
8,7	6,5	13,7	10,4	18,7	14,3
8,8	6,5	13,8	10,5	18,8	14,4
8,9	6,6	13,9	10,6	18,9	14,5
9	6,7	14	10,6	19	14,6
9,1	6,8	14,1	10,7	19,1	14,6
9,2	6,9	14,2	10,8	19,2	14,7
9,3	6,9	14,3	10,9	19,3	14,8
9,4	7,0	14,4	10,9	19,4	14,9
9,5	7,1	14,5	11,0	19,5	15,0
9,6	7,2	14,6	11,1	19,6	15,0
9,7	7,2	14,7	11,2	19,7	15,1
9,8	7,3	14,8	11,3	19,8	15,2
9,9	7,4	14,9	11,3	19,9	15,3

Styring af stripning

Denne styring tager udgangspunkt i en 200L batch reaktor med en kolonnehøjde på 1,3 m og et bundareal på 0,158 m² over hvilket egnede diffusere er jævnt fordelt. Datagrundlaget for styringsvejledningen er baseret på 4 x ¼ tomme rustfri diffusersten/ 0.22 m² svarende til ca. 29 sten i en 200L batchreaktor. Reaktoren vil kunne skaleres så længe højde bibeholdes og flowet samt antallet af diffusere øges proportionalt med volumen.

1.3 Styringsvejledning

- 1) Fyld batchreaktoren
- 2) Sæt CO₂ flow til 35L/min
- 3) Iltkoncentrationen kan herefter følges løbende. Ved opnåelse af den ønskede iltkoncentration stoppes CO₂ flowet i 5 min inden iltkoncentrationen igen aflæses for at sikre tilstrækkelig præcision i målingen.
- 8) Såfremt ilt koncentrationen er under det ønskede niveau kan den nu afiltede væske anvendes videre i processen. Bemærk at transporten af væsken fra afiltningssreaktor skal ske uden tilførsel af ilt. Dette kan gøres ved at lede CO₂ ind i reaktoren imens det afiltede vand ledes ud således at der ikke kommer iltholdig luft i kontakt med det afiltede vand.

Tidsforbruget til stripning afhænger af den initiale iltkoncentration. Erfaringer med 8 ppm hanevand viser at 12 min. CO₂ stripning er tilstrækkeligt til at opnå en iltkoncentration under 0.5 ppm. Højere iltindhold vil forlænge tidsforbruget, dog ikke proportionalt, hvorfor iltkoncentrationer ned til <0.5ppm formodes at kunne opnås på under 30 min stripning ved brug af dansk hanevand til nedbrygning.

ORBISPHERE M1100 LUMINESCENT DISSOLVED OXYGEN SENSOR

Applications

- Beverage



Monitors oxygen in the beverage production process.

Minimal Drift and Annual Calibration

The M1100 sensor provides immediate oxygen readings with a measurement frequency of two seconds. **The instrument carries consistent readings with no drift for 12 months without calibration** (when utilising standard weekly CIP processes), surpassing other optical sensors that display significant drift after only a few months in similar conditions.

Minimal Maintenance Optical Technology

The M1100 pioneered the use of luminescent technology in brewing applications and as a result, the sensor doesn't require the replacement of membranes or any electrolytes. Additionally, the sensor's accuracy is unaffected by process changes or pressure shocks, further reducing maintenance. Annual maintenance is limited to just a few minutes for a zero-point calibration. Chemicals are not required for this process, making the task easier and safer without reducing measurement precision.

Low Level Oxygen Measurement with Accurate ppb

The M1100-L sensor has a lower detection level of 0.6 ppb. This highly accurate instrument's readings are essential to control low oxygen levels in beer production, to decrease unnecessary line stoppages, and to increase production uptime.

High Level Oxygen Measurement with Accurate ppm

The M1100-H sensor has a range of 0-40 ppm, and is ideal for use in wort applications, for example. Even in this harsh wort environment, the instrument maintains very good accuracy and minimal drift. Only a yearly maintenance and calibration will be required in most cases.

Specifications*

M1100 (Low Level Sensor)

Measuring range	0 - 2000 ppb (Dissolved O ₂)
Temperature range	Accurate from -5 to 50 °C Resistant to temperature from -5 °C to 100 °C (23 to 212 °F)
Repeatability	± 0.4 ppb or 1 % whichever is greater
Reproducibility	± 0.8 ppb or 2 % whichever is greater
Accuracy	± 0.8 ppb 2 % whichever is greater
Detection limit	0.6 ppb
Response time	(90 %)< 10 s (gas phase) < 30 s (liquid phase)
Display	0.1 ppb
Calibration	Single point zero calibration with standard 99.999% nitrogen (quality 50) or equivalent oxygen free gas
Sample pressure	1 - 20 bar absolute (14.5 to 290 psia)

M1100 (High Level Sensor)

Measuring range	0 - 40 ppm (Dissolved O ₂)
Temperature range	Accurate from -5 to 50 °C Resistant to temperature from -5 °C to 100 °C (23 to 212 °F)
Repeatability	± 0.015 ppm or 2 % whichever is greater
Reproducibility	± 0.02 ppm or 3 % whichever is greater
Accuracy	± 0.02 ppm or 3 % whichever is greater
Detection limit	0.015 ppm
Response time	< 50 s (liquid phase)
Display	0.1 ppb
Calibration	Two points at cap replacement (zero and air), one during use (air)
Sample pressure	1 - 20 bar absolute (14.5 to 290 psia)

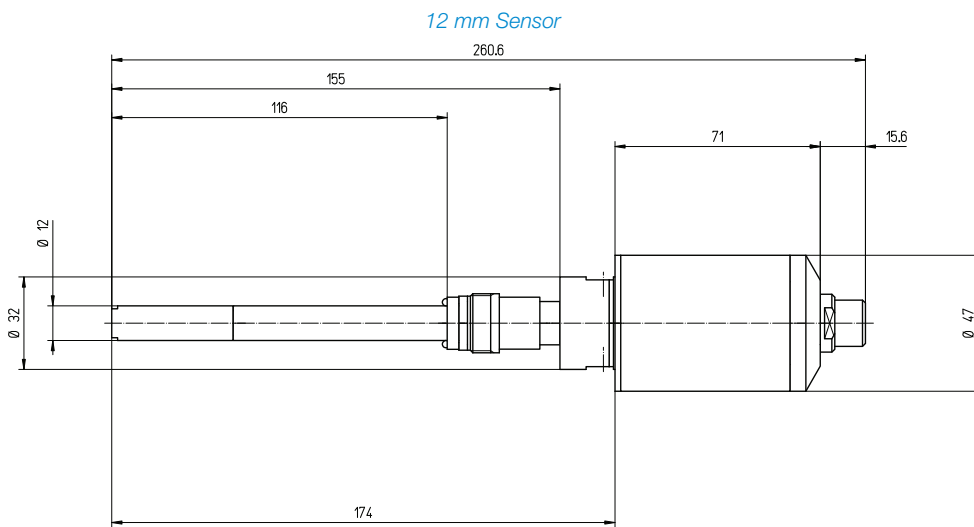
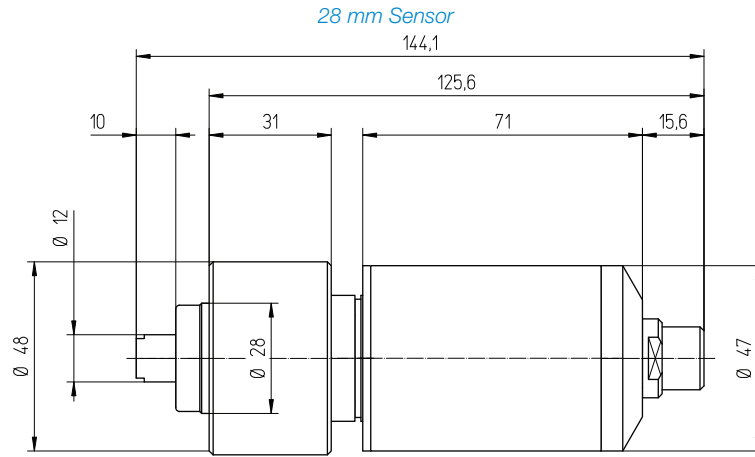
ORBISPHERE 410 Controller

Enclosure Construction	Wall (pipe) mount: stainless steel Panel mount: aluminum
Enclosure waterproof rating	NEMA 4X/IP65
Compliance certifications	EMC: EN61326-1:2006 CE: EN61010-1:2010 ETL, conforming to UL 61010-1 and CSA 22.2 No. 61010-1
Display	Colour TFT touchscreen display
Analogue outputs	3 smart 0/4 - 20 mA (500 ohms) , programmable as linear or tri-linear, configurable to send diagnostics or alarm information
Relays	3 measurement alarm relays (2A-30 VAC or 0.5A-50 VDC), configurable to send diagnostics information 1 system alarm relay (2A-30 VAC or 0.5A-50 VDC)
Communication	RS485 Profibus DP (Optional) Ethernet USB-client to download data from a computer USB-host to download data with a USB memory stick
Data Storage	Rolling buffer or store once mode for up to 1000 measurements and 1000 operator actions Holds calibration records for last 10 calibrations
User Interface	Touch screen panel displays: concentration, trend graph, diagnostics, alarm status, historical data
Dimensions (H x W x D)	230.5 mm x 250 mm x 160 mm
Power supply	Universal 100/240 VAC @ 50/60 Hz, 25 VA 10-36 VDC, 25 W

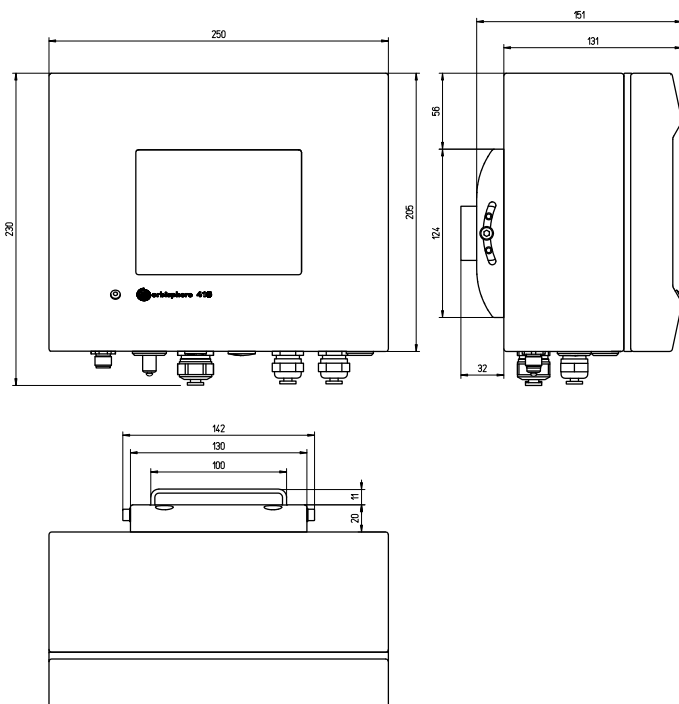
*Subject to change without notice.

Dimensions

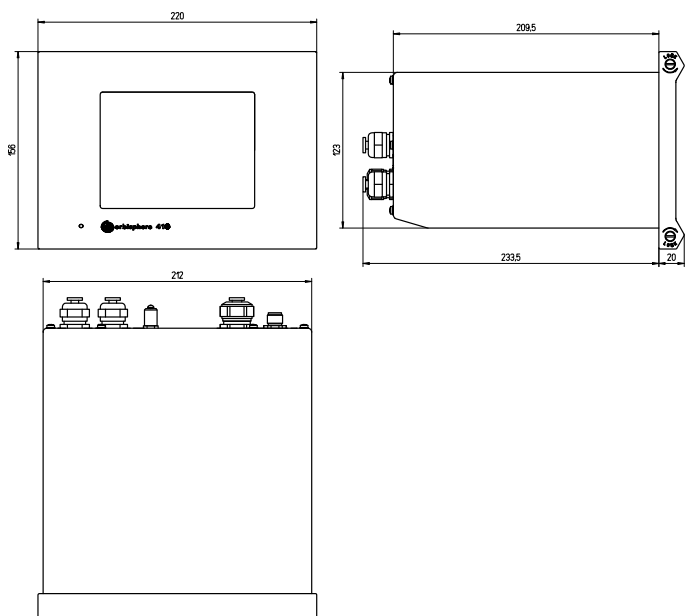
In millimeters.



Controller (Wall / Pipe Mount)



Controller (Panel Mount)



Ordering Information

Pre-Configured Systems

DGKM110H-W1123	Kit containing M1100-S00H sensor, 410M/W1C10000 controller, 32510.03 3m cable
DGKM110H-W11215	Kit containing M1100-S00H sensor, 410M/W1C10000 controller, 32510.15 15m cable
DGKM1100-W1123	Kit containing M1100-S00 sensor, 410M/W2C1000 controller, 32510.03 3m cable
DGKM1100-W1121	Kit containing M1100-S00 sensor, 410M/W2C1000 controller, 32510.10 10m cable

Controllers and Sensors

410M/W1C00000	HACH ORBISPHERE 410 Controller (Wall Mount)
410M/P1C00000	HACH ORBISPHERE 410 Controller (Panel Mount)
M1100-S00	Luminescent oxygen sensor for in-line applications, 0-2 ppm, with 28 mm ORBISPHERE fitting
M1100-S10	Luminescent oxygen sensor for in-line applications, 0-2 ppm, with 12 mm fitting
M1100-S00H	Luminescent oxygen sensor for in-line applications, 0-40 ppm, with 28 mm ORBISPHERE fitting
M1100-S10H	Luminescent oxygen sensor for in-line applications, 0-40 ppm, with 12 mm fitting

Accessories

32003	Sensor insertion and retraction valve; for mounting on Varinline access unit with 28 mm sensor
33095	28 mm stationary housing; for mounting on Varinline access units
33096	PG 13.5 stationary housing or 12 mm sensors; for mounting on Varinline access units
M1100-L	Replacement luminescent spot for low range sensors (0-2 ppm)
M1100-H	Replacement luminescent spot for high range sensors (0-40 ppm)
32510.05	Sensor Cable 5 m (16.4 ft.)
32001.011	Flow chamber in stainless steel (316) with 1/4 inch fittings. Supplied with EPDM O-rings
32001010	Flow chamber in stainless steel (316) with 6mm fittings. Supplied with EPDM O-rings

These are common kits. There are additional options available.

Bilag 4. Styringsvejledning for afltning af vand med sulfit

Styringsvejledninger

Sulfittilsætning og CO₂ Stripning

Styring af sulfittilsætning

Vejledningen antager brug af en lufttæt fuldtopblandet batchreaktor uden betydelig gasfase og med mulighed for tørdosering. Reaktoren kan således skaleres efter ønske så længe den med rimelighed kan antages at være fuldt opblandet.

1.1 Styrringsvejledning

- 1) Fyld batchreaktoren
- 2) Mål iltkoncentrationen
- 3) Beregn massen af Natriumsulfit der skal tilsættes ud fra nedenstående ligning

$$N_S = \frac{([O_2]_{start} - [O_2]_{buffer}) \cdot 2 \cdot V \cdot M_{NS}}{1000 \cdot M_{O_2}}$$

Hvor:

- $[O_2]_{start}$ er den aktuelle iltkoncentration i (ppm)
- $[O_2]_{buffer}$ er den ønskede iltbuffer for at sikre tilstrækkelig omdannelse af sulfit (ppm), 0.5 ppm anbefales.
- V er vandvolumen (L)
- M_{NS} er molarmassen af den tilsatte natriumsulfit (126 g/mol)
- M_{O_2} er molarmassen af ilt (32 g/mol)
- N_S er den tilsatte masse af Natriumsulfit (g)

Ved anvendelse af allerede kendte konstanter kan ovenstående ligning omskrives til:

$$N_S = \frac{([O_2]_{start} - [O_2]_{buffer}) \cdot V}{127}$$

- 4) Afvej og tilsæt Natriumsulfit som tørstof, luk reaktoren og start omrøring.
- 5) Lad reaktionen forløbe i 2 timer, eller til punkt 6 giver tilfredsstillende ilt og sulfit koncentrationer.
 - 2 timer er nok til at afilte fra 20 ppm til 0.5 ppm. Ved afiltning med et lavere ilt buffer niveau forventes tidsforbruget samt usikkerheden på den beregnede sulfitrest at stige markant.
- 6) Kontrolmål Iltkoncentration og beregn tilhørende sulfitkoncentration ud fra nedenstående ligning:

$$[S] = \frac{N_S}{V} \cdot \frac{M_S}{M_{NS}} \cdot 1000 - ([O_2]_{start} - [O_2]_{slut}) \cdot 2 \cdot \frac{M_S}{M_{O_2}}$$

Hvor:

- $[O_2]_{start}$ er den tidligere målte start iltkoncentration i (ppm)
- $[O_2]_{slut}$ er den målte iltkoncentration efter 2 timers reaktion (ppm)
- V er vandvolumen (L)
- M_{NS} er molarmassen af den tilsatte natriumsulfit (126g/mol)
- M_{O_2} er molarmassen af ilt (32 g/mol)
- N_S er den tilsatte masse af Natriumsulfit (g)

- [S] er vandets aktuelle sulfit koncentration (ppm)

Ved anvendelse af de allerede kendte konstanter kan ovenstående ligning omskrives til:

$$[S] = 635 \cdot \frac{N_s}{V} - 5 \cdot ([O_2]_{start} - [O_2]_{slut})$$

- 7) Såfremt både ilt og sulfit koncentration er under det ønskede niveau kan den nu afiltede væske anvendes videre i processen. Bemærk at transporten af væsken fra afiltningssreaktoren skal ske uden tilførsel af ilt. Dette kan gøres ved at lede CO₂ ind i reaktoren imens det afiltede vand ledes ud således at der ikke kommer iltholdig luft i kontakt med det afiltede vand.

Styring af stripning

Denne styring tager udgangspunkt i en 200L batch reaktor med en kolonnehøjde på 1,3 m og et bundareal på 0,158 m² over hvilket egnede diffusere er jævnt fordelt. Datagrundlaget for styringsvejledningen er baseret på 4 x ¼ tomme rustfri diffusersten/ 0.22 m² svarende til ca. 29 sten i en 200L batchreaktor. Reaktoren vil kunne skaleres så længe højde bibeholdes og flowet samt antallet af diffusere øges proportionalt med volumen.

1.2 Styringsvejledning

- 1) Fyld batchreaktoren
- 2) Sæt CO₂ flow til 35L/min
- 3) Iltkoncentrationen kan herefter følges løbende. Ved opnåelse af den ønskede iltkoncentration stoppes CO₂ flowet i 5 min inden iltkoncentrationen igen aflæses for at sikre tilstrækkelig præcision i målingen.
- 8) Såfremt ilt koncentrationen er under det ønskede niveau kan den nu afiltede væske anvendes videre i processen. Bemærk at transporten af væsken fra afiltningssreaktor skal ske uden tilførsel af ilt. Dette kan gøres ved at lede CO₂ ind i reaktoren imens det afiltede vand ledes ud således at der ikke kommer iltholdig luft i kontakt med det afiltede vand.

Tidsforbruget til stripning afhænger af den initiale iltkoncentration. Erfaringer med 8 ppm hanevand viser at 12 min. CO₂ stripning er tilstrækkeligt til at opnå en iltkoncentration under 0.5 ppm. Højere iltindhold vil forlænge tidsforbruget, dog ikke proportionalt, hvorfor iltkoncentrationer ned til <0.5ppm formodes at kunne opnås på under 30 min stripning ved brug af dansk hanevand til nedbrygning.

Bilag 5. Brochure Platoanlæg

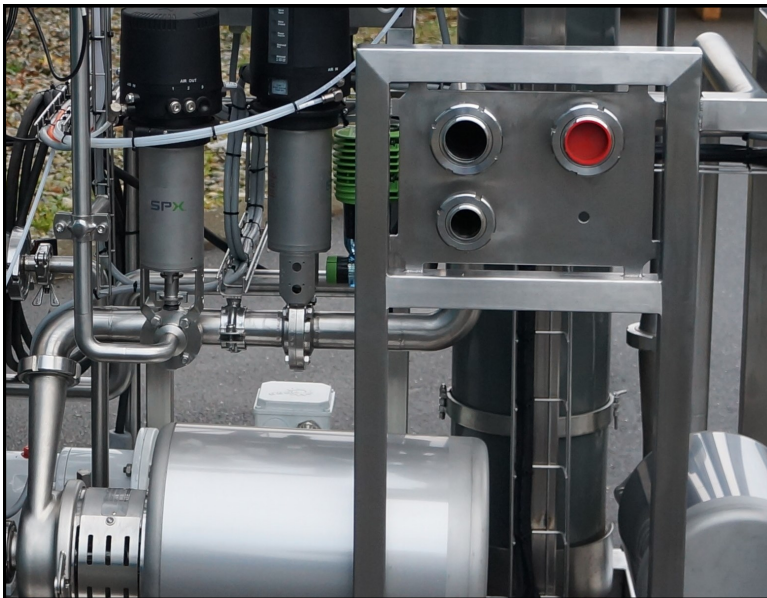


SILKEBORG MASKINFABRIK A/S

PLATOANLÆG

PLATO REGULERING OG
NEDBRYGNING

AFILTNING AF BRYGVAND



SILKEBORG MASKINFABRIK A/S
Tlf.: +45 87 22 48 00

Kejlstrup Tværvvej 1
www.smf-as.dk

DK-8600 Silkeborg
smf@smf-as.dk



Platoanlæg til afiltning af vand

Nedbrygning eller "High Gravity Brewing" har i 40 år været anvendt som produktionsmetode på de store bryggerier. Metoden beror på stærk brygning og gæring. Herefter blandes øllet med carboniseret afiltet vand inden tapning. De økonomiske, produktionsmæssige og miljømæssige fordele er store.

Teknologien nu udviklet til anvendelse i større mikrobryggerier og regionale bryggerier.

Vores Platoanlæg afilter vand ned til 0,02 ppm ilt. Det giver mulighed for:

- Nedbrygning i tryktank, normalt op til 40%
- Nedbrygning i cylindrokønik tank efter endt modning og udtag af gær, normalt 20%
- Platoregulering
- Mæskning med afiltet vand
- Opstart og tømning af filtre med afiltet vand
- Opblanding af humle til tørhumling i afiltet vand
- Tilberedning af koncentrat af juice og saft med afiltet vand



Nedbrygning består i at der brygges koncentreret og at øllet gæres og modnes inden det blandes med carboniseret afiltet vand til produktstyrke før filtrering eller tapning.

Nedbrygning giver store energibesparelser, desuden øges brygstørrelsen og tankparkens kapacitet med mængden af tilført vand. Der spares tilsvarende arbejdskraft samtidig med at spild reduceres.

Der er en tendens til at det nedbryggede øl smager lidt mere fyldigt, og at det er finere i smagen. Det har desuden forbedret fysisk stabilitet og forbedret flavour stabilitet.

Ved gæring af urt over 18 plato ændres smagen lidt. Ved stærk nedbrygning kan skumstabiliteten mindskes, men det kan der korrigeres for i mæske processerne og i recepten.

Afhængig af tappeudstyret og operatørens omhu sker der iltoptag ved tapning. Ligeledes sker der iltoptag ved transport og filtrering. Man bør kende iltindholdet i eget tappet øl, hvis det f.eks. er 0,2 ppm er det tilstrækkelig af afilte til 0,05 eller 0,1 ppm.

Mæskning med vand der indeholder 1 ppm ilt giver lysere øl med en tydelig forfinet klar—tysk—maltsmag. Metoden gennemføres bedst med premashing, dvs. befugtning af den knuste malt lige inden den falder ned i mæsken.



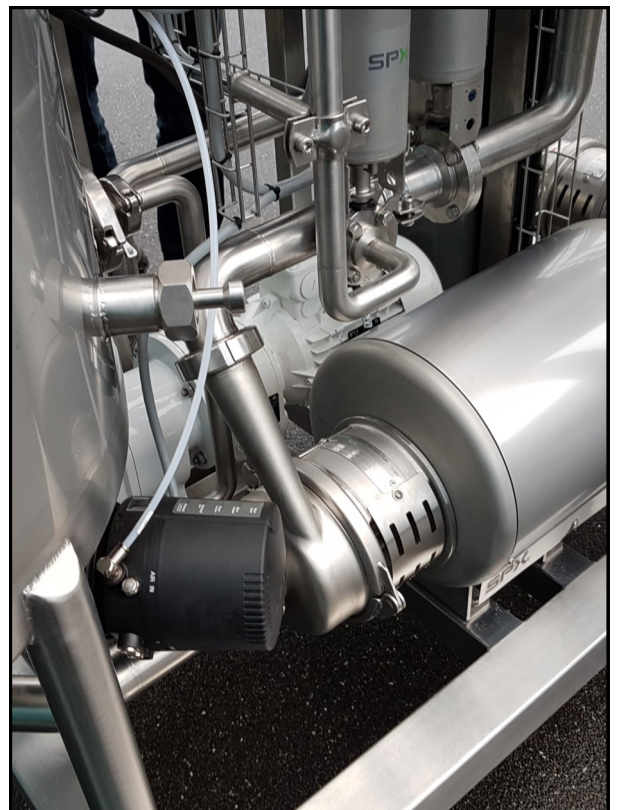
Beskrivelse:

Anlægget leveres på en rustfri ramme på hjul, og det er derfor nemt at flytte rundt i produktionen. Anlægget er fuldautomatisk, og det afilter vand i tre valgfrie niveauer, hvor det laveste niveau er 0,02 ppm ilt. Vandet behandles og opbevares i en tank på 450 liter forsynet med mandeluge. Heraf er de 400 liter disponeret som produkt og de 50 liter er valgfrit disponeret som produkt eller tab i bryggeriets ledninger m.m.

Ved anvendelse tilsluttes anlægget forsyningsvand og det valgte iltniveau aktiveres. Efter 1 time er vandet klar til brug.

CIP gennemføres centralt eller decentralt. Processen er som anlæggets andre funktioner automatiseret.

Længde	235 cm
Bredde	80 cm
Højde	275 cm
Tankkapacitet	400/450 l
Iltmåler	Kalibreres en gang årligt
Iltmåler område	2,75—0,01 ppm ilt
Indgående vandfilter	100 my
Udgående vand/UV anlæg	75 w (option)
Udgående pumpe	3 kW
Elforbrug/batch	≈ 2,8 kWh
Kulsyreforbrug/batch	≈ 3 kg.
Emission af kulsyre/batch	≈ 2 kg.



Business case

Sandwalls bryggeri ved Borås havde i 1974 en produktion på 125.000 hl øl om året, hvilket for brygværk, tankpark, tapperi og tekniske installationer var bryggeriets maksimalt mulige produktion. Efter 3 år var produktionen vokset til 190.000 hl øl om året.

Væksten blev muliggjort af at bryggeriet som det første i Norden etablerede nedbrygning som produktionsmetode i stedet for at anskaffe nye gærtanke og lagertanke. Desuden blev der installeret en ny tappekolonne og brygværket blev effektiviseret.

Efter de 3 år var bryggeriets energiforbrug stort set uændret, der var stort set uændret omkring 125 medarbejdere i produktionen og der var etableret eksport af øllet i tankbil til Danmark.

I forbindelse med eksporten og kundens kendskab til nedbrygning som produktionsmetode blev øllet underkastet grundige kemiske, mikrobiologiske og organoleptiske analyser hos det daværende førende institut Alfred Jørgensen i København. Det blev bedømt fejlfrit og godt på alle måder.



SILKEBORG MASKINFABRIK A/S

Silkeborg Maskinfabrik A/S blev stiftet i 1995, men vores erfaring med produktion af tanke, komponenter og units til fødevarerindustrien går meget længere tilbage.

Vi har 4000 m² med både maskinværksted og stor rustfast smedefdeling, hvor vi bl.a. producerer små og store tanke.

Vi leverer til store og små fødevarer virksomheder samt projektvirksomheder indenfor fødevarerindustrien i Danmark, EU, Østen og Mellemøsten. Vi er bl.a. godkendt som leverandør til Arla Foods, Tulip og Novo Nordisk.



- De viste fotos er vejledende

KONTAKT OS:

Silkeborg Maskinfabrik A/S

Kejlstrup Tværvæg 1

DK-8600 Silkeborg

+45 87 22 48 00

www.smf-as.dk

smf@smf-as.dk

Bilag 6. Afiltet vand i bryggeriindustrien

Platoregulering og kontrol af oxidationsprocesser i bryggeriindustrien – Platoanlæg til afltning af vand

Baggrund

Silkeborg Maskinfabrik A/S ved Frank Torhus har sammen med Birk Consult ApS ved William Frank udviklet udstyr/Platoanlæg til afltning af vand og nedbrygning/Platoregulering. Dette udstyr muliggør, at mikrobryggerier og mindre konventionelle bryggerier kan opnå de samme kvalitetsmæssige, økonomiske og miljømæssige fordele, som i dag kun er tilgængelige for de store bryggerier.

Samarbejdet er støttet af Miljøstyrelsen under MUDP ordningen. Silkeborg Maskinfabrik fremstiller udstyr til fødevarerindustrien og er godkendt som leverandør til Arla og Novo.

Håndtering af ilt/oxidation i bryggeriindustrien har helt afgørende betydning for at processerne forløber optimalt, og for at slutproduktet er af bedste kvalitet.

Ilt er nødvendig for at opnå tilfredsstillende gæringsprocesser herunder en effektiv propagering. Desuden har ilt positiv betydning for modningen af øl i træfade mm., herunder en mulig modning ved flaskelagring.

Al anden tilførsel af ilt under bryg-, gærings-, filtrerings-, nedbrygnings-, tappe- og transportprocesserne er skadelig. Tilførsel af selv små mængder ilt efter gæring og modning kan være ødelæggende for øllets kvalitet afhængig af øltype. Lyse lette og svagt humlede øl er ekstremt modtagelige for iltens skadevirkning modsat stærke mørke øl, der besidder et betydeligt potentiale til at modstå oxidation.

Ledningsvand indeholder typisk omkring 10 ppm ilt. Da skadevirkningerne kan ske ved iltindhold i øl på 0,1 ppm eller lavere ses, at det er yderst vigtigt at undgå indblanding af ledningsvand i øllet.

Udelukkelse af ilt opnås ved hensigtsmæssig håndtering af alle enhedsoperationer samt ved anvendelse af vand med lavt iltindhold ved processer, hvor vand indgår som ingrediens, eller hvor tilfredsstillende forhold ikke kan opnås på anden måde. Disse processer omfatter

- 1) Brygning
- 2) Filtrering og transport
- 3) Tapning
- 4) Nedbrygning/Platoregulering

Brygning

Iltoptag under mæskeprocesserne resulterer i

- 1) Mørkere urt og øl
- 2) En mindre kompleks og mere rå smag i det færdige øl
- 3) Formindsket aromastabilitet
- 4) At nedbrydning af betaglucaner og stivelse hæmmes
- 5) At forgæringsgraden mindskes
- 6) At sikrarbejdet hæmmes

Metoderne til at undgå iltoptag omfatter

- 1) Mæskning med afiltet vand
Niveauet for iltindholdet ved mæskning er omdiskuteret. Nogle angiver 1 ppm eller lavere, andre anser at lidt højere værdier er ok eller gavnlige. Eftergydning vand der holder 80 grader eller mere i tanken holder typisk knap 2 ppm, hvilket anses for ok.
- 2) Indpumpning af det afiltede vand nedefra
- 3) Foranstaltninger omkring møllen
Indsprøjtning af afiltet vand i indtag til befugtning af den malede malt. Dette kan ofte etableres under eksisterende forhold
- 4) Kontrol af hastigheden på omrøreren
- 5) At man undgår hvirveldannelse ved indpumpning

Ovenstående punkter 3 – 5 giver ikke mening, hvis punkt 1 og 2 ikke er opfyldt.

Filtrering og transport

Ved slutning af gærings- og modningsprocesserne er iltindholdet i øllet 0,01 ppm eller lavere, og tilført ilt kan ikke længere fjernes ved de biologiske processer i øllet.

Ilt tilføres typisk øllet ved følgende processer:

- 1) Luft i hulrum og ledninger, der ikke er fuldstændigt afiltet.
Luft indeholder godt 20 % ilt. I en liter luft er der 300 mg ilt svarende til 3 mg/l hvis ilten opløses i 1 hl. 1 liter luft kan således ødelægge kvaliteten i adskillige hl øl.
- 2) Anvendelse af kulsyre der er opblandet med luft.
- 3) Åbninger og ventiler mm. der ikke er lukkede.

Kontrol af iltoptag opnås primært ved at anvende afiltet og kimfrit vand til at skylle ledninger inden transport af øl og til belægning af filter mm. Vandet skubbes herefter ud af øllet, hvilket giver et mindre tab på grund af blanding af øl og vand. Desuden bør man af kvalitetsmæssige grunde være omhyggelig med ikke at anvende for meget af efterløbet. Hvor det er muligt at aflufte rørledninger mm. bør dette udføres omhyggeligt. Ved tømning af tanke, bør der anvendes kulsyre tilførsel i tanken.

Tapning

Iltoptag ved tapningen er helt beroende på udstyrets kvalitet og operatørernes omhu. Man bør kende iltindholdet i eget tappede øl. Dette bør være 0,1-0,2 ppm eller lavere. Mange øl indeholder 0,2-0,3 ppm ilt.

Nedbrygning

Baggrund

Nedbrygning eller High Gravity Brewing (HGB) omfatter brygning af urt og dermed øl, der er stærkere end den øl, der skal tappes. Inden tapning fortyndes øllet med vand, så den korrekte styrke opnås. Da vandet, der anvendes til fortynding, ikke skal opvarmes og koges i brygværket, indebærer metoden betydelige økonomiske fordele. Desuden indebærer implementering af metoden, at en given tankpark vil kunne producere tilsvarende mere øl.

Metoden er kun udviklet til "store" bryggerier, hvor vandet typisk tilføres i ølledningen før eller efter filtreringen.

Med udstyr til afiltning af vand kan "mindre" bryggerier anvende HGB og dermed opnå de samme økonomiske fordele, som de store bryggerier har i dag.

Brygning og gæring af HGB øl

Implementering af HGB processer omfatter håndtering af problemstillinger omkring omlægning af produktionen af eksisterende øl og brygning af nye øl.

- 1) Ved omlægning af brygningen af eksisterende øl er det vigtigt at sikre, at ændringerne ikke kan registreres i det færdige produkt. Dette sikres ved at brygge de stærke bryg med en maksimal styrke omkring 16 - 17 Plato. Mørke og kraftigt smagende øl kan brygges med højere Plato uden at ændringerne i processen kan registreres.
Ovenstående skyldes at gæring og modning af øl med øget Plato samtidigt medfører dannelsen af biprodukter som højere alkoholer og estre, der kan give det færdige øl en afvigende smag sammenlignet med den oprindelige øl. Forskellen opleves oftest som en positiv forskel.
Ved at accelerere gæringen med tilsætning af ekstra gær og med tilførsel af ekstra ilt under nedsvalingen vil den øgede tendens til dannelse af højere alkoholer og estre blive mindsket.
- 2) Ved produktion af nye øl, hvor der ikke skal rammes en specificeret smag er det alene gærens egenskaber, der sætter grænser. Her er tilførsel af ekstra gær og ilt særlig vigtig. Eventuelt kan der tilføres ilt i tanken indenfor det første døgn. Desuden er det vigtigt at udtage trub få timer efter tanken er fuld og at være omhyggelig med gærføringen.

Graden af nedbrygning afhænger meget af, hvordan bryggeriet er indrettet, og hvilke øl der fremstilles. Man kan vælge at nøjes med Platoregulering, hvorved forstås, at der kun brygges "lidt" stærkere end det planlagte produkt. Derved kan man altid ramme øllets specifikation mht. alkohol. Dette kan især være interessant ved stærke bryg eller bryg, der indeholder stoffer, der hæmmer gæringen. Ellers nedbrygges typisk med 20 -30 %. Nogle bryggerier nedbygger med 40 %. Mikrobryggerier, der typisk anvender cylindrokønske tanke, hvor gærings- og modningsprocesserne løber færdige, kan med fordel nedbrygge med omkring 25 %, da dette svarer til tankenes tilgængelige tomrum efter skummet har lagt sig og der er taget gær ud. Denne metode har samtidig den fordel, at styringen tager udgangspunkt i simple massefylde- og volumenmålinger.

Øllets skum tager skade af nedbrygning, hvorfor især mæskeprocesserne skal tilrettelægges så skumstabiliteten er bedst mulig. For nogle øltyper vil manglende skumstabilitet sætte en grænse for, hvor meget der kan nedbrygges.

Udnyttelsen af humlen vil også være belastet af HGB processerne, idet denne falder jo højere Plato øllet har og jo mere humle, der tilsættes. Dette kan løses ved at overkorrigere humletilsætningen og/eller ved tilførsel af isomeriseret humleekstrakt og humlearoma til nedbrygningsvandet. Korrektionen er helt afhængig af valg af humler og bryggeriets indretning.

Saltindholdet i nedbrygningsvandet bør være det samme som i brygvandet, ligesom kulsyreindholdet bør være på samme niveau, som i det øl det tilføres.

Platoanlægget giver mulighed for nemt at tilføje ekstra salte for at fremstille specielle øltyper – for eksempel sulfat for at lave Burton on Trent øl - ligesom der kan tilsættes humlekomponenter, farve og aromastoffer efter ønske. Den eneste begrænsning er at de tilførte stoffer ikke må "skygge" for UV behandlingen af nedbrygningsvandet, der sker inden dette tilføres øllet. Dette selvfølgelig forudsat at UV behandling ikke er valgt fra, fordi øllet alligevel bliver pasteuriseret før eller efter tapningen.

Iltniveau i nedbrygningsvandet

Store anlæg til fremstilling af iltfrit vand til nedbrygning kan fjerne ilt til et niveau på 0,02 ppm, hvilket sikrer lavest mulig iltpåvirkning af øllet forudsat at de øvrige processer herunder især tapning også er optimeret fuldt ud. Da det bedst opnåelige iltniveau for mikrobryggerierne nytappede øl er 0,1 -0,2 ppm, og da det meste mikrobryg bliver tappet med 0,2 – 0,3 ppm ilt måske højere, giver det ikke mening at tilstræbe så lavt et niveau. Desuden er der meget stor forskel på de enkelte øltypers resistens mod iltning, hvor det er de lyse lette øltyper der har mindst resistens.

Med kendskab til den eget udstyrs effektivt mht. undgåelse af iltoptag herunder især tappemaskinens effektivitet samt under hensyntagen til graden af nedbrygning bør det enkelte bryggeri vælge et niveau for alle typer eller to niveauer for henholdsvis følsomt og ikke følsomt øl. For et typisk mikrobryggeri, hvor det færdige øl holder 0,3 ppm ilt, forekommer 0,2 ppm ilt i nedbrygningsvandet et naturligt valg for de følsomme øltyper. Platoanlægget kan reguleres til forskellige ilt niveauer. Afhængig af valget tager det mellem en halv og godt en time at afilte nedbrygningsvandet.

Bilag 7. Tilsætning af farveøl og salte mm.

Tilsætning af farveøl og salte mm. i forbindelse med nedbrygning og anvendelse af Platoanlæg

Baggrund

Platoanlæg til bachvis afiltning af vand muliggør tilsætning af forskellige smagsgivere mm. inden afiltningen påbegyndes. Da afiltningen samtidig vil fjerne hovedparten af eventuelle aromastoffer, bør der ikke tilsættes humlearomaer, mens isomeriseret humle kan anvendes. Hvor der er installeret UV behandling af nedbrygningsvandet, bør der ikke anvendes ekstrakter mm. der skygger for UV behandlingen.

Salte

Nedenstående er de salte beskrevet, der kan anvendes for at påvirke øllets smag/stil. Angivelserne for dosering skal fratrækkes lednings/nedbrygningsvandets naturlige saltindhold.

1) *Calcium*

Calcium har kun ringe egensmag, men det anvendes ofte som klorid eller sulfat, hvor det er anjonens egenskaber der er ønsket.

2) *Magnesium*

Magnesium giver en let syrlig bitterhed i lave koncentrationer. Dosering: Op til 30 ppm. Kun lidt højere værdier giver en adstringerende smag.

3) *Natrium*

Natrium giver en let sur/salt smag i lave koncentrationer. Dosering: Op til 60 ppm.

4) *Sulfat*

Sulfat giver en mere kantet, tør og fyldig smag til især stærkt humlet øl. Det bør ikke anvendes sammen med humletyper, der typisk anvendes til pilsner øl, da det modvirker disse humlers lethed i smagen. Anvendelse af sulfat sammen med meget natrium og /eller klorid kan give øllet en kunstig mineralsmag. Dosering: Op til 150 ppm med mindre man vil brygge typisk Burton on Trent øl eller Dortmund øl, der holder henholdsvis 610 og 330 ppm sulfat.

5) *Klorid*

Klorid giver en mere fyldig og sødlig smag. Desuden forbedres det færdige øls stabilitet og klarhed. Dosering: 10 – 100 ppm. Dog max 50 ppm, når der samtidigt anvendes sulfatilsætning.

Øvrig dosering

Isomeriseret humleekstrakt kan købes i flydende form. Det er let at arbejde med og systematisk anvendelse letter arbejdet med humletilsætning i brygværket.

Farveøl

Farveøl købes ofte som "Sinamar" fra Weyermann malteriet i Bamberg. Det er sterilt, det kan holde sig i kølerum, og det kan doseres via en simpel afvejning. 14 gram tilfører 1 EBC i 1 hl øl. – forudsat det tilsættes nedbrygningsvandet.

Ekstrakter

Ved fremstilling af ekstrakt ved opløsning af ekstraktgiveren i en vand/alkohol blanding skal der anvendes afiltet vand ved blanding med alkohol, og det skal under blandingen omhyggeligt sikres, at der ikke optages ilt. – Det er sikrest et trykke blandingen ind i nedbrygningsanlægget efter afiltning af nedbrygningsvandet. Alternativt kan der gennemføres forsøg, så man sikrer sig at afiltningen af nedbrygningsvandet ikke samtidig fjerner aromastofferne fra ekstrakten.

Bilag 8. HGB - Overheads fra Beverage DAY KU Juni 2018

HGB – HIGH GRAVITY BREWING NEDBRYGNING

- **Metoden består i at der brygges stærkt – før tapning tilføres øllet afiltet karboniseret (saltet) vand**
- **Der tilføres typisk 20-40 % vand**
- **Tilsvarende energibesparelser og forøgelse af tankparkens kapacitet**
- **Forbedret produktivitet**
- **Håndterbare kvalitetsforandringer – mest positive**
- **Udviklet til lager/pilsner, dog mere egnet til mikrobryg**



SILKEBORG MASKINFABRIK A/S

METODEN TAGES I BRUG SLUT 1970-ERNE

- **Sandwalls Ångbryggeri 1974 - 125.000 hl øl/år**
- **Sandwalls Ångbryggeri 1978 – 190.000 hl øl/år**
- **Energiforbruget var lidt forøget**
- **Uændret 125 personer i produktionen**
- **HGB etableret 1975**



SILKEBORG MASKINFABRIK A/S

NORDISK MINISTERRÅD RAPPORT OM BAT TEKNOLOGIER 2011

- **HGB defineres som BAT teknologi**
- **Ingen mindre bryggerier i Norden anvender HGB**
- **Grænsen er 120.000 hl øl/år**
- **Draft til EU regulering**



SILKEBORG MASKINFABRIK A/S

SILKEBORG MASKINFABRIK A/S

- **4000 m2 med maskinværksted og rustfast smedeafdeling**
- **Leverer til store og små fødevarevirksomheder**
- **Leverer til Arla, Tulip og Novo Nordisk**
- **Rødder tilbage til Paasch & Silkeborg**



SILKEBORG MASKINFABRIK A/S

PLATOANLÆG AFILTNING AF VAND

- **Mobilt eller stationært – Fylder en lang palle**
- **Batch på 450 l vand afiltes i løbet af en time**
- **3 valgfrie niveauer – laveste 0,02 ppm ilt**
- **Indgående filter – Udgående UV behandling**
- **Fuldautomatisk**



SILKEBORG MASKINFABRIK A/S

PLATOANLÆG TIL AFILTNING AF VAND



SILKEBORG MASKINFABRIK A/S

HÅNDTERING I MIKROBRYGGERIER

- **Produktion til vandtank**
- **Produktion til øl i ølkam**
- **Direkte i CCT – pasteuriseret og upasteuriseret øl**
- **Direkte i CCT – flaskemodnet øl**
- **Start/slut filtrering**
- **Håndtering af humle til tørhumling**
- **Vand til indmæskning**
- **Fremstilling af saft og juice fra koncenterater**
- **Skubbe få HGB bryg/Trække produkter**



SILKEBORG MASKINFABRIK A/S

KVALITET

- **Forandringer i skumstabilitet er håndterbare**
- **Lidt flere estre mm. – øllet opleves mere fyldigt**
- **Forbedret fysisk stabilitet og renere smag**
- **Mere ensartet produktion**

- **HGB er udviklet til produktion af lagerøl/pilsner på de store bryggerier, men metoden er meget mere egnet til mikrobryggeriernes øltyper. De har hidtil ikke kunnet anvende HGB på grund af prisen**



SILKEBORG MASKINFABRIK A/S

BILLIGERE BEDRE OG BÆREDYGTIGT

- **Besparelser i anlægsinvesteringer**
- **Energibesparelser**
- **Besparelser i råvareforbrug**
- **Arbejdskraftbesparelser**
- **Besparelser ved rengøring**
- **Miljøforbedringer**
- **Positive kvalitetsforandringer**



SILKEBORG MASKINFABRIK A/S

Bilag 9. Scandinavian Brewers Review 75 2018

HIGH GRAVITY BREWING IN SMALL BREWERIES

BY WILLIAM FRANK. E-MAIL: WILLIAM-FRANK@OUTLOOK.DK

High Gravity Brewing – explained in the article below – is a very well-established technique in larger breweries, but it has not yet been embraced by the smaller craft breweries. This is partly because the self-proclaimed experts and opinion leaders within and without our industry frown upon HGB, much in the same way as filtration and pasteurization is not considered ‘comme-il-faut’ in the brewing of craft beer. Another good reason for the lack of HGB use in craft brewing is that the technology needed in order to carry out HGB in a fashion that does not compromise beer quality has been considered too expensive. William Frank - along with his wife, Else Birk, who has been the CEO from the beginning - the man behind the well-established Danish craft brewery Grauballe Bryghus, has the ‘flaw’ of being a fully qualified Master Brewer, and, in the early part of his career in the 1970s, William also had the experience of introducing HGB in a smaller Swedish regional brewery. This created the heretical idea of applying HGB in a craft brewery. The article below is William’s own story about how this came about and how it went.

PREHISTORY

High Gravity Brewing – HGB – originated in the United States in the late 1960s. The method consists of brewing, fermenting and storing one or more specific beer types substantially stronger – 15-30% is the norm – than the strength of the final beer, and, immediately before the bottling, adjusting the strength using gravity liquor (purified, de-aerated, mineral-adjusted, diluted and carbonated water) to finished beer strength. This saves capacity corresponding to the dilution rate and a similar amount of energy in the brewery. From the invention in the late ‘60s, the method spread to South Africa and some other countries. In 1974, I worked at Sandwalls Ångbryggeri in Borås as Technical Manager. At that time, the brewery had 200 employees, of whom 125 worked in the production. The annual production was 125,000 hectolitres of beer and almost 100,000 hl of soft drinks. Beer production consisted primarily of ‘mellanøl’, beer of approx. 4.5% ABV. Through connections in Cape Town, the brewery had heard about HGB, and, at the time of my employment, we already experimented with water pressed into bright beer tanks before bottling.

In connection with the establishing of a new filter room with operating access to 6 bright beer tanks of 500 and 750 hl, HGB was established, where the gravity liquor was introduced into the beer line between the diatomaceous earth (kieselguhr) filter and the plate filter. The brewery was the first in the Nordic region using the method.

When I left the brewery in 1978, production had increased to 190,000 hl of beer without use of significantly more staff and with substantially the same energy costs. Except for pressure tanks, the tank park was unchanged. Bottling capacity was expanded with a 25,000 bottles/hour bottling line.

SUPPORT BY THE DANISH ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY

In 2011, the Nordic Council of Ministers prepared a report on BAT (Best Available Technology) technologies in large and small breweries in the Nordic countries. The report concluded that HGB was not used by any breweries with a production below 120,000 hl per year. The reason was primarily that the method was not economically available.



In 2015, I put in an application to the Danish Environmental Protection Agency for support in developing small-scale HGB. The solution aimed at compact and mobile equipment; in addition, the handling should be 'unproblematic'. Silkeborg Maskinfabrik A/S was co-applicant, and my former employer DHI (Danish Institute of Hydraulics) was subcontractor. We received a grant in December 2015.

MOBILE FACILITY FOR WATER DEOXYGENATION

The plant developed consists of a 450-litre tank, with equipment for deoxygenating the water – or gravity liquor – to three selected levels within one hour, the lowest level being 0.02 ppm oxygen. The incoming water is filtered and, if necessary, UV treatment of the outgoing liquid is executed so that the gravity liquor can be added to the beer germ-free. The machine automatically takes in water, deoxygenates it to the desired level, and announces that the water is ready. The tank is equipped with a hatch so that salts, etc., can be added to the water as required.

The equipment is mounted on a frame on wheels and measures 2.4 by 0.8 metres. If required, the equipment can be adapted to special requirements of a specific brewery.

HANDLING IN SMALL BREWERIES

Through contact with 20 Danish small breweries, we have experienced two different methods of applications.

- Production to water tank – approx. 100 hl / day. The gravity liquor is supplied to the beer in the pipeline to the bright beer/ bottling tank or directly at the bottom of the tank.

- Directly in the bottom of the CCT (cylindroconical combined fermentation and maturation tank) after finishing fermentation, maturation, cooling and withdrawal of yeast.

The latter method will provide large capacity savings on the fermentation/maturation side, as the limiting factor for capacity utilization on cylindroconical combi tanks is the 15 – 30 % extra headspace in such a tank allowing for foaming during primary fermentation. This 10 - 20% plus a 2 - 4% extra from the yeast harvest from the tank is thus available and vacant after completion of primary fermentation.

In the production of bottle-fermented beer, the beer is typically pumped into a new CCT, where sugar brine is laid at the bottom. This replacement can be avoided if the sugar brine is introduced into the primary CCT before the gravity liquor is added. This will save product losses in the beer pipe and in the extra CCT and save chemicals, energy and time for cleaning the additional CCT. Production planning is thus also facilitated.

In addition to the above applications, the deoxidized water can be used for the start and the end of filtration, as well as for mashing-in liquor. In the manufacture of orange juice and fruit juice based on concentrates, problems with browning and lack of aroma and taste stability can now be avoided.

ECONOMIC AND ENVIRONMENTAL IMPACT OF HGB

The example of Sandwalls Ångbryggeri clearly demonstrates HGB's great advantages. With a given tank park, the production can, by using HGB technology, increase with the amount of the gravity liquor supplied. Typically 20-30-40%. Similarly, energy costs are reduced in connection with heating and boiling in the brewhouse and in connection with tank cooling. In addition, work force requirements for brewing and cleaning are reduced. Waste is reduced as is the consumption of chemicals and energy for cleaning.

HGB'S RESTRICTIONS AND HANDLING OF THESE

HGB implies that the individual brew should be brewed stronger corresponding to the subsequent addition of gravity liquor. With increased Plato values of mash and wort, the yield is reduced in the brewery. Therefore, relatively more malt and some more hops should be used. Higher Platos also affect the yeast, resulting in changes in the aroma, flavour and taste, flavour and physical/chemical stability and foam formation,



depending on the beer type, strength in % Plato and the relative amount of gravity liquor added.

If you stick to Original Extracts of 16 Plato or less and 20% de-brewing, the changes are marginal; at 18% Plato, the changes are still manageable, and, even at 22% Plato, the process is applicable when introducing a new beer. The current textbooks such as Kunze provide comprehensive guidance on handling the production.

QUALITY CONSIDERATIONS

The use of HGB will result in the production being more consistent with regard to alcohol (due to the active adjustment of the alcohol levels involved in the HGB process).

The higher Original Extracts during primary fermentation will result in a slightly changed balance, primarily with regard to ester level and composition, secondarily as regards the other volatile flavouring components such as alcohols, aldehydes and ketones, volatile acids, etc. My personal experiences from Sandwalls Ångbryggeri were that the customers experienced the beer as 'fuller and slightly better', that is, an improved taste quality.

The physical stability of the beer is improved and the taste will appear 'cleaner'. This is because a higher concentration of proteins and tannins during both boiling and cold stabilization will provide a more efficient precipitation. By the addition of gravity liquor directly to the CCT, the higher filling of the CCT will also result in a relatively better removal of yeast residues, etc.

The head retention (foam stability) will be impaired by HGB. For most beers, this will not be a problem if you stay below 20% de-brewing. The vast majority of the beer types produced by the small breweries have a much higher foaming potential and also much better head retention than pilsner/lager beer, which is the beer type to which the HGB processes have historically and classically been used by the larger breweries. However, with higher water addition, it may be necessary to work with the recipe to compensate. For example, wheat (malted or unmalted) or oats (normally unmalted) in just a few percent of the raw materials can produce very significant improvements in the foam quality of a beer.

THE FUTURE OF HGB IN SMALL BREWERIES

We have seen a great interest in HGB from many small breweries. Implementation of this brewing method will make the production at small breweries more sustainable, and the significant savings in capacity, labour costs and energy costs will improve the competitiveness. The big breweries' competitive advantage will thus become a little smaller. ¹

ABOUT THE AUTHOR



William Frank holds a B.Sc. in Chemistry and a B.Sc. in Commerce and became Master Brewer from the Scandinavian School of Brewing in 1972. After a career in various breweries, including his job as Technical

Manager at Sandwalls Ångbryggeri in Sweden, William started working with 'Cleaner Technologies' and industrial water at The Danish Technological Institute and the Danish Hydraulic Institute. In 2002, he started Grauballe Bryghus together with his wife Else Birk as Manager. Grauballe Bryghus has received many awards including a Gold Medal at The European Beer Star. Since William left DHI in 2015, he has worked with technical development projects in the brewing industry. William received Danske Ølentusiaster's (Danish Beer Enthusiasts) annual award in 2011 and The Danish Brewers' Association's anniversary award in 2018.

Udvikling af teknologi til nedbrygning i mikrobryggerier

Nedbrygning (High Gravity Brewing, HGB) sparer energi, kapacitet og arbejdskraft svarende til nedbrygningsprocenten. Stort set alle større bryggerier anvender i dag nedbrygning. I 2011 udgav Nordisk Ministerråd en rapport om mulige BAT teknologier (BAT - Bedste Tilgængelige Teknologi) i store og små bryggerier i Norden. Rapporten konkluderede at nedbrygning ikke var anvendt i noget bryggeri med en produktion under 180.000 hl per år. Grunden var primært, at metoden ikke var økonomisk tilgængelig. I 2015 blev der under MUDP programmet igangsat et arbejde med udvikling af et kompakt, mobilt og "uproblematisk" anlæg til fremstilling af vand til nedbrygning. Nærværende rapport beskriver arbejdet og resultaterne. Anlægget benævnes Platoanlæg efter Plato skalaen, hvormed urtens indhold af maltose bestemmes. Den udviklede metode sparer som ventet energi. Hertil kommer miljøeffekter i form af at råvarerne udnyttes lidt bedre og udledning af organisk materiale mindskes. Udledning af rengøringskemikalier fra rengøring af tankparken mindskes svarende til nedbrygningsprocenten.



Miljøstyrelsen
Haraldsgade 53
2100 København Ø

www.mst.dk