

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA**  
**WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA I ENERGETYKI**  
**ZAKŁAD CHEMII ŚRODOWISKA I PROCESÓW MEMBRANOWYCH**



**EKOLOGICZNE ZAGOSPODAROWANIE**  
**GNOJOWICY Z WYKORZYSTANIEM**  
**TECHNIK MEMBRANOWYCH**

**MGR INŻ. ANNA KWIECIŃSKA**

**PROMOTOR: PROF. DR HAB. INŻ. KRYSTYNA KONIECZNY**

Praca realizowana w ramach pracy naukowej finansowanej ze środków na naukę w latach 2010-2012  
jako projekt badawczy nr N N523 559038

**GLIWICE 2013**

*Pani Promotor*  
*Prof. dr hab. inż. Krystynie Konieczny*  
*składam serdeczne podziękowania za opiekę*  
*naukową i pomoc w realizacji pracy*

*Wyrazy wdzięczności za pomoc w realizacji  
pracy pragnę złożyć także  
Panu dr inż. Janowi Cebuli  
Panu mgr inż. Jarosławowi Ilnickiemu  
Panu mgr inż. Wojciechowi Kowalskiemu  
Panu dr inż. Markowi Jastrzębskiemu  
Panu mgr inż. Włodzimierzowi Sieradzkiemu*

## Spis treści

WSTĘP.....	7
<b>CZĘŚĆ LITERATUROWA.....</b>	<b>8</b>
1. Źródła powstawania, rodzaje i charakterystyka gnojowicy .....	9
1.1. Wielkoprzemysłowe ферmy hodowlane .....	9
1.2. Rodzaje gnojowicy .....	11
1.3. Właściwości fizyczno-chemiczne gnojowicy.....	12
1.3.1. Związki azotu .....	14
1.3.2. Związki fosforu .....	14
1.3.3. Rozmiary cząstek .....	15
1.3.4. Związki organiczne .....	16
1.3.5. Związki nieorganiczne .....	17
1.3.6. Odczyn .....	18
1.3.7. Właściwości elektrochemiczne .....	19
1.3.8. Właściwości fizyczne .....	20
2. Wykorzystanie gnojowicy.....	21
2.1. Naturalny nawóz organiczny .....	21
2.2. Produkcja biogazu .....	23
2.3. Produkcja kompostu .....	25
3. Techniki membranowe w gospodarce gnojowicą .....	27
3.1. Problemy związane z klasycznymi metodami zagospodarowania gnojowicy .....	27
3.2. Ogólna charakterystyka procesów membranowych .....	28
3.2.1. Ciśnieniowe procesy membranowe.....	31
3.2.2. Moduły membranowe .....	32
3.2.3. Polaryzacja stężeniowa i fouling.....	35
3.3. Mikrofiltracja i ultrafiltracja gnojowicy .....	37

3.4. Nanofiltracja i odwrócona osmoza gnojowicy .....	40
3.5. Technologia VSEP .....	44
4. Podsumowanie .....	45
<b>CZĘŚĆ BADAWCZA</b> .....	<b>46</b>
TEZA PRACY .....	47
PLAN BADAŃ .....	47
OBIEKT BADAŃ .....	48
METODYKA BADAŃ .....	50
APARATURA .....	54
STOSOWANE MEMBRANY .....	56
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE .....	58
1. Przygotowanie nadawy .....	58
1.1. Naturalne procesy separacji .....	58
1.2. Filtracja na tkaninach .....	59
1.3. Wirowanie .....	61
1.4. Podsumowanie .....	63
2. Badania w skali laboratoryjnej .....	65
2.1. Mikrofiltracja (MF) i ultrafiltracja (UF) .....	65
2.1.1. Charakterystyka membran .....	65
2.1.2. Oczyszczanie gnojowicy w procesach MF i UF .....	65
2.1.3. Fouling membran MF i UF .....	71
2.1.4. Parametry filtratów po MF i UF oraz stopnie usunięcia zanieczyszczeń .....	73
2.2. Nanofiltracja (NF) i odwrócona osmoza (RO) .....	75
2.2.1. Charakterystyka membran .....	75
2.2.2. Oczyszczanie gnojowicy w procesach NF i RO .....	76
2.2.3. Parametry filtratów po pierwszym stopniu oczyszczania gnojowicy z użyciem NF i RO .....	80

2.2.4. Oczyszczanie permeatów po NF i RO pierwszego stopnia z wykorzystaniem procesu RO-XR .....	81
2.2.5. Parametry filtratów po drugim stopniu oczyszczania gnojowicy na membranie RO-XR .....	87
2.2.6. Polaryzacja stężeniowa i fouling membran NF i RO .....	88
2.3. Podsumowanie .....	90
3. Badania w skali pilotowej .....	94
3.1. Jednostopniowa ultrafiltracja .....	94
3.1.1. Ultrafiltracja cieczy nadosadowej na membranie UF-C-50 .....	94
3.1.2. Ultrafiltracja cieczy nadosadowej na membranie UF-C-10 .....	96
3.1.3. Ultrafiltracja cieczy nadosadowej na membranie UF-C-5 .....	98
3.2. Dwustopniowa ultrafiltracja .....	99
3.2.1. Oczyszczanie permeatu UF-C-50 na UF-C-5 .....	99
3.2.2. Oczyszczanie permeatu UF-C-10 na UF-C-5 .....	100
3.3. Mycie chemiczne oraz fouling membran .....	101
3.4. Parametry filtratów oraz stopnie usunięcia zanieczyszczeń .....	102
3.5. Oczyszczanie permeatów po UF-C-50, UF-C-10 i UF-C-5 w procesie dwustopniowej odwróconej osmozy .....	105
3.6. Podsumowanie .....	112
STATYSTYCZNE OPRACOWANIE WYNIKÓW .....	115
WNIOSKI .....	131
SPIS RYSUNKÓW .....	135
SPIS TABEL .....	142
LITERATURA .....	144

## WSTĘP

Postępujący od początku XX wieku rozwój cywilizacji i związany z nim wzrost liczby ludności skutkują ogromnym zapotrzebowaniem na żywność, w tym produkty pochodzenia zwierzęcego. Konsumpcyjny styl życia prowadzony w krajach rozwiniętych oraz rozwijających się sprawiają, że rolnictwo oraz hodowla zwierząt stały się jednymi z największych gałęzi przemysłu. Wiąże się to z rabunkową eksploatacją terenów nadających się pod uprawy, przeznaczonych na pastwiska oraz umożliwiających chów zwierząt na skalę wielkoprzemysłową. Ponadto, działalność ta generuje ogromne zużycie wody, do źródeł której dostęp staje się coraz bardziej ograniczony. O ile woda przeznaczona na polewanie upraw zostaje z powrotem wprowadzona do naturalnego obiegu, o tyle ta wykorzystywana na fermach wielkoprzemysłowych staje się głównym składnikiem jednego z najbardziej problematycznych odpadów rolniczych jakim jest gnojowica. Przewidywany w najbliższych latach wzrost liczby populacji spowoduje zwiększenie zapotrzebowania zarówno na żywność jak i wodę, dwa podstawowe czynniki, bez których ludzka cywilizacja nie będzie w stanie przetrwać. Dlatego też konieczne jest podjęcie działań nie tylko mających na celu możliwie jak najskuteczniejsze prowadzenie hodowli, ale również związane z wykorzystaniem strumieni odpadowych powstających w czasie jej prowadzenia.

Idea zrównoważonego rozwoju kładzie nacisk na opracowywanie nowych technologii, które sprzyjałyby zarówno człowiekowi jak i środowisku. Jednym z najpoważniejszych dokonań w tej dziedzinie jest opracowanie i popularyzacja technik membranowych, które znajdują coraz szersze zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Stanowią one atrakcyjną zarówno technicznie jak i ekonomicznie alternatywę dla klasycznych metod dotychczasowo wykorzystywanych w celu ochrony środowiska. Malejące wciąż koszty inwestycyjne i eksploatacyjne systemów membranowych, ich prostota, swoista uniwersalność, a także możliwość integracji z innymi procesami sprawiają, iż mogą one stać się podstawowymi metodami stosowanymi w celu uzdatniania i odnowy wody, ale także i oczyszczania ścieków i strumieni odpadowych pochodzących z różnych gałęzi przemysłu.

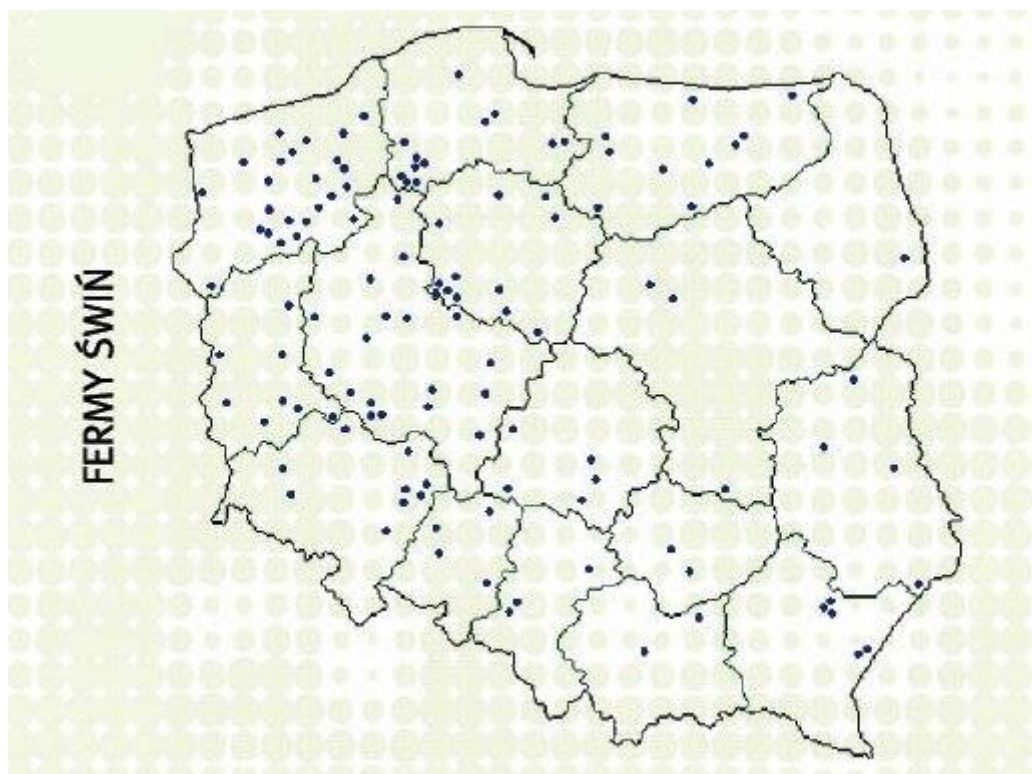
**CZĘŚĆ**  
**LITERATUROWA**



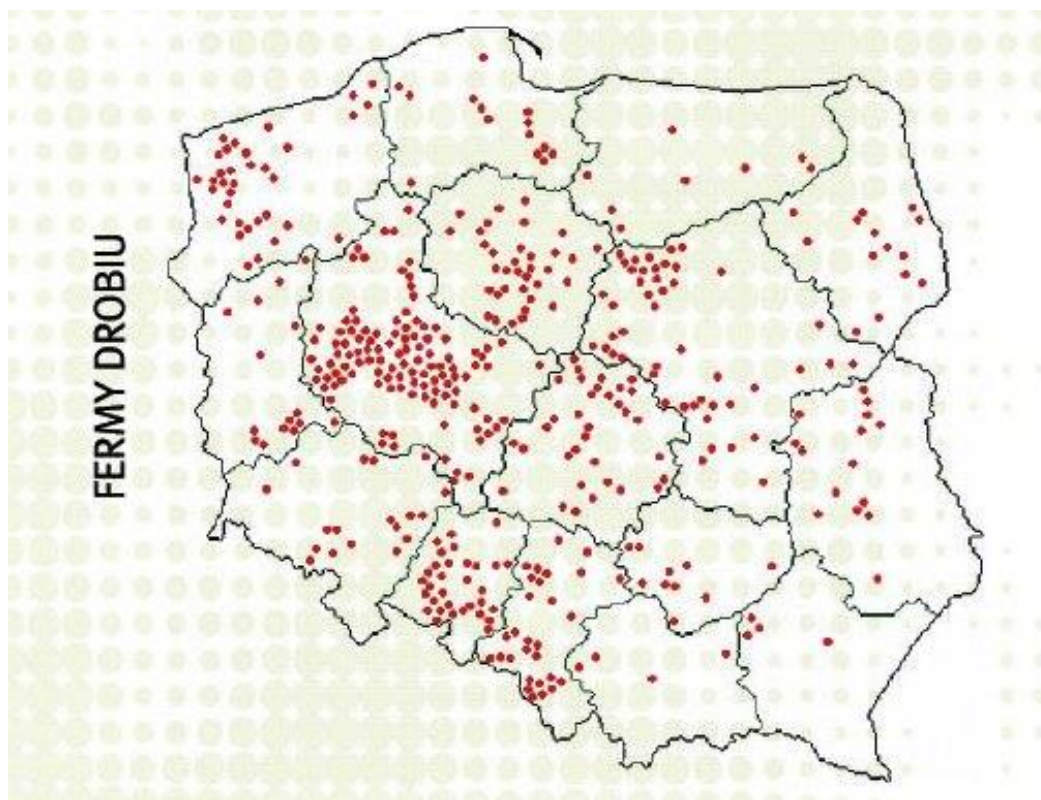
# 1. Źródła powstawania, rodzaje i charakterystyka gnojowicy

## 1.1. Wielkoprzemysłowe ферmy hodowlane

Przemysłową hodowlę zwierząt zaczęto rozwijać po drugiej wojnie światowej. Pierwsze sukcesy odnotowano w chowie drobiu, zaś w latach sześćdziesiątych XX wieku nastąpił szybki rozwój bezściółkowych przemysłowych ferm bydła oraz trzody chlewnej. Mianem dużych ferm przemysłowych (wielkoprzemysłowych, wielkotowarowych) określa się instalacje wymagające uzyskania pozwolenia zintegrowanego, a podstawowym kryterium decydującym o wielkości fermy jest ich obsada. W przypadku drobiu za dużą fermę przemysłową uznaje się hodowlę o obsadzie ponad 40 000 osobników, a dla trzody chlewnej jest to 2 000 świń (tuczników) o wadze ponad 30kg lub/i 750 macior (zgodnie z Dyr. Rady UE 96/61/EC dotycząca zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli/Dyrektywa IPPC). W 2008 r. Komisja Helsińska (HELCOM) uznała ферmy wielkoprzemysłowe za punktowe źródła zanieczyszczeń rolniczych. Przy czym za ферmy przemysłowe uznane zostały również ферmy bydła o obsadzie odpowiadającej 400 AU (Animal Units). W Polsce zarejestrowane są 752 ферmy wielkoprzemysłowego chowu drobiu (606) oraz trzody chlewnej (126) [44]. Ich lokalizację przedstawiono na rysunkach 1 i 2.



Rysunek 1 Lokalizacja wielkoprzemysłowych ferm trzody chlewnej w Polsce [44]



Rysunek 2 Lokalizacja wielkoprzemysłowych ferm drobiu w Polsce [44]

Fermy typu przemysłowego charakteryzują się dużą koncentracją osobników, jednorodnością żywienia poszczególnych grup zwierząt, rytmiczną produkcją i równomierną roczną podażą produktu o wyrównanej jakości. Niestety, efekty te są uzyskiwane kosztem pogorszenia warunków bytowania zwierząt oraz zwiększoną energochłonnością. Najbardziej niekorzystne, z punktu widzenia ochrony środowiska, jest prowadzenie hodowli w systemie bezściółkowym, który wiąże się z powstawaniem ogromnych ilości gnojowicy [68].

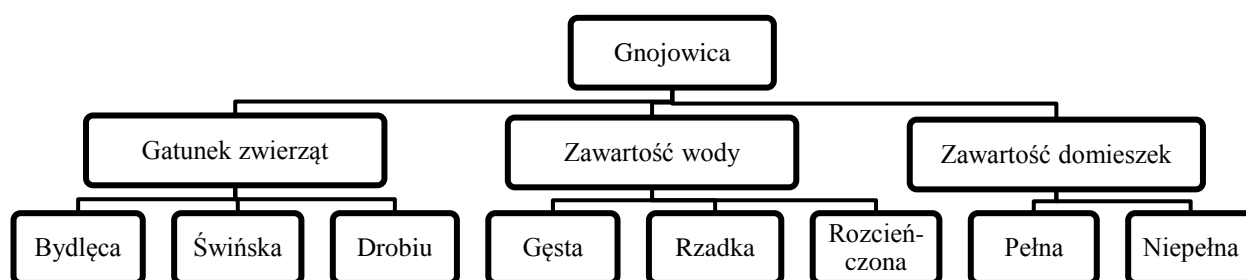
Gnojowica to naturalny, płynny nawóz zwierzęcy, stanowiący mieszaninę kału, moczu i wody. W porównaniu do obornika (powstającego podczas ściółkowej hodowli zwierząt) oraz gnojówki (odcieku z obornika) generuje ona szereg problemów związanych przede wszystkim z jej magazynowaniem, transportem oraz dalszym wykorzystaniem. Podstawowe zagrożenia dla środowiska wynikające z wielkoprzemysłowego chowu zwierząt i związaną z nim produkcją gnojowicy to:

- zanieczyszczenie wód – przenawożenie gleb i odpływ z pól do wód gruntowych, powierzchniowych
- eutrofizacja – przeżyźnienie wód śródlądowych i morskich (zakwity glonów, zmniejszanie bioróżnorodności i modyfikacja ekosystemów wodnych, strata fauny dennej oraz przyducha);

- zanieczyszczenie mikrobiologiczne – zawarte w gnojowicy mikroorganizmy chorobotwórcze stanowią poważne zagrożenie sanitarne; za najistotniejsze uznaje się *Staphylococcus sp.*, streptokoki fekalne, *Escherichia coli*, laseczki różycy, prątki gruźlicy, paciorkowce chorobotwórcze, wirus pryszczycy, grzyby oraz larwy i jaja robaków pasożytniczych (np. tasiemców);
- pośredni i drugorzędny wpływ na tworzenie kwaśnych deszczy (emisja tlenków azotu i tlenków siarki) i zwiększenie efektu cieplarnianego (emisja gazów cieplarnianych uszkadzających warstwę ozonową) [6].

## 1.2. Rodzaje gnojowicy

W literaturze przedmiotowej można znaleźć różne definicje gnojowicy oraz szereg często rozbieżnych danych dotyczących jej ilości oraz składu. Generalnie przyjmuje się, że gnojowica to produkt o konsystencji płynnej powstający podczas bezściółkowego chowu zwierząt będący mieszaniną odchodów zwierzęcych, zarówno stałych jak i ciekłych w naturalnej proporcji, z dodatkiem wody technologicznej zużytej na jej splukiwanie oraz pochodzącej z przecieków z urządzeń do pojenia zwierząt [55,68]. W zależności od gatunku zwierząt wyróżnia się gnojowicę bydłą, świńską oraz drobiu, przy czym ostatni typ odprowadzany jest z ferm w stanie suchym w postaci tzw. pomiotu. Ze względu na ilość wody w odchodach gnojowicę dzieli się na gęstą (powyżej 8% suchej masy) oraz rzadką (zawartość suchej masy poniżej 8%). Ponadto wyróżnia się także gnojowicę rozcieńczoną, w której dodatek wody technologicznej przekracza 20% objętości odchodów, a zawartość suchej masy jest mniejsza niż 8%. Wprowadzono także podział gnojowicy ze względu na zawartość domieszek (np. gnojówki, ścieków powstających na fermie lub pochodzących z zewnątrz). W tym przypadku wyróżnia się gnojowicę pełną (bez jakichkolwiek domieszek) lub niepełną (zmieszaną z co najmniej jedną z wyżej wymienionych domieszek) [6]. Ogólny podział typów gnojowicy przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 3 Typy gnojowicy w zależności od kryterium klasyfikacji

### 1.3. Właściwości fizyczno-chemiczne gnojowicy

Na ilość oraz skład gnojowicy znaczny wpływ mają gatunek, wiek, wydajność i sposób karmienia zwierząt, sposób odprowadzania i magazynowania gnojowicy, zużycie wody na fermie oraz warunki klimatyczne. Do najistotniejszych właściwości gnojowicy z punktu jej dalszego wykorzystania należą zawartość azotu i fosforu. Ponadto, o jej parametrach decydują także zawartość substancji organicznych oraz nieorganicznych, rozmiar cząstek oraz pH. Wszystkie te czynniki mają wpływ na dobór odpowiedniej metody przygotowania czy też oczyszczenia gnojowicy w zależności od jej dalszego wykorzystania. W kolejnych podrozdziałach przedyskutowano formy występowania poszczególnych związków organicznych i nieorganicznych w gnojowicy oraz omówiono jej podstawowe właściwości fizyczno-chemiczne, a także opisano wpływ tych parametrów na efektywność procesów separacji wykorzystywanych w celu jej przygotowania do dalszego zagospodarowania. Jako, że najważniejszym kryterium decydującym o właściwościach gnojowicy jest gatunek zwierząt, w tabeli 1 porównano podstawowe właściwości gnojowicy świńskiej oraz bydłowej.

Tabela 1 Właściwości fizyczno-chemiczne gnojowicy bydłowej oraz świńskiej [55]

Parametr, jednostka	Gnojowica	
	bydłowa	świńska
	od - do	od - do
	średnio	średnio
Odczyn, pH	7,0 – 7,7	7,0 – 9,5
	7,3	7,2
Ciężar właściwy, g/cm <sup>3</sup>	0,90 – 1,05	0,90 – 1,05
	1,0	1,0
ChZT, mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	13000 - 30000	10000 – 26000
	17000	14000
Sucha masa, mg/dm <sup>3</sup>	65000 - 105000	18000 - 75000
	75000	50000
Azot ogółem mgN/ dm <sup>3</sup>	3100 - 6000	1200 – 5800
	3800	3500

c.d. tabeli 1

<b>Parametr, jednostka</b>	<b>Gnojowica</b>	
	<b>bydłęca</b>	<b>świńska</b>
	<b>od - do</b>	<b>od - do</b>
	<i>średnio</i>	<i>średnio</i>
Fosfor, mgP/ dm <sup>3</sup>	570 - 1600	460 - 2000
	<i>750</i>	<i>680</i>
Potas, mgK/ dm <sup>3</sup>	1500 - 6500	1050 - 3900
	<i>3800</i>	<i>1900</i>
Wapń, mgCa/ dm <sup>3</sup>	600 - 3200	680 - 4500
	<i>1750</i>	<i>1570</i>
Magnez, mgMg/ dm <sup>3</sup>	180 - 1200	230 - 1250
	<i>470</i>	<i>395</i>
Sód, mgNa/ dm <sup>3</sup>	145 - 1300	180 - 790
	<i>510</i>	<i>500</i>
Bor, mgB/ dm <sup>3</sup>	1,50 – 2,50	1,38 – 2,23
	<i>2,00</i>	<i>1,62</i>
Cynk, mgZn/ dm <sup>3</sup>	12,5 – 24,7	21,9 – 62,4
	<i>18,9</i>	<i>31,2</i>
Mangan, mgMn/ dm <sup>3</sup>	3,2 – 22,3	4,55 – 61,8
	<i>15,0</i>	<i>19,0</i>
Miedź, mgCu/ dm <sup>3</sup>	1,63 – 7,30	3,10 – 14,0
	<i>3,15</i>	<i>6,35</i>
Molibden, mgMo/ dm <sup>3</sup>	0,22 – 0,57	0,14 – 0,81
	<i>0,17</i>	<i>0,62</i>
Żelazo, mgFe/ dm <sup>3</sup>	13,8 – 182,5	12,0 – 190,2
	<i>87,1</i>	<i>120,7</i>

### 1.3.1. Związki azotu

W zależności od gatunku zwierząt oraz sposobu prowadzenia hodowli 5-45% azotu dostarczanego wraz z pożywieniem (białko roślinne) jest przekształcane w białko zwierzęce [93]. Pozostałe 55-95% jest wydalane wraz z moczem i kałem w postaci organicznej. Za sprawą ureazy, enzymu obecnego w odchodach, następuje hydroliza azotu organicznego do azotu amonowego [106]. Biorąc pod uwagę rolnicze wykorzystanie gnojowicy istotnym jest, aby straty azotu zawartego w nawozie były jak najmniejsze. Najskuteczniejszym rozwiązaniem byłoby jego ponowne przekształcenie w formę organiczną, które jest możliwe dzięki zastosowaniu odpowiednich procesów mikrobiologicznych. Jednak, aby procesy te przebiegały efektywnie, wymagany jest odpowiedni stosunek C:N w zawartych w gnojowicy biodegradowalnych związkach organicznych. Ogólny stosunek C:N w gnojowicy wynosi od 4 (gnojowica świńska) do 10 (gnojowica bydlęca) [30], jednakże w odniesieniu do związków podatnych na rozkład biologiczny zazwyczaj wartość ta wynosi poniżej 15, w związku z czym proces mikrobiologicznej re-immobilizacji azotu praktycznie nie zachodzi [62, 109].

Okolo 70% azotu zawartego w gnojowicy występuje w formie rozpuszczonej, głównie w postaci jonu amonowego [30]. Jednakże, w odpowiednich warunkach chemicznych ( $pK_a=9.25$ ), może on ulec transformacji do gazowego  $NH_3$  lub też, na drodze przemian mikrobiologicznych, do  $NO$  lub  $N_2$  [47]. Stąd całkowita strata azotu na drodze emisji może wynieść od 10% dla gnojowicy bydlęcej do ponad 30% dla gnojowicy świńskiej oraz drobiu [93].

### 1.3.2. Związki fosforu

Głównym źródłem fosforu podawanego zwierzętom są pasze roślinne, które zazwyczaj mieszczą się z odpowiednimi dodatkami zawierającymi nieorganiczne związki fosforu (przeważnie fosforany (V)). Suplementy te są szczególnie istotne z punktu prowadzenia hodowli bydła. Z powodu ograniczonych możliwości trawiennych zwierząt fosfor podawany w formie roślinnej nie ulega wchłanianiu i jest wydalany na zewnątrz, podczas gdy fosfor pochodzący z suplementów jest przyswajany niemal całkowicie. Większość fosforu wydalana jest z kałem, ale niewielką jego część można znaleźć także w moczu [84].

Świński układ trawienny nie przyswaja fosforu tak efektywnie jak bydlęcy bez względu na formę jego podawania. Okolo 50-60% ilości pierwiastka podawanego w paszach jest wydalane zarówno z kałem jak i z moczem. Dodawanie suplementów zawierających fosfor do pożywienia skutkuje jedynie zwiększeniem jego zawartości w moczu. W związku z tym do

pasz świńskich dodawana jest fitaza, enzym wspomagający wchłanianie fosforu. Odpowiada ona za rozkład organicznych związków fosforu (fityn) do substancji ulegających łatwiejszemu przyswojeniu przez układ pokarmowy zwierząt. Dzięki temu dodatek suplementów zawierających fosfor do pasz może zostać zredukowany, a w konsekwencji jego zawartość w odchodach maleje, nawet o ponad 20% [46, 96, 107]. Obniżenie zawartości pierwiastka w odchodach jest zauważalne szczególnie w przypadku moczu [98] i zależy od szybkości trawienia, ilości podawanego pokarmu oraz wieku zwierząt. Na efektywność wchłaniania fosforu z pożywienia ma także wpływ sposób prowadzenia hodowli. Zaobserwowano, że zwiększenie liczby osobników w grupie tuczników wpływa korzystnie na samopoczucie zwierząt, co skutkuje zmniejszeniem ilości wydalanego fosforu. Odwrotnie w przypadku macior, u których zwiększenie liczby osobników w grupie oraz wyścielanie boksów słomą skutkuje wzrostem zawartości fosforu w odchodach [67].

W gnojowicy ponad 80% fosforu występuje w formie rozpuszczonych fosforanów (V). Jednakże ich zawartość zmienia się w trakcie przechowywania tj. najwyższe stężenia obserwuje się bezpośrednio po wydaleniu, po czym z czasem ich ilość maleje [29].

### **1.3.3. Rozmiary cząstek**

Dystrybucja rozmiarów cząstek zawartych w gnojowicy jest niezwykle istotna zważywszy na metody jej dalszego oczyszczania. W przypadku zastosowania filtracji usuwa się cząstki o rozmiarach większych niż wielkość otworów filtra. Podczas sedimentacji cząsteczki o rozmiarach w zakresie od 1nm do 1 mm (tj. koloidy) praktycznie nie przechodzą do fazy stałej (co spowodowane jest ruchami Browna i dyfuzją cząstek do fazy ciekłej).

Zawartość suchej masy we frakcji cząstek o rozmiarach poniżej 25  $\mu\text{m}$  jest większa w gnojowicy świńskiej niż w bydlęcej i wynosi odpowiednio 66-70% i 50-55% [87, 107]. Na rozmiar cząstek zawartych w gnojowicy, oprócz gatunku zwierząt, ma także wpływ skład podawanych pasz. Stwierdzono, że zawartość suchej masy we frakcji cząstek powyżej 1 mm jest niższa w gnojowicy bydlęcej pochodzącej od zwierząt karmionych jedynie paszą roślinną niż w gnojowicy pochodzącej od osobników, których dietę dodatkowo wzbogacano suplementami [107]. Dieta i kategoria zwierząt także wpływają na zawartość substancji stałych we frakcji cząstek o rozmiarach poniżej 0,125 mm i w przypadku bydła wielkości te wynoszą 50% dla krów karmiących, 41% dla jałówek i 44% dla cieląt [84].

O rozmiarze cząstek zawartych w gnojowicy decydują również przemiany mikrobiologiczne zachodzące w trakcie jej przechowywania. Podczas składowania gnojowicy w warunkach anaerobowych zawartość związków organicznych z czasem maleje,

co związane jest z ich transformacją do metanu i dwutlenku węgla. Zaobserwowano, że zawartość suchej masy w gnojowicy przechowywanej przez 5 miesięcy w temperaturze 20°C zmniejsza się o 25% [86]. Obniżenie temperatury przechowywania o połowę skutkuje 10-krotnie mniejszym spadkiem zawartości materii organicznej [61, 105]

Przemiany mikrobiologiczne zachodzące podczas przechowywania gnojowicy w warunkach beztlenowych wpływają nie tylko na zawartość suchej masy, ale także na rozmiar obecnych w niej cząstek. Zaobserwowano, że zawartość cząstek o rozmiarach poniżej 10 µm w gnojowicy surowej wynosi 64% suchej masy, a w wyniku fermentacji zachodzącej w beztlenowych warunkach przechowywania wzrasta do 84% [81]. Odwrotnie w przypadku cząstek o rozmiarach poniżej 1,6 µm, których zawartość drastycznie maleje [87]. W fermentorach wyposażonych w mieszanie i pracujących w warunkach podwyższonej temperatury procesy rozkładu wpływają głównie na zawartość większych cząstek obecnych w gnojowicy, podczas gdy ilość cząsteczek o mniejszych rozmiarach praktycznie nie ulega zmianie. Odwrotnie w przypadku przechowywania w zbiornikach pozbawionych mieszania i przy niskich temperaturach, gdzie rozkładowi ulega głównie frakcja cząstek o najmniejszych rozmiarach.

W gnojowicy bydłowej ponad 80% związków azotu i fosforu występuje we frakcji cząstek o rozmiarach poniżej 0,125 mm [84]. Dokładniejsze analizy wykazują, że ponad 70% nierozpuszczonych form azotu oraz fosforu jest obecne we frakcji cząstek o rozmiarach w zakresie od 0,45 do 270 µm [81]. Jako, że około 30% azotu i 80% fosforu obecnych w gnojowicy jest zawarte we frakcji stałej, największe stężenia związków fosforu obserwuje się we frakcji cząstek o najmniejszych rozmiarach. Dodawanie fitazy do pasz świńskich bądź suplementów do pasz krów karmiących nie wpływa na zawartość fosforu w poszczególnych frakcjach cząstek [96].

#### **1.3.4. Związki organiczne**

Właściwości związków organicznych zawartych w gnojowicy mają znaczący wpływ na dobór odpowiedniej metody separacji. Ich ładunek oraz odczyn roztworu decydują o warunkach flotacji oraz absorpcji kationów i neutralizacji cząstek oddzielanych od cieczy. W gnojowicy obecne są niskocząsteczkowe lotne kwasy organiczne (LKO) zawierające 1-5 atomów węgla w łańcuchu, tłuszcze, białka, węglowodany i ligniny, ale także inne związki takie jak np. fenole [30,80,87]. Największy udział w materii organicznej obecnej w gnojowicy mają węglowodany, następnie białka, tłuszcze, ligniny, najmniejszy zaś LKO. Związki te zawierają szereg różnych typów grup funkcyjnych, między innymi: karboksylową,



hydroksylową, tiolową czy fenolową [81]. Grupy te, w zakresie pH charakterystycznym dla gnojowicy, odpowiadają za negatywny ładunek substancji organicznych obecnych zarówno w fazie rozpuszczonej jak i nierozpuszczonej.

Większość fosforu obecnego w gnojowicy znajduje się w związkach organicznych zawartych we frakcji stałej, gdzie może zostać nieorganicznie związana w formie kryształów lub jest adsorbowana na powierzchni cząstek. Ponad 30% pierwiastka jest rozpuszczone w fazie ciekłej. Niektóre badania pokazują, że organiczne formy fosforu obecne z fazy ciekłej stanowią jedynie 5% całkowitej ilości pierwiastka [37].

### 1.3.5. Związki nieorganiczne

Efektywność procesów separacji stosowanych do oczyszczania gnojowicy w głównej mierze zależy od zawartości i właściwości składników mineralnych. Większe minerały przechodzą podczas oczyszczania do fazy stałej, związki odpowiedzialne za przewodnictwo właściwe mają wpływ na proces flokulacji, a obecność kationów decyduje o efektywności procesów krystalizacji np. struwitu.

Rodzaj i ilość jonów obecnych w gnojowicy są zmienne i zależą głównie od gatunku hodowanych zwierząt, sposobu ich karmienia i właściwości stosowanych pasz oraz stosowanych procesów oczyszczania. Przewodnictwo właściwe gnojowicy waha się w granicach od 8 do 26 mS/cm [90, 102]. Gnojowica bydlęca zawiera średnio 2-3 razy więcej sodu, potasu i wapnia niż gnojowica świńska, co związane jest z właściwościami paszy podawanej zwierzętom (ta stosowana w hodowli bydła zawiera więcej wymienionych wyżej pierwiastków) [80, 102]. Zawartość tych makroelementów w gnojowicy bydlęcej jednakże może być różna i zależy głównie od sposobu karmienia [27]. W tabeli 2 przedstawiono średnie zawartości poszczególnych pierwiastków w różnych typach gnojowicy w zależności od gatunku zwierząt i etapu hodowli.

Tabela 2 Zawartość makro i mikroelementów w gnojowicy w zależności od gatunku zwierząt i etapu hodowli [52]

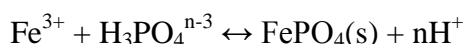
Pochodzenie gnojowicy	Zawartość związku, g/kg gnojowicy									
		S.M. <sup>2</sup>	P <sub>cał.</sub>	N <sub>cał.</sub>	N <sub>amon.</sub>	K	Ca	Mg	Cu	Zn
Lochy	Średnio	23	0,8	3,2	2,0	2,0	0,7	0,2	0,0	-
	O.S. <sup>1</sup>	15	0,2	0,9	0,7	0,3	0,4	0,1	-	-
Tuczniaki	Średnio	67	2,1	7,5	4,5	3,3	2,1	0,9	0,0	0,1
	O.S. <sup>1</sup>	26	0,8	2,5	2,1	1,1	0,9	0,4	0,0	0,1
Krowy mleczne	Średnio	82	1,0	3,7	5,0	4,3	1,6	0,6	0,0	-
	O.S. <sup>1</sup>	24	0,2	1,7	9,3	1,8	-	-	-	-

<sup>1</sup>odchylenie standardowe, <sup>2</sup>sucha masa

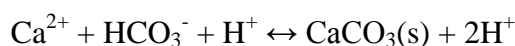
Zawartość fosforu w poszczególnych frakcjach gnojowicy tj. stałej i ciekłej zależy od pH. Im niższy odczyn tym większa ilość pierwiastka występującego w formie rozpuszczonej. Udział fosforu w poszczególnych fazach jest praktycznie niezmienny w zakresie pH powyżej 6,5. Obniżenie odczynu do wartości 5,5 skutkuje ponad pięciokrotnym wzrostem stężenia fosforu w fazie ciekłej. Zjawisko to jest spowodowane głównie przez rozpuszczanie się struwitu ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) [30]. Ponadto, przeprowadzono badania pokazujące możliwość krystalizacji struwitu z gnojowicy [18,38,39,43,102]. Jako, że zawartość azotu amonowego w gnojowicy jest znacznie większa niż ta wymagana do procesu krystalizacji, stąd strącanie struwitu zależy głównie od stężenia fosforu, magnezu oraz pH. Fosfor nieorganiczny może występować w gnojowicy także w formie fosforanów wapnia [38, 39] tj. diwodorofosforanu (V) wapnia  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , wodorofosforanu (V) wapnia  $\text{CaHPO}_4$  i fosforanu (V) wapnia  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , których udział zależy głównie od pH gnojowicy:



Wzrost stężenia jonów żelaza (III) w fazie ciekłej gnojowicy skutkuje spadkiem pH na skutek wytrącania się fosforanu (V) żelaza (III) zgodnie z reakcją:



Strącanie kalcytu ( $\text{CaCO}_3$ ) zależy głównie od zawartości jonów wapnia, jako że stężenie węglanów w gnojowicy jest bardzo wysokie. Dodanie jonów wapnia do gnojowicy skutkuje spadkiem pH na skutek wytrącania kryształów kalcytu zgodnie z reakcją [56,114]:



Ponadto, część nieorganicznych związków fosforu zawarta w gnojowicy, poza możliwością ich wytrącenia, jest absorbowana w kryształach  $\text{CaCO}_3$  [37,38]

Sole potasu i amonu obecne w gnojowicy są bardzo łatwo rozpuszczalne, stąd pierwiastki te występują głównie w frakcji ciekłej [81]. Jediną możliwością separacji jonów amonowych jest strącanie ich w formie struwitu [18].

### 1.3.6. Odczyn

W celu doboru najlepszej metody przygotowania gnojowicy do dalszego wykorzystania niezbędna jest znajomość jej pH. Efektywność procesów strącania struwitu, związków zawierających fosfor czy też odpędzania amoniaku są zależne od wartości tego parametru. Głównymi komponentami gnojowicy wpływającymi na jej odczyn są związki oznaczane jako

ogólny węgiel nieorganiczny (OWN, tj.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), ogólny azot amoniakalny (OAA, tj.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) i LKO ( $\text{C}_2 - \text{C}_5$ ) [3,102,103,113]. Magazynowanie gnojowicy skutkuje wzrostem zawartości OWN, która często jest wyższa niż stężenie OAA i LKO. Stąd uważa się, że składnik ten jest najbardziej istotny z punktu kontrolowania pH gnojowicy [59,103]. Poza komponentami nieorganicznymi, na wartość pH wpływają także związki organiczne o ładunku ujemnym, w których grupy funkcyjne mają charakter kwaśny, a określona wartość pKa waha się w granicach od 5 do 9 [30].

Na wartość pH gnojowicy mają także wpływ procesy naturalnie w niej zachodzące. Emisje  $\text{CO}_2$  i  $\text{NH}_3$  skutkują odpowiednio wzrostem bądź obniżeniem pH. Tlenowy rozkład związków organicznych skutkuje spadkiem zawartości kwasów organicznych, a co za tym idzie wzrostem pH roztworu. Odwrotnie w przypadku procesów zachodzących w warunkach anoksydacyjnych, w wyniku których powstają LKO, a pH gnojowicy obniża się. Dalsze przemiany beztlenowe skutkują rozkładem LKO do  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$ , a tym samym powodują wzrost wartości odczynu.

Na odczyn gnojowicy mają także wpływ dieta i sposób karmienia zwierząt. Obecnie popularne stosowanie soi w paszach świńskich (źródło naturalnych białek roślinnych) powoduje zwiększenie pH moczu, a co za tym idzie i gnojowicy, co spowodowane jest wysoką zawartością jonów potasu w tym bobowcu. Zastąpienie produktów sojowych suplementami zawierającymi aminokwasy skutkuje spadkiem zawartości jonów potasu w odchodach, które zastępowane są przez jony wodorowe, stąd pH gnojowicy maleje [103]. Podsumowując, wprowadzanie do diety zwierząt sztucznych suplementów skutkuje zmniejszeniem zawartości kationów metali dostarczanych z naturalnym pożywieniem, a tym samym spadkiem pH gnojowicy.

Dodawanie do gnojowicy substancji zawierających kationy wielowartościowe (koagulanty zawierające  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , czy roztwory zawierające  $\text{Ca}^{2+}$  do strącania kalcytu) również powoduje obniżenie odczynu na skutek zachodzenia reakcji omówionych w punkcie 1.3.5 [48,56,100].

### **1.3.7. Właściwości elektrochemiczne**

Na efektywność procesu flokulacji, który jest stosowany jako jedna z metod przygotowania gnojowicy do dalszego wykorzystania, wpływają ładunek cząstek oraz siła jonowa.

Ładunek powierzchniowy związków organicznych zawartych w gnojowicy zwykle jest ujemny, stąd odpychają się one wzajemnie [42]. Gęstość ładunku cząstek w gnojowicy

świńskiej wynosi -0,18 meq/g organicznej materii stałej [30]. Negatywny ładunek cząsteczek organicznych wpływa dodatkowo na alkaliczność gnojowicy. Stężenie jonów w gnojowicy wyrażone jako siła jonowa jest wysokie w większości typów gnojowic tj. przewodność właściwa powyżej 10 mS/cm [30, 103]. Zwiększenie siły jonowej w gnojowicy ma wpływ na procesy w niej zachodzące np. flokulację, jako że maleją siły odpychania elektrostatycznego. Ponadto, na skutek wysokiej siły jonowej flokulanty (które charakteryzują się strukturą liniową) dodawane do gnojowicy mogą zmienić swój kształt na bardziej sferyczny, co wpływa negatywnie na efektywność ich działania [42].

Ujemny ładunek substancji organicznych decyduje także o dystrybucji jonów w roztworze, jako że kationy znajdujące się bliżej cząsteczek zostają zaadsorbowane na ich powierzchni (warstwa Sterna) wraz z przeciw-jonami znajdującymi się w warstwie dyfuzyjnej. Tak powstałe dwa pasy jonowe określa się mianem warstwy podwójnej. Zakłada się, że interakcje pomiędzy naładowanymi cząsteczkami można przedstawić jako nakładające się na siebie dyfuzyjne warstwy cząsteczek. Stąd potencjał elektryczny mający wpływ na procesy separacji jest to potencjał oznaczany na granicy pomiędzy warstwą Sterna a warstwą dyfuzyjną i zakłada się, że odpowiada on potencjałowi elektrokinetycznemu bądź zeta [77]. Gęstość ładunku cząstek zależy od wielkości warstwy dyfuzyjnej, która zmniejsza się wraz ze wzrostem siły jonowej. Stąd w gnojowicy o wysokiej sile jonowej gęstość ładunku cząstek nie ma większego wpływu na efektywność procesów separacji.

### 1.3.8. Właściwości fizyczne

Gęstość i lepkość gnojowicy zależą od zawartości suchej masy (SM). Dla gnojowicy o zawartości suchej masy od 0 do 50% gęstość można wyliczyć zgodnie z równaniami [74]:

**dla krów mlecznych:**  $\rho = 1000 + 14,6 \cdot SM - 2,38 \cdot SM^2 + 0,0367 \cdot SM^3$

**dla świń:**  $\rho = 1000 - 11,2 \cdot SM + 1,19 \cdot SM^2 - 0,0235 \cdot SM^3$

gdzie:  $\rho$  – gęstość, kg/m<sup>3</sup>, SM - sucha masa, % (m/m)

gnojowica krów mlecznych charakteryzuje się mniejszą gęstością niż gnojowica świńska o tej samej zawartości suchej masy. Przyjmuje się, że gnojowica o zawartości suchej masy powyżej 5% posiada właściwości cieczy nie-Newtonowskiej, podczas gdy dla niższych wartości parametru zachowuje się na jak ciecz Newtonowska. Lepkość dynamiczną dla gnojowic o zawartości suchej masy w granicach od 9% do 14% i temperaturze 20°C można wyliczyć zgodnie z równaniami [74]:

**dla krów mlecznych:**  $\mu = 4 \cdot 10^{-5} \cdot SM^{4,4671}$ ; **dla świń:**  $\mu = 4 \cdot 10^{-5} \cdot SM^{4,6432}$

gdzie:  $\mu$ - lepkość dynamiczna, Pa·s, SM - sucha masa, % (m/m)

## 2. Wykorzystanie gnojowicy

### 2.1. Naturalny nawóz organiczny

Z punktu widzenia ochrony środowiska oraz uzyskiwanych wskaźników ekonomicznych rolnicze wykorzystanie gnojowicy jest najbardziej uzasadnione. Wynika to z założenia kontrolowanego obiegu składników pokarmowych w przyrodzie. Gnojowica jest wartościowym nawozem organicznym charakteryzującym się wysoką zawartością składników pokarmowych występujących w formie łatwo przyswajalnej dla roślin. Dzięki nawożeniu użytków rolnych gnojowicą możliwe jest spełnienie podstawowych zadań rolnictwa tj. utrzymanie i podnoszenie żyzności gleby. Fosfor i potas zawarte w gnojowicy są wykorzystywane przez rośliny w stopniu porównywalnym z działaniem nawozów mineralnych. W przypadku azotu, efektywność przyswajania nie jest tak wysoka, jednak wyraźnie lepsza niż w przypadku zastosowania np. obornika. Ilość wapnia i magnezu zawartych w gnojowicy jest wystarczająca, aby pokryć zapotrzebowanie na te składniki na okres co najmniej dwóch lat. Gnojowica zawiera także pełny zestaw mikroelementów niezbędnych do prawidłowego rozwoju roślin. Ponadto, znajdują się w niej auksyny, czyli hormony powodujące wzrost, rozwijanie i krzewienie roślin [68].

Nawożenie gleb gnojowicą niesie za sobą szereg korzyści. Przede wszystkim, jako nawóz organiczny, stanowi ona ważne źródło próchnicy w glebie, a zwiększenie ilości próchnicy powoduje wzrost pojemności sorpcyjnej gleb. Dodatkowo, nawozy organiczne pozytywnie wpływają na strukturę i pojemność wodną gleby, a także stanowią źródło składników pokarmowych i energii dla mikroorganizmów w niej żyjących. Nierzadko także dzięki zastosowaniu gnojowicy można złagodzić skutki niezrównoważonego mineralnego nawożenia gleb, a także przeciwdziałać ich silnemu zakwaszeniu. Poza podstawowymi składnikami nawozowymi tj. N, P, K nawozy organiczne stanowią jedyne źródło mikroelementów niezbędnych do prawidłowego rozwoju roślin [40].

Wpływ długotrwałego stosowania gnojowicy na gleby zależy od jej składu chemicznego, zawartości substancji organicznych oraz stanu wyjściowego. Zastosowanie małych i średnich dawek gnojowicy skutkuje okresowym wzbogaceniem gleby w próchnicę, zaś wielokrotne dostarczanie dawek większych (czyli zawierających więcej substancji organicznych niż może ulec mineralizacji w glebie) skutkuje stałym wzbogaceniem gleby w próchnicę. Stosunek ilościowy N : P : K w gnojowicy nie zawsze jest nie zawsze odpowiedni dla roślin. Szczególnie często stwierdza się względny niedobór fosforu. Stosunek ten jednak może zostać poprawiony poprzez zastosowanie odpowiednich nawozów

mineralnych na polu lub ich dodanie do gnojowicy. W rejonach systematycznego stosowania gnojowicy do celów nawozowych może wystąpić problem zanieczyszczenia wód gruntowych składnikami zawartymi w nawozie. Szczególne niebezpieczeństwo stanowi azot azotanowy, który jest najsilniej wmywany w głąb profilu glebowego. Stąd, na takich terenach niezbędne jest przeprowadzanie okresowej kontroli składu chemicznego wód gruntowych [40].

Roczna dawka azotu wprowadzanego do gleby wraz z nawozami naturalnymi nie powinna przekraczać 170 kgN/ha/rok, co odpowiada ok. 45 m<sup>3</sup> gnojowicy/ha/rok. Dawki nawozu ustala się na podstawie zawartości tzw. azotu działającego. Azot działający wykazuje takie samo działanie nawozowe jak ten pochodzący z nawozów mineralnych. Przeliczenia zawartości azotu działającego na podstawie ilości azotu całkowitego dokonuje się za pomocą wzoru:

$$\text{azot działający} = \text{azot całkowity} \times \text{równoważnik nawozowy}$$

Równoważnik nawozowy określa dostępność składników pokarmowych w nawozach naturalnych w odniesieniu do nawozów mineralnych. Wartości równoważników w zależności od okresu stosowania oraz składnika nawozowego przedstawiono w tabelach 3 i 4:

**Tabela 3 Wartość równoważnika nawozowego w zależności od terminu stosowania nawozu [58]**

Rodzaj nawozu	Termin	
	wiosenny	jesienny
Obornik	0,30	0,30
Gnojowica	0,60	0,50
Gnojówka	0,80	0,50

**Tabela 4 Wartości równoważników nawozowych NPK z nawozów naturalnych [58]**

Rodzaj nawozu	W 1 rok po zastosowaniu			W 2 rok po zastosowaniu		
	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
Obornik	0,3	0,4	0,8	0,1	0,3	0,1
Gnojowica	0,5-0,7	0,7	0,0	0,1	0,1	0,1
Gnojówka	0,5-0,7	-	0,5	-	-	0,1

Ponadto, nawozy organiczne powinny być stosowane jedynie w okresie od 1 marca do 30 listopada. Stąd potrzeba budowania na fermach specjalnych zbiorników umożliwiających przechowywanie co najmniej 4-miesięcznej produkcji gnojowicy. Najlepiej jest stosować gnojowicę na nieobsianą glebę w okresie wczesnej wiosny. Dopuszcza się jej stosowanie na

rośliny, z wyjątkiem tych przeznaczonych do bezpośredniego spożycia przez ludzi lub na krótko przed skarmianiem zwierząt. Gnojowicę najlepiej jest wprowadzać bezpośrednio do gleby wykorzystując ku temu tzw. węże rozlewowe. Nawozy naturalne należy stosować w odległości większej niż 20 m od stref ochronnych źródeł i ujęć wody, brzegów zbiorników oraz cieków wodnych, kąpielisk zlokalizowanych na wodach powierzchniowych oraz obszarów morskiego pasa nadbrzeżnego. Ponadto zabrania się stosowania płynnych nawozów organicznych na terenach, na których poziom zwierciadła wód gruntowych znajduje się poniżej 1,2 m. [85].

Regulacje prawne, możliwości oraz sposoby przygotowania gnojowicy do rolniczego wykorzystania definiują Ustawa o nawozach i nawożeniu z dnia 10 lipca 2007 roku oraz Kodeks Dobrej Praktyki Rolniczej.

## **2.2. *Produkcja biogazu***

Biogaz jest to mieszanina gazów (głównie metanu i dwutlenku węgla) powstająca podczas beztlenowego (anaerobowego) rozkładu materiałów biodegradowalnych tj. odchodów pochodzących ze ściółkowej i bezściółkowej hodowli zwierząt, odpadów komunalnych, odpadów zielonych, odpadów z przemysłu spożywczego, osadów ściekowych czy też specjalnie utworzonych do tego celu produktów upraw energetycznych (np. kiszonka kukurydzy).

Zawartość metanu w biogazie waha się w granicy od 50 do 75%, a dwutlenku węgla od 30 do 40%. Ponadto w powstającej mieszaninie znajduje się szereg domieszek takich jak amoniak, siarkowodór, tlenek węgla czy wodór. Udział poszczególnych składników w biogazie zależy jest od rodzaju surowców oraz warunków prowadzenia fermentacji. O wartości opałowej nieoczyszczonego produktu decyduje w głównej mierze zawartość metanu. Przeważnie waha się ona w granicach 17-27 MJ/m<sup>3</sup> [14].

Gnojowicę wykorzystuje się w produkcji tzw. biogazu rolniczego. Zgodnie z ustawą Prawo Energetyczne z dnia 10 czerwca 1997 r. biogaz rolniczy jest to paliwo gazowe otrzymywane w procesie fermentacji metanowej surowców rolniczych, produktów ubocznych rolnictwa, płynnych lub stałych odchodów zwierzęcych, produktów ubocznych lub pozostałości z przetwórstwa produktów pochodzenia rolniczego lub biomasy leśnej, z wyłączeniem gazu pozyskanego z surowców pochodzących z oczyszczalni ścieków oraz składowisk odpadów. W Polsce istnieją 24 instalacje do produkcji biogazu rolniczego, których rozmieszczenie przedstawiono na rysunku 4. Planuje się już kolejne obiekty znajdujące się w fazie projektowania lub też budowy.



Rysunek 4 Lokalizacja biogazowni rolniczych w Polsce (znaczniki zielone – biogazownie istniejące; znaczniki żółte – biogazownie w budowie) [14]

Ze względu na wysoką zawartość wody, dużą pojemność buforową oraz bogactwo składników odżywczych niezbędnych do prawidłowego rozwoju bakterii beztlenowych gnojowica jest doskonałym substratem do produkcji biogazu [78]. Jednakże produkowanie biogazu na bazie samej gnojowicy jest nieefektywne, jako iż zawiera ona mało związków metanotwórczych. W tabeli 5 przedstawiono uzysk biogazu z różnego typu odchodów zwierzęcych wraz z procentowym udziałem metanu w produkcji.

Tabela 5 Uzysk biogazu z poszczególnych typów odchodów zwierzęcych oraz procentową zawartość metanu [14]

Substrat	Ilość biogazu, m <sup>3</sup> /tona	Zawartość metanu, %
Gnojowica bydłęca	30	ok. 60
Gnojowica świńska	35	ok. 65
Obornik bydłęcy	45	ok. 60
Obornik świński	60	ok. 60
Obornik kurzy	80	ok. 60



W celu zwiększenia efektywności produkcji biogazu w biogazowniach rolniczych dodatkowo wykorzystuje się rośliny o wysokim potencjale produkcyjnym biomasy. Każdy rodzaj biomasy roślinnej, poza roślinami zdrewniałymi, może być wykorzystany jako kosubstrat do procesu fermentacji. O wyborze decydują przede wszystkim względy ekonomiczne i ekologiczne uprawy. W instalacjach bazujących na gnojowicy z dodatkiem substancji stałych najczęściej wykorzystywanym kosubstratem jest kiszonka kukurydzy [42]. Odpowiednio dobrane proporcje gnojowicy do substancji stałej powodują, że dodatkowe rozcieńczanie masy fermentacyjnej nie jest wymagane. Dodatkowo, obecność gnojowicy pozytywnie wpływa na proces fermentacji i stabilność jej przebiegu. Składowanie czy transport gnojowicy bądź obornika nie sprawia większych problemów, sam substrat nie wymaga właściwie żadnej obróbki przedwstępnej. Optymalnym rozwiązaniem jest usytuowanie biogazowni w bezpośrednim sąsiedztwie fermy hodowlanej. Eliminuje to konieczność transportu samochodowego, a dostarczanie składników do komory może odbywać się przy użyciu taśm transportowych czy rurociągów. Powstająca w wyniku procesu masa pofermentacyjna, podobnie jak surowa gnojowica, może zostać wykorzystana do celów nawozowych, zaś sam proces fermentacji traktowany jest jako metoda służąca stabilizacji gnojowicy przed wprowadzeniem jej do gleby.

### **2.3. *Produkcja kompostu***

Kompost jest popularnym nawozem organicznym, wytwarzanym z odpadów roślinnych i zwierzęcych w wyniku częściowego, tlenowego rozkładu (butwienia) przy udziale mikroorganizmów. Proces kompostowania można przeprowadzać w pryzmach kompostowych, kompostownikach lub specjalnych bioreaktorach. Można go także produkować w tzw. toaletach kompostujących.

Produkcja kompostu z gnojowicy odbywa się jedynie z wykorzystaniem zawartej w niej frakcji stałej. Stąd przed procesem kompostowania wymagane jest mechaniczne odseparowanie tejże frakcji z zastosowaniem np. dekantacji, separacji sitowej czy wirowania. Pomimo tego proces wymaga dostarczenia materiałów pełniących rolę wypełniaczy. Jednym z najczęściej stosowanych surowców są trociny charakteryzujące się wysoką zawartością suchej masy i niską zawartością azotu oraz związków nieorganicznych. Innymi materiałami wypełniającymi mogą być: słoma, torf, podłoża po produkcji pieczarek, ścinki papierowe czy węgiel brunatny [8].

Warunkiem efektywnego przebiegu procesu kompostowania mieszanki zawierającej gnojowicę i materiał wypełniający jest zapewnienie odpowiedniego stopnia napowietrzenia.

W obecności tlenu zachodzi proces mikrobiologicznego rozkładu części związków chemicznych i wydzielania się energii cieplnej, która powoduje wzrost temperatury nawet do 60°C. Z drugiej strony intensywne napowietrzanie powoduje emisję części amoniaku oraz odorów. Zjawiska te można jednak łatwo ograniczyć poprzez zamknięcie zbiorników kompostujących i/lub zastosowanie np. filtrów biologicznych. Zdecydowanie większa część amoniaku jest jednak pochłaniana przez rozwijające się mikroorganizmy i przekształcana w azot organiczny. W ciągu kilku tygodni można uzyskać nawóz organiczny pozbawiony odorów, bakterii chorobotwórczych i o niskiej zawartości azotu amonowego. Rozprowadzanie takiego nawozu po polu nie powoduje strat azotu wynikających z emisji amoniaku, nawet w ciepłe, wietrzne dni i bez wymieszania go z glebą. Ponadto, filtry biologiczne z pochłoniętym w czasie napowietrzania amoniakiem również mogą zostać wykorzystane jako nawóz [34].

### **3. Techniki membranowe w gospodarce gnojowicą**

#### **3.1. *Problemy związane z klasycznymi metodami zagospodarowania gnojowicy***

Wielkoprzemysłowe fermy zwierząt często są zlokalizowane na małych obszarach, stąd często powstająca na nich gnojowica nie może zostać w pełni wykorzystana na miejscu np. jako nawóz na uprawy prowadzone na potrzeby gospodarstwa. Część gnojowicy może zostać przetransportowana na inne obszary, ale ze względu na wysoki stopień uwodnienia oraz nie zawsze korzystny bilans składników nawozowych rozwiązanie to jest bardzo nieopłacalne. Ponadto, dostarczanie odpowiedniej dla roślin dawki składników występujących w gnojowicy w mniejszej ilości np. fosforu może skutkować przenawożeniem gleby innymi związkami np. azotu czy potasu, a także doprowadzić do zanieczyszczenia wód powierzchniowych i podziemnych oraz powietrza. Problemy środowiskowe powodowane przez gnojowicę sprawiają, iż zamiast być ona postrzegana jako cenny nawóz pozwalający na realizację założeń zrównoważonego rolnictwa jest ona traktowana jako uciążliwy ściek.

Regulacje prawne ograniczają możliwość rolniczego wykorzystania gnojowicy na podstawie dawki zawartego w niej azotu. W celu dostarczenia odpowiednich ilości pozostałych substancji odżywczych, głównie fosforu, opracowano wiele technologii służących jego zateżaniu we frakcji stałej gnojowicy. Z jednej strony dzięki takiemu rozwiązaniu otrzymuje się nawóz wzbogacony w fosfor, z drugiej zaś powstająca frakcja płynna wciąż zawiera większość obecnych w gnojowicy potasu oraz azotu nieorganicznego. Strumień ten często poddaje się biologicznemu oczyszczaniu bazującemu na procesach nitryfikacji i denitryfikacji, w których azot amoniakalny jest przekształcany do azotu cząsteczkowego. Jest to rozwiązanie bardzo niekorzystne, jako że powoduje ono eliminację cennego składnika nawozowego z naturalnego obiegu. Ponadto, niewykorzystanie azotu zawartego w gnojowicy generuje potrzebę dostarczenia go roślinom w formie nawozów mineralnych, których produkcja jest procesem wymagającym dużych nakładów energetycznych oraz wiąże się z emisją gazów cieplarnianych. Do wyprodukowania 1 kg bezwodnego amoniaku potrzeba 1 m<sup>3</sup> gazu naturalnego. Stosowanie tlenowych procesów oczyszczania gnojowicy wiąże się także z powstawaniem i emisją tlenku azotu [11,83,115], jednego z najważniejszych gazów cieplarnianych, który po uwolnieniu do atmosfery może być transportowany na duże dystanse i ma znaczący udział w niszczeniu warstwy ozonowej [21,29]. Obecnie jedynie w kilku technologiach przygotowujących gnojowicę do celów nawozowych kontroluje się ilość potasu, który często występującego w nadmiarze w stosunku do pozostałych składników odżywczych. Wynika to przede wszystkim z faktu, że regulacje

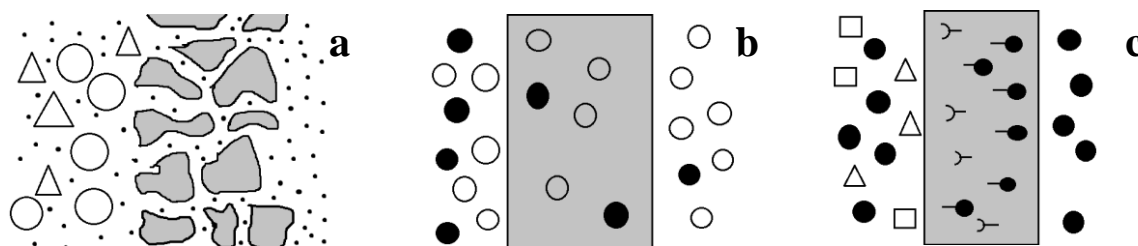
prawne nie określają maksymalnych dawek tego składnika, jakie mogą zostać wprowadzone do gleby. Nie znaczy to jednak, że przenawożenie potasem upraw roślin przeznaczonych na pasze nie niesie za sobą żadnych konsekwencji. Wręcz przeciwnie, może powodować u zwierząt między innymi zaburzenie gospodarki mineralnej, zaburzenia równowagi, immunosupresję czy bezpłodność [52]. Prawdopodobnie potas także niedługo dołączy do grupy problematycznych substancji nawozowych.

Produkcja biogazu czy kompostu z gnojowicy nie rozwiązuje problemu bilansu składników nawozowych w medium. Dodatkowo, wysoka zawartość wody wymaga budowania fermentorów o dużej objętości, problemem pozostaje także pełne wykorzystanie odpływu z bioreaktora. W przypadku kompostowania wymagane jest dostarczenie odpowiedniej ilości wypełniaczy oraz zapewnienie przestrzeni do składowania pryzm.

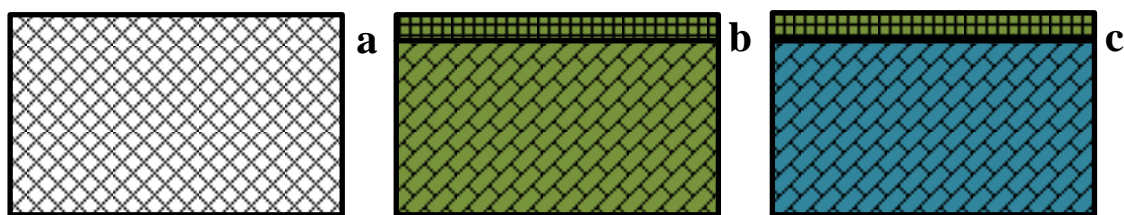
Jednym z rozwiązań może być separacja związków azotu i potasu z gnojowicy w postaci koncentratów nawozowych, które mogłyby być łatwo transportowane na dalsze odległości. Zastosowanie procesów membranowych wydaje się sposobem umożliwiającym produkcję takich strumieni. Dzięki zastosowaniu np. selektywnych membran osmotycznych dodatkowo możliwym byłoby odzyskiwanie wody z gnojowicy, której jakość umożliwiłaby jej wykorzystanie na fermie. Odzysk wody byłby szczególnie korzystny w miejscach, gdzie fermy zmagają się z jej deficytem.

### 3.2. *Ogólna charakterystyka procesów membranowych*

Membrana jest to faza umożliwiająca rozdział dwóch innych faz, której rola w transporcie materii może mieć charakter zarówno pasywny lub aktywny [91]. Tradycyjnie, techniki membranowe można sklasyfikować na podstawie struktury membran oraz siły napędowej procesu. Zgodnie z podziałem strukturalnym wyróżnia się membrany porowate, nieporowate oraz ciekłe (rysunek 5), a uwzględniając dodatkowo ich morfologię membrany symetryczne i asymetryczne, przy czym w przypadku tych drugich można wyróżnić membrany integralnie asymetryczne i złożone, zwane membranami kompozytowymi (rysunek 6).



Rysunek 5 Struktury membran: a – membrana porowata; b – membrana nieporowata; c – membrana ciekła [15]



Rysunek 6 Morfologie membran: a – membrana symetryczna; b – membrana integralnie asymetryczna; c – membrana kompozytowa [7]

W przypadku membran porowatych właściwości separacyjne określa rozmiar porów, a wysoka selektywność uzyskiwana jest, gdy wielkość cząstek substancji zatrzymywanej przez membranę jest znacznie większa od wielkości porów. Mechanizm transportu przez membrany porowate określa się mianem mechanizmu sitowego. Membrany nieporowate zdolne są do transportu substancji, których cząsteczki mają takie same wielkości, a o separacji decyduje powinowactwo substancji do materiału membrany. Transport jest określany przez tzw. mechanizm rozpuszczania – dyfuzji., co oznacza, że substancja ulega najpierw rozpuszczeniu w membranie, a następnie przez nią dyfunduje.

Membrany symetryczne posiadają jednakową strukturę w całym przekroju poprzecznym, zaś membrany asymetryczne zbudowane są z cienkiej warstwy naskórkowej umieszczonej na warstwie nośnej. W przypadku tych drugich to właśnie warstwa naskórkowa decyduje o mechanizmie i efektywności separacji. Membrany integralnie asymetryczne, podobnie jak membrany symetryczne, wykonane są z jednego rodzaju materiału membranotwórczego. Ponadto, zarówno warstwa nośna jak i naskórkowa powstają podczas jednego procesu (najczęściej jest to rozdział fazowy). Membrany kompozytowe są zbudowane z różnych materiałów membranotwórczych, a poszczególne warstwy formuje się w oddzielnych procesach, po czym naskórek nakładany jest na matrycę.

W większości procesów membranowych siłą napędową jest różnica stężeń, ciśnień lub temperatur po obu stronach membrany definiowana ogólnie jako różnica potencjałów chemicznych. Istnieją także procesy, w których siłą napędową jest różnica potencjału elektrycznego, jednak umożliwia ona jedynie transport jonów lub cząstek posiadających ładunek elektryczny. W tabeli 6 przedstawiono klasyfikację procesów membranowych według rodzaju siły napędowej.

Tabela 6 Klasyfikacja procesów membranowych według rodzaju siły napędowej [15]

Różnica ciśnień	Różnica stężeń (Aktywności)	Różnica temperatury	Różnica potencjału elektrycznego
<ul style="list-style-type: none"> <li>• mikrofiltracja</li> <li>• ultrafiltracja</li> <li>• nanofiltracja</li> <li>• odwrócona osmoza</li> <li>• piezodializa</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• perwaporacja</li> <li>• separacja gazów</li> <li>• dializa</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• destylacja membranowa</li> <li>• termoosmoza</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• elektrodializa</li> <li>• elektroosmoza</li> </ul>

W trakcie realizacji procesów membranowych strumień roztworu zasilającego (nadawy) ulega podziałowi na strumień retentatu (koncentratu) i permeatu (filtratu). Produktem procesu może być jeden z otrzymywanych strumieni lub też oba jednocześnie.

Podstawowymi parametrami określającymi charakterystykę pracy membrany są:

- strumień permeatu, na podstawie którego definiuje się wydajność membrany. Określa on objętość, masę lub liczbę moli substancji ( $n$ ), która przechodzi przez jednostkową powierzchnię membrany w jednostce czasu

$$J = \frac{n}{S \cdot t}$$

gdzie:

$J$  – strumień permeatu

$n$  – masa, objętość lub liczba moli substancji przechodząca przez membranę

$S$  – powierzchnia membrany

$t$  – czas trwania procesu

- efektywność, która opisuje zdolność membrany do separacji i może zostać wyrażona za pomocą współczynnika retencji ( $R$ )

$$R = \frac{C_n - C_p}{C_n} = 1 - \frac{C_p}{C_n}$$

gdzie:

$C_p$  – stężenie składnika w permeacie

$C_n$  – stężenie składnika w nadawie

Efektywność separacji można także przewidzieć na podstawie wielkości porów membrany bądź też granicznej masy molowej tzw. *cut off*. W pierwszym przypadku przyjmuje się, iż cząstki większe od rozmiarów porów membrany są przez nią całkowicie zatrzymywane. W drugim zakłada się, iż substancje o masie molowej większej niż dana wartość *cut off* są przez nią zatrzymywane w 90%.

### 3.2.1. Ciśnieniowe procesy membranowe

Techniki membranowe, w których siłą napędową jest różnica ciśnień stosowane są do zateżnienia i/lub oczyszczania roztworów wodnych. Mechanizm separacji opiera się na stosunku wielkości cząstek obecnych w roztworze do wielkości porów membrany. Pod wpływem przyłożonego ciśnienia cząsteczki rozpuszczalnika oraz substancji o masie cząsteczkowej niższej niż średnica porów w membranie przechodzą do fazy permeatu, a większe cząsteczki zostają zatrzymane po stronie retentatu. Grupę ciśnieniowych procesów membranowych stanowią mikrofiltracja (MF) i ultrafiltracja (UF) (niskociśnieniowe procesy membranowe) oraz nanofiltracja (NF) i odwrócona osmoza (RO) (wysokociśnieniowe procesy membranowe). Ich charakterystykę z uwzględnieniem wielkości i rodzaju zatrzymywanych cząsteczek, struktury membrany oraz mechanizmu separacji przedstawiono w tabeli 7.

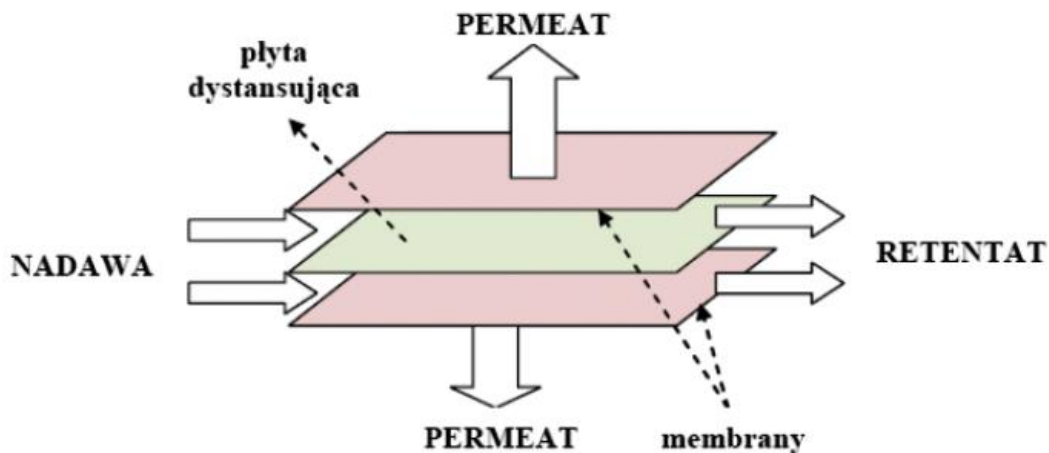
Tabela 7 Charakterystyka ciśnieniowych procesów membranowych [15,111]

	<b>Mikrofiltracja MF</b>	<b>Ultrafiltracja, UF</b>	<b>Nanofiltracja, NF</b>	<b>Odwrócona osmoza, RO</b>
<b>Rozmiar porów</b>	100 – 10000 nm	2-100 nm	0,5 – 2 nm	<0,5 nm
<b>Typ separowanych cząstek</b>	Substancje zawieszone bakterie, białka,	Wielkocząsteczkowe związki organiczne, koloidy	Jony dwu i więcej wartościowe, związki organiczne o masie molowej > 300 Da	Jony jedno i więcej wartościowe, niskocząsteczkowe związki organiczne
<b>Wpływ ciśnienia osmotycznego</b>	Można pominąć	Można pominąć	Odgrywa rolę	Odgrywa znaczącą rolę (osiąga wartości 0,5 – 2,5 MPa)
<b>Ciśnienie transmembranowe</b>	<0,2 MPa	0,1 – 1,0 MPa	0,5 – 2,0 MPa	1,0 – 6,0 MPa
<b>Struktura membran</b>	Symetryczna	Asymetryczna	Asymetryczna	Asymetryczna
<b>Grubość warstwy separującej</b>	10-150 µm	0,1 – 1,0 µm	0,1 – 1,0 µm	0,1 – 1,0 µm
<b>Mechanizm separacji</b>	Sitowy	Sitowy	Sitowy/rozpuszczania i dyfuzji	Rozpuszczania i dyfuzji

### 3.2.2. Moduły membranowe

Istotnym kryterium konstrukcyjnym modułów membranowych pracujących na skale techniczną jest fakt, że powinny one zawierać możliwie dużą powierzchnię membrany. Prawidłowe zaprojektowanie modułu decyduje o powodzeniu procesu separacji. Geometria urządzenia oraz warunki eksploatacyjne powinny zostać tak dobrane, aby jak najszybciej odprowadzać płyn od powierzchni membrany. Głównym celem wprowadzania takich rozwiązań jest maksymalne ograniczenie zjawiska polaryzacji stężeniowej, które ogranicza szybkość i efektywność procesu separacji. Konfiguracje dostępnych obecnie modułów membranowych opierają się na dwóch zasadniczych formach membrany: płaskiej lub rurowej. W przypadku ciśnieniowych technik separacji stosuje się pięć zasadniczych wariantów:

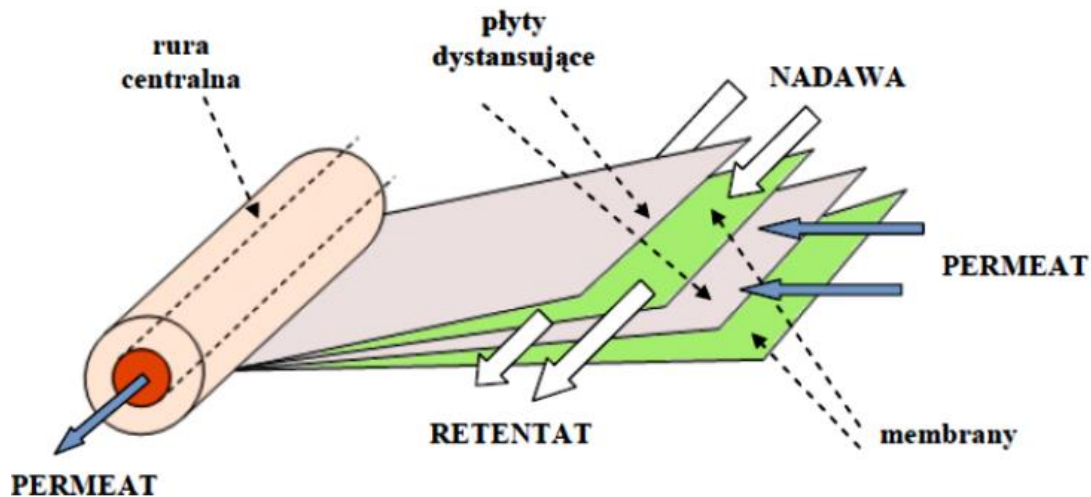
- moduły płytowo-ramowe – podstawową jednostkę konstrukcyjną tego typu modułu stanowią dwie membrany ułożone względem siebie powierzchniami, pomiędzy którymi przepływa nadawa, przedzielone płytą dystansującą. Schemat konstrukcji modułu płytowo-ramowego przedstawiono na rysunku 7.



Rysunek 7 Schemat konstrukcji modułu płytowo-ramowego [15]

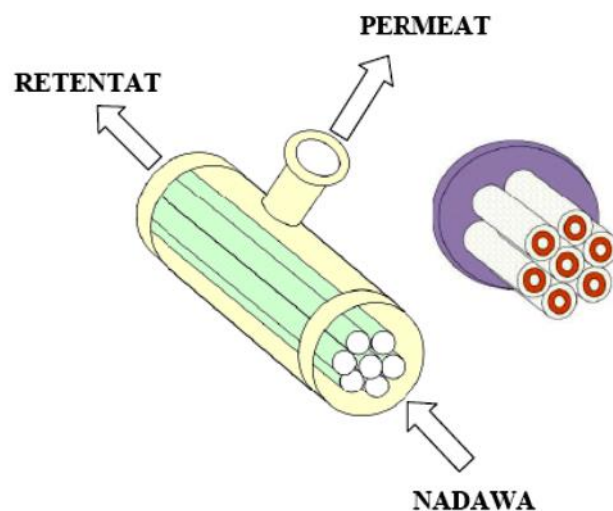
- moduły spiralne – modernizacja konstrukcji modułów płytowo-ramowych. Płaska membrana wraz płytą dystansującą jest nawinięta spiralnie na centralną rurę zbiorczą. Roztwór zasilający płynie osiowo przez cylindryczny moduł równoległe do rury centralnej, permeat zaś sphywa do niej promieniowo. Schemat budowy modułu spiralnego przedstawia rysunek 8.





Rysunek 8 Schemat budowy modułu spiralnego [15]

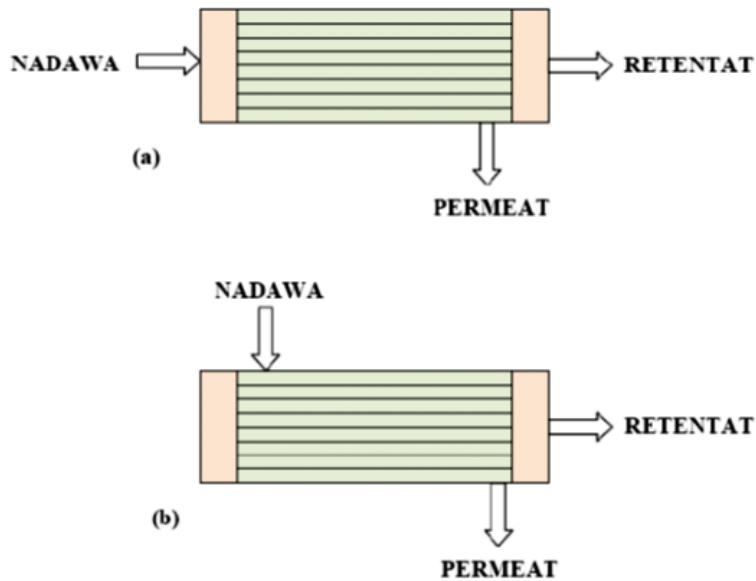
- moduły rurowe – ich konstrukcja polega na uformowaniu membrany w kształcie rury i osadzeniu jej we wnętrzu lub na zewnątrz porowatej lub perforowanej rury nośnej. Szereg takich rur umieszczony jest w obudowie ciśnieniowej (rysunek 9). Roztwór zasilający przepływa najczęściej wewnątrz rury, a permeat po przejściu przez membranę płynie w porowatym suporcie lub przez otwory perforacji opuszcza suport.



Rysunek 9 Schemat konstrukcji modułu rurowego [15]

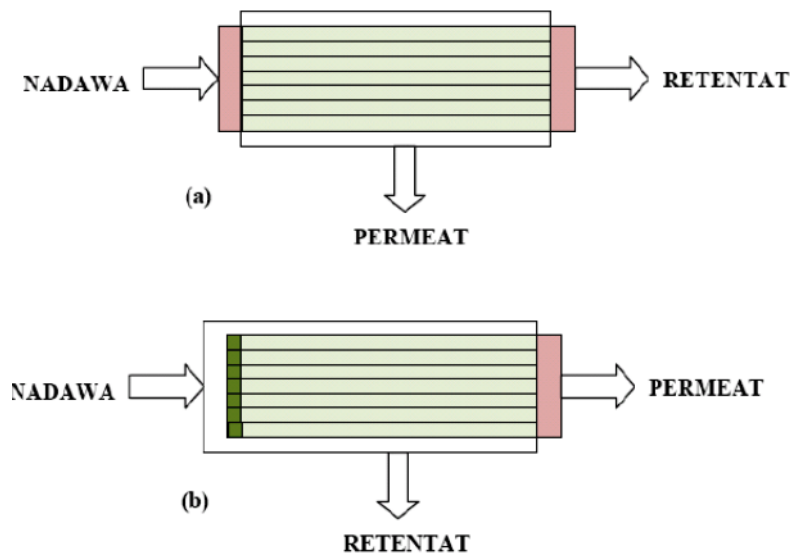
- moduły kapilarne – złożone z dużej liczby kapilar tworzących pęk, które umieszcza się w płaszczu cylindrycznym i wkleja po uszczelnieniu żywicą epoksydową, poliuretanem lub kauczukiem silikonowym. Stosuje się dwa rozwiązania, różniące się sposobem podawania nadawy oraz odbioru permeatu. W pierwszym rozwiązaniu zasilający wprowadza się do wnętrza kapilar, a permeat odbierany jest na zewnątrz

(rysunek 10a), w drugim zaś roztwór zasilający podawany jest na zewnątrz kapilar, a permeat odprowadzany jest przez otwory kapilar z czoła modułu (rysunek 10b).



Rysunek 10 Schemat rozwiązań konstrukcyjnych dla modułu kapilarnego: (a) roztwór zasilający do wnętrza kapilar, (b) roztwór zasilający na zewnątrz kapilar [15]

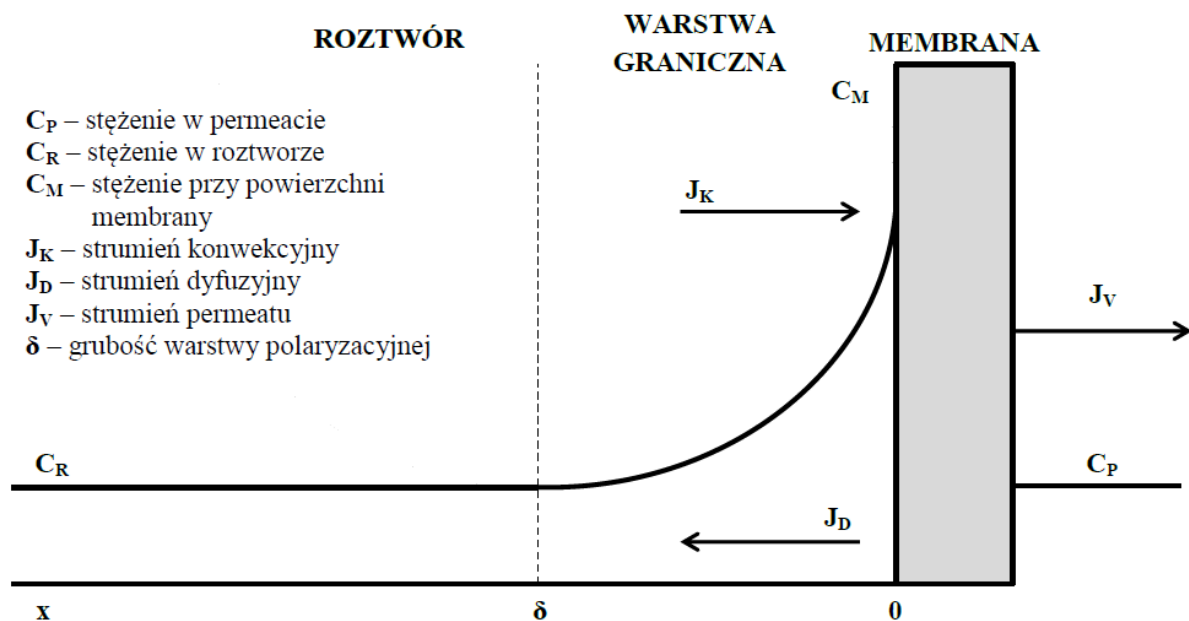
- moduły zawierające włókna kanalikowe – charakteryzujące się największą gęstością upakowania (do  $30000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ). Podobnie jak w modułach kanalikowych nadawa może być podawana do wnętrza (rysunek 11a) lub na zewnątrz włókien kanalikowych (rysunek 11b). Włókna ułożone są w formie pętli i usadzone szczelnie na jednym końcu modułu, z którego odprowadzany jest bądź permeat lub retentat. Średnica zewnętrzna włókien wynosi od 80 do 200  $\mu\text{m}$ , a grubość ścianki jest rzędu 20  $\mu\text{m}$ .



Rysunek 11 Schemat konfiguracji modułów z włóknami kanalikowymi: (a) roztwór zasilający podawany do wnętrza włókien; (b) roztwór zasilający podawany do wnętrza włókien [15]

### 3.2.3. Polaryzacja stężeniowa i fouling

Zjawisko polaryzacji stężeniowej polega na tworzeniu się w bezpośrednim sąsiedztwie membrany warstwy granicznej roztworu, w której stężenie substancji zatrzymywanych na membranie przewyższa ich stężenie w roztworze. W konsekwencji obniża się szybkość procesu oraz zmieniają się właściwości separacyjne membrany. Zjawisko to można opisać stosując tzw. „model filmu powierzchniowego”. Zakłada on, że warstwa polaryzacyjna tworzy się także w warunkach przepływu burzliwego. Substancja, która ulega retencji gromadzi się na powierzchni membrany na zasadzie unoszenia konwekcyjnego, a następnie dyfunduje z powrotem do roztworu pod wpływem gradientu stężenia. Na początku szybkość konwekcji przewyższa szybkość dyfuzji, stąd stężenie przy powierzchni membrany rośnie. Po ustaleniu się równowagi pomiędzy szybkością konwekcji a szybkością dyfuzji powiększoną o strumień permeatu stężenie substancji w warstwie przypowierzchniowej (polaryzacyjnej) osiąga wartość stałą, która jest zawsze większa od stężenia substancji w roztworze [15]. Graficzny opis zjawiska przedstawiono na rysunku 12.



Rysunek 12 Graficzne zobrazowanie zjawiska polaryzacji stężeniowej [15]

W zależności od rodzaju przepływu cieczy nad membraną tj. laminarny lub burzliwy grubość warstwy polaryzacyjnej zależy od długości kanału oraz jego wielkości mierzonej prostopadle do kierunku przepływu cieczy. W przypadku przepływu laminarnego grubość warstwy polaryzacyjnej jest odwrotnie proporcjonalna do długości kanału. W przypadku przepływu burzliwego grubość warstwy maleje wraz ze wzrostem liczby Reynoldsa, a rośnie wraz ze wzrostem rozmiarów kanału. Rozwiązaniem jest zatem zwiększenie burzliwości

w obszarach przylegających do membrany poprzez zastosowanie mieszania (statyczne układy membranowe) lub wysokich prędkości przepływu cieczy (dynamiczne układy membranowe) [15].

Zmiana wydajności procesu może być spowodowana również następującymi zjawiskami:

- Adsorpcja – występuje w wyniku oddziaływań pomiędzy materiałem membranotwórczym a substancjami obecnymi w roztworze lub cząsteczkami rozpuszczalnika. Warstwa adsorpcyjna może tworzyć się na membranie jeszcze przed rozpoczęciem właściwego procesu separacji membranowej zwiększając dodatkowo opory filtracji, a tym samym wpływając na wydajność procesu. Jeżeli stopień adsorpcji zależy od stężenia substancji w roztworze, wtedy zjawisko polaryzacji stężeniowej dodatkowo nasila adsorpcję na membranie
- Blokowanie porów – podczas filtracji obserwuje się odkładanie substancji w porach membrany skutkujące zmniejszeniem ich prześwitu lub całkowitym zatykaniem. Skutkiem tego jest zmniejszenie wydajności procesu, z drugiej zaś strony wzrasta stopień retencji substancji usuwanych z filtrowanego roztworu
- Formowania placka filtracyjnego – polega na odkładaniu się kolejnych warstw cząsteczek substancji na powierzchni membrany, co skutkuje wzrostem oporów hydraulicznych filtracji, a tym samym spadkiem wydajności procesu
- Tworzenie warstwy żelowej – występowanie zjawiska polaryzacji stężeniowej może prowadzić do wytworzenia warstwy żelowej w bezpośrednim sąsiedztwie membrany, co można zaobserwować np. podczas filtracji roztworów zawierających białka

Taka klasyfikacja pozwala na rozróżnienie pomiędzy zjawiskami powodującymi generowanie dodatkowych oporów filtracji, które występują niezależnie od ciśnienia i przepływu cieczy przez membranę, (adsorpcja, tworzenie warstwy żelowej), a foulingiem, który wiąże się z odkładaniem się substancji na powierzchni i/lub w porach membrany [95].

Fouling może mieć charakter odwracalny lub nieodwracalny. W pierwszym przypadku możliwe jest całkowite usunięcie zanieczyszczeń z membrany, czy to za pomocą płukania wstecznego czy też chemicznego. Fouling nieodwracalny występuje zaś wtedy, gdy pomimo zastosowania wszystkich zabiegów czyszczących tj. płukanie wsteczne, mycie chemiczne, czy mycie enzymatyczne, przywrócenie początkowej wydajności membrany nie jest możliwe [7,95].

Przyjmując, że zarówno zjawiska foulingu jak i polaryzacji stężeniowej wiążą się z generowaniem dodatkowych oporów filtracji, ich wpływ na wydajności procesu można zapisać jako [95]:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot (R_M + R_{PS} + R_{ADS} + R_{ODW} + R_{NODW})}$$

gdzie:

J – strumień permeatu

$\Delta P$  – ciśnienie transmembranowe

$\mu$  - lepkość dynamiczna permeatu

$R_M$  – opór membrany

$R_{PS}$  – opór związany z występowaniem zjawiska polaryzacji stężeniowej

$R_{ADS}$  – opór spowodowany adsorpcją

$R_{ODW}$  – opór spowodowany foulingiem odwracalnym

$R_{NODW}$  – opór spowodowany foulingiem nieodwracalnym

Ponadto, podatność membran na blokowanie można wyrazić przy użyciu tzw. względnej przepuszczalności membrany,  $\alpha$ , którą wyraża się jako stosunek wielkości objętościowego strumienia permeatu do wielkości objętościowego strumienia wody wyznaczonego dla czystej membrany:

$$\alpha = \frac{J}{J_{H2O}}$$

gdzie: J – objętościowy strumień permeatu,  $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$

$J_{H2O}$  – objętościowy strumień wody zmierzony dla czystej membrany,  $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$

Dzięki wykorzystaniu tego parametru możliwe jest także porównywanie wydajności procesów prowadzonych przy różnych wartościach ciśnienia transmembranowego.

### 3.3. Mikrofiltracja i ultrafiltracja gnojowicy

Mikrofiltracja (MF) i ultrafiltracja (UF) mogą zostać wykorzystane do usunięcia związków koloidalnych oraz mikroorganizmów zarówno z surowej gnojowicy jak i ze strumienia odpływowego z fermentora. MF i UF mogą być prowadzone zarówno w trybie jednokierunkowym (ang. *dead-end*) jak i krzyżowym (ang. *cross flow*). Pierwszy typ konfiguracji procesu nie jest zalecany, gdyż obserwuje się formowanie się bardzo gęstego placka filtracyjnego na powierzchni membran, który znacząco zwiększa opory filtracji, a tym samym powoduje znaczący spadek wydajności. Zastosowanie przepływu krzyżowego

umożliwia usuwanie cząstek stałych odkładających się na membranie dzięki ich porywaniu przez nadawę przepływającą nad powierzchnią membrany. Dzięki temu frakcja płynna gnojowicy jest odprowadzana z systemu oczyszczania w formie permeatu, podczas gdy frakcja stała wraz z częścią cieczy jest zatrzymywana w systemie w formie retentatu. Pomimo stosowania przepływu krzyżowego cząsteczki stałe mogą przedostawać się w głąb porów membrany powodując ich trwałe przytkanie. Ponadto, ze względu na właściwości medium, może dojść do zarastania membrany błoną mikrobiologiczną, co także niekorzystnie wpływa na ich wydajność. Odwracalną formę blokowania membrany tj. formowanie się placka filtracyjnego, można łatwo wyeliminować poprzez zastosowanie płukania wstecznego wodą bądź permeatem. Blokowanie nieodwracalne zaś w najlepszym przypadku można kontrolować okresowo czyszcząc membrany naprzemiennie roztworami o charakterze alkalicznym i kwaśnym, a czasem wymagane jest zastosowanie mycia enzymatycznego [52].

Fugere i in. [41] przeprowadzili badania nad oczyszczaniem gnojowicy wstępnie przefiltrowanej i poddanej beztlenowemu oczyszczaniu. Zastosowali proces ultrafiltracji z użyciem membran o średnicy porów 0,01  $\mu\text{m}$ . Takie rozwiązanie umożliwiło całkowite zatrzymanie bakterii z grupy Coli oraz zawiesiny, z drugiej jednak strony poziom węgla rozpuszczonego oznaczonego jako ChZT w permeacie w odniesieniu do strumienia nadawy praktycznie nie zmienił się. Ponadto, udało się obniżyć zawartość fosforu z 1190  $\text{mg}/\text{dm}^3$  do 150  $\text{mg}/\text{dm}^3$ , co wynikało z adsorpcji związków tego pierwiastka na cząsteczkach organicznych o rozmiarach od 0,45 do 10  $\mu\text{m}$  znajdujących się w retentacie [81].

Viau i Normandin [114]) w swoich badaniach wykorzystali membrany mikrofiltracyjne o średnicy porów 0,2  $\mu\text{m}$  do oczyszczania odpływu z bioreaktora, w którym fermentacji poddawano gnojowicę świńską. W procesie udało się zatrzymać jedynie 75% substancji zawieszonych.

Przeprowadzona przez Masse i in. [81] analiza rozkładu rozmiaru cząstek gnojowicy prefermentowanej pokazała, że występują w niej związki o rozmiarach w zakresie od 0,05 do 10  $\mu\text{m}$ , a dystrybucja ma charakter bimodalny z maksimami w punktach 0,1 oraz 1  $\mu\text{m}$ . Takie cząsteczki z łatwością wnikają w pory membran mikrofiltracyjnych powodując ich zatykanie.

Lee i in. [75] poddali oczyszczaniu na drodze mikrofiltracji (membrany o rozmiarach porów 0,5  $\mu\text{m}$ ) prefermentowaną gnojowicę świńską wstępnie podczyszczoną na filtrach ze stali nierdzewnej o średnicy oczek 63  $\mu\text{m}$ . Celem przeprowadzonych przez nich badań było określenie udziału różnych typów foulingu membrany w mechanizmie ich blokowania. Zależności te przedstawili za pomocą wzoru:

$$J_v = \frac{\Delta P}{\eta_p(R_m + R_{odw} + R_{nodw})}$$

gdzie:

$J_v$  – strumień permeatu

$\Delta P$  – ciśnienie transmembranowe

$\eta_p$  – lepkość dynamiczna permeatu

$R_m$  – opór membrany

$R_{odw}$  – odwracalne opory filtracji powodowane przez polaryzację stężeniową oraz formowanie placka filtracyjnego

$R_{nodw}$  – nieodwracalne opory filtracji powodowane zatykaniem porów i adsorpcją związków na powierzchni membrany

Badania wykazały, że za 95% foulingu membran odpowiedzialne było formowanie się placka filtracyjnego na powierzchni membrany. Pomimo zastosowania płukania wstecznego przy użyciu powietrza co 10 min po 50 dniach operacji strumień permeatu obniżył się do poziomu 19% wartości początkowej. Czyszczenie chemiczne membran roztworem alkalicznym pozwoliło na przywrócenie 24% wydajności początkowej, zaś zastosowanie środków o odczynie kwaśnym zwiększyło tą wartość do poziomu 89%. Stąd wywnioskowano, że foulingu membran spowodowany był osadzaniem się związków nieorganicznych na powierzchni membrany (sole wapnia i magnezu, siarczany).

Zhang i in. [119] przeprowadzili badania ultrafiltracji beztlenowo podczyszczonej gnojowicy świńskiej, w których zastosowali membrany o cut off 20 kDa. Zaobserwowali oni znaczący spadek wielkości strumienia permeatu ze 100 dm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h do 5-10 dm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h w ciągu pierwszych 2 miesięcy pracy instalacji, a wydajność końcowa utrzymywała się na tym samym poziomie przez kolejne 4 miesiące. Zwiększenie prędkości przepływu nadawy przez membrany umożliwiło jedynie chwilowe podwyższenie wydajności membran. Przeprowadzana analiza powierzchni membrany przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego wykazała obecność znaczących ilości osadów nieorganicznych (głównie soli Ca, Mg i P), do usunięcia których użyto ciepłego roztworu czyszczącego o odczynie kwaśnym. Mycie membran pozwoliło na przywrócenie jedynie 44% początkowej wielkości strumienia wody dejonizowanej, co świadczyło o trwałym zatkaniu porów membrany przez substancje organiczne i nieorganiczne. Badania te pozwoliły na określenie wpływu filtracji prefermentowanej gnojowicy świńskiej na pracę membran ultrafiltracyjnych.

W tabeli 8 przedstawiono charakterystykę omówionych badań z uwzględnieniem rodzaju nadawy, opisu zastosowanych membran oraz zastosowanym ciśnieniem

transmembranowym i/lub otrzymaną wielkością strumienia permeatu [41, 75, 97, 101, 114, 118, 120].

**Tabela 8 Wyniki badań zastosowania niskociśnieniowych procesów membranowych do oczyszczania różnego typu gnojowic zwierzęcych**

Autorzy badań	Nadawa	Membrana	Ciśnienie transmembranowe/ strumień permeatu
Viau i Normandin, 1990 [114]	Gnojowica świńska po oczyszczeniu w bioreaktorze tlenowym	Materiał: n/d Średnica porów: 0,2 $\mu\text{m}$	$\Delta P = 140 - 275 \text{ kPa}$ $J_v = 114 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$
Pieters i in., 1999 [97]	Gnojowica świńska po procesie sedymentacji i wstępnej filtracji (100 $\mu\text{m}$ )	Materiał: ceramika Średnica porów: 0,1 $\mu\text{m}$	$\Delta P = 180 \text{ kPa}$ $J_v = 159 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$
Lee i in., 2001[75]	Wstępnie przefiltrowana (63 $\mu\text{m}$ ) gnojowica świńska poddana procesowi fermentacji w temp. 20°C	Materiał: octan celulozy Średnica porów: 0,5 $\mu\text{m}$	$\Delta P = \text{n/d}$ $J_v = 10 - 40 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$
Fugere i in., 2005 [41]	4 rodzaje nadawy na bazie gnojowicy świńskiej: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ciecz nadosadowa ze zbiornika magazynującego</li> <li>• Filtracja wstępna (600 <math>\mu\text{m}</math>)</li> <li>• Filtracja wstępna (500 <math>\mu\text{m}</math>) i sedymentacja</li> <li>• Filtracja wstępna (500 <math>\mu\text{m}</math>), oczyszczanie biologiczne i sedymentacja</li> </ul>	Materiał: polifluorek winylidenu (PVDF) Średnica porów: 0,01 $\mu\text{m}$	$\Delta P = 100 \text{ kPa}$ $J_v = 10 - 40 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$
Shin i in., 2005 [101]	Gnojowica świńska po procesie nityfikacji w temp. 25°C	Materiał: n/d Średnica porów: 0,25 $\mu\text{m}$	$\Delta P = - 55 \text{ cmHg}$ $J_v = 10 - 30 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$
Zitomer i in., 2005 [120]	Gnojowica bydłęca po fermentacji w temp. 55°C	Materiał: tytan Średnica porów: 0,25 $\mu\text{m}$	$\Delta P = \text{n/d}$ $J_v = 40 - 80 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$
Zhang i in., 2007 [118]	Gnojowica świńska po fermentacji w temp. 37°C	Materiał: polietersulfon (PES) Cut off: 20 kDa	$\Delta P = 20 - 70 \text{ kPa}$ $J_v = 5 - 10 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$

*n/d – dane niedostępne*

### 3.4. Nanofiltracja i odwrócona osmoza gnojowicy

Membrany nanofiltracyjne zatrzymują zawarte w roztworach związki o masie cząsteczkowej większej niż 200 – 400 Da. Charakteryzuje je także stopień retencji soli nieorganicznych (określany głównie przy użyciu NaCl) w granicy od 20% do 98% [7]. Nanofiltracja wymaga zastosowania mniejszych ciśnień transmembranowych, przeważnie w zakresie od 0,35 do 1,70 MPa oraz odznacza się większą wydajnością niż proces odwróconej osmozy. Oprócz obojętnych cząstek nanofiltracja pozwala na usunięcie niektórych jonów np.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , a czasem nawet  $\text{NH}_4^+$ . Stąd może ona zostać wykorzystana w technologii



oczyszczania gnojowicy do znaczącego obniżenia zawartości suchej masy oraz jonów wielowartościowych. W przypadku, gdy wymagane jest otrzymanie wody o wysokim stopniu czystości należy stosować proces odwróconej osmozy, umożliwiający usunięcie z oczyszczanego roztworów substancji takich jak  $K^+$ ,  $NH_4^+$  i, w mniejszym stopniu,  $NH_3$  [82]. Viau i Normandin [114] przeprowadzili badania, w których zastosowali membrany nanofiltracyjne o cut off 150 Da do oczyszczania gnojowicy świńskiej wstępnie podczyszczonej na drodze fermentacji. Proces prowadzono przy ciśnieniu 2,1 MPa, a uzyskane stopnie retencji azotu amonowego i potasu wynosiły odpowiednio 52% i 78%.

Membrany osmotyczne teoretycznie pozwalają na zatrzymanie wszystkich soli rozpuszczonych oraz substancji organicznych i masie cząsteczkowej większej niż 100 Da [16]. Uzyskiwane stopnie retencji soli rozpuszczonych wahają się w granicach od 95% do ponad 99%. Zateżnienie roztworu nadawy podczas procesu powoduje wzrost ciśnienia osmotycznego i tym samym generuje potrzebę zastosowania wyższego ciśnienia operacyjnego. W tabeli 9 porównano wyniki badań nad zastosowaniem odwróconej osmozy do oczyszczania gnojowicy [13, 89, 97, 110, 118]. Pełne porównanie wyników badań nie jest jednak możliwe, jako że zarówno sposób przygotowania gnojowicy, jej rodzaj, właściwości stosowanych membran w poszczególnych procesach znacznie różniły się między sobą.

**Tabela 9 Wyniki badań zastosowania procesu odwróconej osmozy do oczyszczania różnego typu gnojowic**

Autorzy badań	Nadawa do procesu	Charakterystyka nadawy	Charakterystyka membran	Ciśnienie i strumień permeatu	Stopień redukcji objętości	Jakość permeatu
Bilstad i in., 1992 [13]	1) Gnojowica świńska podczyszczona na drodze fermentacji, flokulacji i filtracji na prasach śrubowych 2) Gnojowica świńska podczyszczona mechanicznie	n/d	Poliamidowe, rurowe	< 7 MPa (1) 10-65 $dm^3/m^2h$ (2) 2-15 $dm^3/m^2h$	2-6	n/d
Pieters i in., 1999 [97]	Gnojowica świńska podczyszczona na drodze sedymentacji, filtracji tkaninowej (100 $\mu m$ ) i mikrofiltracji (0,1 $\mu m$ )	9100 $mg/dm^3$ SS 2004 $mg/dm^3$ N- $NH_3+NH_4$	Polisulfonowe, spiralne	5,7 MPa, 47 $dm^3/m^2h$	4	0 $mg/dm^3$ SS, 240 $mg/dm^3$ N- $NH_3+NH_4$

cd. tabeli 9

Autorzy badań	Nadawa do procesu	Charakterystyka nadawy	Charakterystyka membran	Ciśnienie i strumień permeatu	Stopień redukcji objętości	Jakość permeatu
Thorneby i in., 1999 [110]	<ol style="list-style-type: none"> <li>Przefiltrowany (30 <math>\mu\text{m}</math>) mocz krów mlecznych</li> <li>Przefiltrowany (30 <math>\mu\text{m}</math>) mocz macior</li> <li>Gnojowica tuczników podczyszczona na drodze sedimentacji i filtracji na prasach śrubowych (100 <math>\mu\text{m}</math>)</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.1% SS, 1050 mgN/dm<sup>3</sup></li> <li>2.n/d</li> <li>3.n/d</li> </ol>	Poliamidowe, rurowe, retencja NaCl 99%	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.3,0 MPa, 15-25 dm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h</li> <li>2.n/d</li> <li>3.n/d</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.6,5</li> <li>2.n/d</li> <li>3.n/d</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.130 mg/dm<sup>3</sup> SS, 42 mgN/dm<sup>3</sup></li> <li>2.n/d</li> <li>3.n/d</li> </ol>
Zhang i in., 2004 [118]	<ol style="list-style-type: none"> <li>Przefermentowana gnojowica świńska przefiltrowana na filtrach piaskowych</li> <li>Podczyszczona tlenowo gnojowica świńska przefiltrowana na filtrach piaskowych</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>2500-2800 mg/dm<sup>3</sup> SS, 900-1200 mgN/dm<sup>3</sup></li> </ol>	Spiralne, retencja NaCl 99,4% i 98,5%	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.0,7-0,8 MPa, 7-21 dm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h</li> <li>2.0,8 – 1,6 MPa, 7 – 15 dm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h</li> </ol>	10	n/d
Mondor i in., 2007 [89]	Gnojowica świńska poddana filtracji próżniowej i elektrodializie	2% SS, 8743 mg/dm <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub>	Poliamidowe, płaskie, retencja NaCl 99,6%	5,5, MPa	2	SS: 1164 mg/dm <sup>3</sup> , NH <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> 1508 mg/dm <sup>3</sup>

*n/d – dane niedostępne, SS – substancje stałe*

Fouling membran nanofiltracyjnych i osmotycznych ma o wiele większy wpływ na wydajność tych procesów niż w przypadku mikro- i ultrafiltracji. Bezpośrednie wprowadzanie surowej gnojowicy na moduły do filtracji wysokociśnieniowej skutkowałoby natychmiastowym zablokowaniem membran. Stąd wymagany jest dobór odpowiednich metod wstępnego podczyszczenia gnojowicy mających na celu minimalizowanie foulingu, wydłużenia czasu przydatności membran do użytku oraz maksymalizacji ich wydajności.

Spiralne moduły membranowe zwykle wyposażone są w filtry wstępne, które zatrzymują cząstki większe niż 1 -10  $\mu\text{m}$ , co zapobiega uszkodzeniu modułu. Systemy rurowe nie wymagają tego typu zabezpieczenia, ale z powodu stosowania wysokich ciśnień procesowych substancje ściernie zawarte w gnojowicy takie jak piasek czy włosy powinny zostać z niej usunięte ze względu na możliwość uszkodzenia membran. Takie zdarzenia zaobserwowali Zitomer i in. [120] podczas swoich badań nad procesem mikrofiltracji z użyciem membran tytanowych, które zostały podziurawione prawdopodobnie przez ziarna piasku obecne w odpływie z bioreaktora, w którym prowadzono termofilową fermentację gnojowicy bydłowej.

Gnojowica to wysoce obciążone i złożone medium, którego oczyszczenie przy użyciu klasycznych metod stosowanych w technologii oczyszczania ścieków jest niezwykle trudne.

Thorneby i in. [110] zastosowali proces odwróconej osmozy do zateżenia gnojowicy tuczniaków. W celu przygotowania nadawy wykorzystano sedymentację, a następnie ciecz nadosadową poddano filtracji na płaskich filtrach tkaninowych o średnicy oczek 100  $\mu\text{m}$ . Proces opisano jako trudny i czasochłonny.

W badaniach Pieters'a i in. [97] wstępnie podczyszczano gnojowicę macior na drodze sedymentacji, filtracji tkaninowej i mikrofiltracji. Dzięki czemu uzyskano wysoką wydajność procesu, ale szczegóły dotyczące efektywności systemu przygotowania nadawy nie zostały przedyskutowane. Na podstawie zawartości substancji stałej w użytej do badań gnojowicy (1,8%) można przypuszczać, że proces sedymentacji umożliwił zadowalającą separację frakcji stałej od płynnej. Badania Martinez'a i in. [79] wykazały, że proces sedymentacji zachodzący w gnojowicy o zawartości substancji stałych powyżej 2,5% jest utrudniony i obserwuje się powstawanie znaczących ilości zawiesiny. Badania nad zastosowaniem filtracji na filtrach tkaninowych do oczyszczania cieczy nadosadowej po sedymentacji przeprowadzili Masse i in. [80]. Oczyszczane medium charakteryzowało się zawartością substancji stałych na poziomie poniżej 1%, które po wprowadzeniu na systemy filtracyjne powodowało ich natychmiastowe zatykanie oraz użycia dużych ilości wody w celu ich odmycia. Proces MF w badaniach Pieters'a i in. [97] prowadzono z użyciem membran ceramicznych, co uzasadniono ich wysoką odpornością na uszkodzenia mechaniczne, chemiczne czy powodowane wysoką temperaturą. Jednakże samo zjawisko foulingu membran, zarówno MF jak i RO, oraz wymagania dotyczące ich czyszczenia nie zostały przedyskutowane przez autorów.

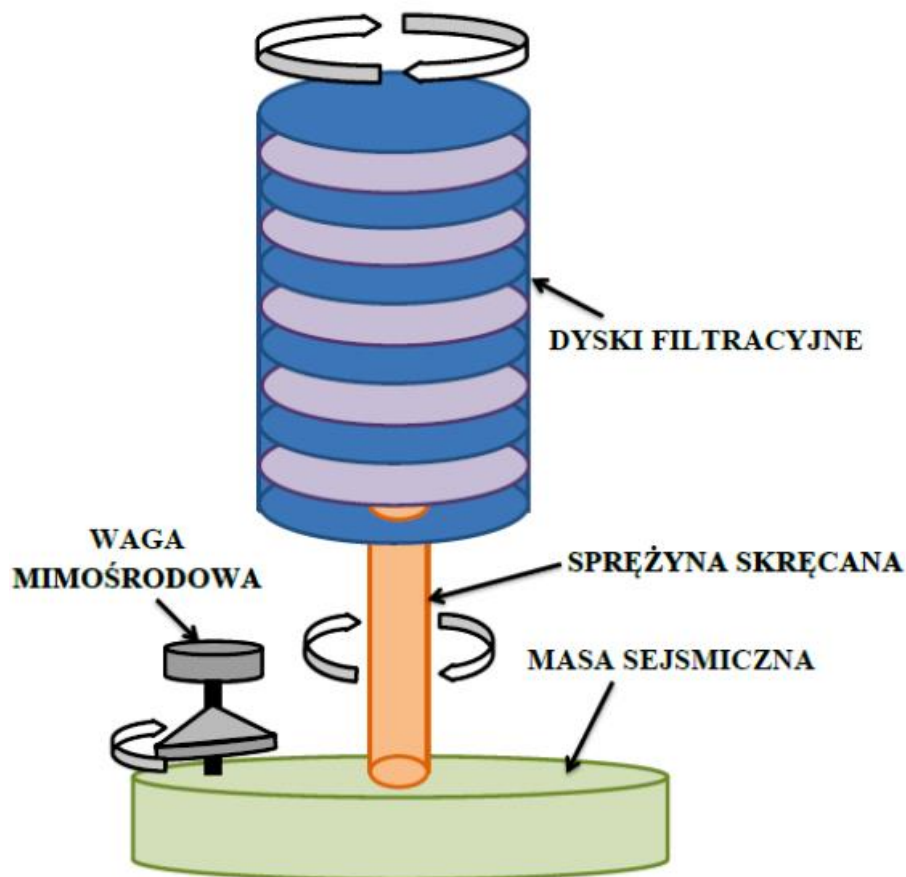
Bilstad i in. [13] zastosowali procesy flokulacji oraz filtracji na prasach śrubowych do podczyszczenia przefermentowanej gnojowicy świńskiej. Ponadto proces odwróconej osmozy przeprowadzono także z wykorzystaniem podczyszczonej mechanicznie surowej gnojowicy. Wyższą wydajność procesu odwróconej osmozy uzyskano podczas oczyszczania strumienia przefermentowanego, jednak trudno jest porównywać oba procesy ze względu na znaczące różnice warunków operacyjnych, w jakich były one prowadzone. Temperatura podczas oczyszczania gnojowicy przefermentowanej była utrzymywana w granicach od 10 do 60°C, zaś surowej gnojowicy od 10 do 30°C. Ponadto, w pierwszym przypadku badania prowadzone w instalacji póltechnicznej (zbiornik nadawy – 100  $\text{dm}^3$ ), w drugim zaś wykorzystano instalację przemysłową (zbiornik nadawy – 10  $\text{m}^3$ ). Autorzy nie przedstawili także wpływu zastosowanych do flokulacji polimerów kationowych na właściwości

membran, podczas gdy w innych badaniach udowodniono, że ich obecność w roztworze prowadzi do tworzenia się trudno wymywalnej warstwy blokującej na powierzchni membran [61].

### 3.5. *Technologia VSEP*

Jednym z bardzo obiecujących rozwiązań problemów związanych z zastosowaniem procesów membranowych w gospodarce gnojowicą jest technologia zaprezentowana przez firmę New Logistic tzw. VSEP (z ang. Vibratory Shear Enhanced Process).

W systemie osmotyczne dyski membranowe umieszczone są w metalowej obudowie, która wprawiana jest w drgania o częstotliwości 50-55 Hz, co odpowiada wychyleniu ok. 2,2 cm. Dzięki temu przy powierzchni membran generowane są siły ścinające zapobiegające tworzeniu się warstwy polaryzacyjnej oraz foulingowi membrany [60]. Schemat działania urządzenia przedstawiono na rysunku 13.



Rysunek 13 Schemat działania systemu VSEP [60]

#### ***4. Podsumowanie***

Z danych dostępnych w literaturze wynika, że każda metoda wstępnego oczyszczania gnojowicy, czy to mechaniczna, chemiczna czy też biologiczna może wpłynąć zarówno pozytywnie jak i negatywnie na efektywność procesu oczyszczania gnojowicy z wykorzystaniem nisko- i wysokociśnieniowych technik membranowych. Ponadto, istnieje potrzeba przedyskutowania wpływu ciśnienia na wydajność membran, sposobu ich czyszczenia, jakości otrzymanego permeatu oraz możliwego do uzyskania stopnia zatkania gnojowicy. Ze względu na wysoki stopień uwodnienia gnojowicy należy także uwzględnić możliwość odzyskiwania z niej wody, jako jednego z produktów, co umożliwiłoby przynajmniej w pewnym stopniu na zamknięcie jej obiegu na fermie.

# **CZEŚĆ**

# **BADAWCZA**

## **TEZA PRACY**

Zastosowanie procesów membranowych w systemie gospodarki gnojowicą trzody chlewnej pozwala na odzysk z niej wody o takiej jakości, aby mogła ona być ponownie wykorzystana na fermie.

## **PLAN BADAŃ**

- Dobór odpowiedniej metody wstępnego przygotowania gnojowicy trzody chlewnej do procesów MF i UF
- Zastosowanie procesu MF i UF do oczyszczenia wstępnie przygotowanej gnojowicy przed jej wprowadzeniem na moduły NF i RO
- Dobór optymalnych parametrów procesu MF i UF w celu zminimalizowania wpływu foulingu na wydajność procesu
- Określenie stopnia usunięcia zanieczyszczeń w procesach MF i UF
- Oczyszczanie filtratów po procesach MF i UF z wykorzystaniem NF i RO
- Określenie ilości stopni oczyszczania z użyciem procesów NF i RO
- Wyznaczenie optymalnych parametrów NF i RO w poszczególnych stopniach oczyszczania
- Określenie wpływu substancji zawartych w gnojowicy na właściwości membran NF i RO
- Określenie stopnia retencji zanieczyszczeń w procesach NF i RO
- Dobór optymalnej konfiguracji procesów do odzysku wody z gnojowicy trzody chlewnej

## OBIEKT BADAŃ

Obiekt badań stanowiła gnojowica trzody chlewnej pobrana z jednej z ferm wielkoprzemysłowych w woj. śląskim. Podstawowa produkcja tj. chów i hodowla trzody chlewnej, odbywa się na fermie w cyklu zamkniętym. Stado liczy 25 000 sztuk w tym 2 000 macior. Na tej bazie produkuje się rocznie do 54 000 stukilowych tuczników. Stado charakteryzują wysokie parametry produkcyjności tj. duża płodność i plemność loch, małe upadki, duże przyrosty przy niewielkim zużyciu paszy. Tuczniaki charakteryzują się dużą zawartością mięsa w tuszy. Zakład prowadzi również produkcję rolną. Na 1650 ha gleb średniej jakości uzyskuje się 60 q pszenicy z 1 ha, 60 q jęczmienia, 70 q kukurydzy, 35 q rzepaku. Całość produkcji zbóż przeznaczona jest na paszę dla trzody chlewnej.

Na fermie rocznie powstaje ok. 70 000 m<sup>3</sup> gnojowicy. Na tę objętość w 95% składają się odchody zwierzęce, pozostałą zaś część stanowi woda zużyta na splukiwanie pomieszczeń, które jest przeprowadzane między kolejnymi cyklami hodowli tzn. raz w miesiącu w przypadku porodówki czy raz na cztery miesiące w przypadku hal tuczników. Gnojowica magazynowana jest w kilku zbiornikach o łącznej pojemności 27 500 m<sup>3</sup> tj. basen (laguna) o objętości 12500 m<sup>3</sup>, dwa zbiorniki podziemne o pojemności 3000 m<sup>3</sup> każdy oraz zbiorniki pod budynkami hodowlanymi o łącznej objętości 9000 m<sup>3</sup>. Obecnie całość powstającej na fermie gnojowicy stosowana jest jako nawóz i wywożona na pola należące do fermy. Użytki te stanowi pole znajdujące się w bezpośrednim sąsiedztwie fermy o powierzchni 1250 ha oraz oddalony od niej o kilka kilometrów areał o powierzchni 400 ha.

Ferma posiada własną stację uzdatniania wody, którą pobiera się ze studni z głębokości 35 m. Stacja pracuje na bazie technologii firmy Veolia, a proces uzdatniania prowadzony jest z wykorzystaniem filtracji oraz dezynfekcji UV. 80% wody uzdatnianej na stacji jest wykorzystywane do spajania zwierząt, jedynie 5% wykorzystywane jest do mycia obiektów hodowlanych. Tak niskie zużycie wody wynika ze stosowania myjek wysokociśnieniowych o dużej wydajności.

Ferma posiada własny agregat prądotwórczy, a w najbliższej przyszłości planuje się wybudowanie instalacji do produkcji biogazu. Substraty składać się będą w całości z gnojowicy powstającej na fermie oraz kiszonki. Wybudowane zostaną trzy bioreaktory o objętości 4800 m<sup>3</sup> każdy. Powstający w wyniku procesu biogaz zostanie wykorzystany na fermie do celów grzewczych. Na poszczególnych etapach rozwoju niezwykle istotnym jest, aby zapewnić zwierzętom odpowiednią temperaturę i tak maciory powinny przebywać w pomieszczeniach ogrzanych do temperatury 18°C, prosięta ssące - 30°C, prosięta osadzone



– 20-24 °C, a tuczniki – 14-16°C. Odpływ z bioreaktora, podobnie jak obecnie gnojowica, zostanie wykorzystany do celów nawozowych.



**Rysunek 14 Ferma hodowlana trzody chlewnej – studzienka retencyjna, (laguna), hale hodowlane**

Do badań pobrano 1000 dm<sup>3</sup> gnojowicy. Próba pochodziła ze studzienki retencyjnej, do której gnojowica spływała bezpośrednio z budynków hodowlanych. Dzięki temu otrzymano próbę gnojowicy o możliwie najwyższej świeżości (rysunek 14).

## METODYKA BADAŃ

Pierwszym etapem przeprowadzonych badań był dobór odpowiedniego procesu przygotowania gnojowicy do filtracji membranowej. Rozważono naturalnie zachodzące w gnojowicy procesy separacji tj. sedymentację i flotację, filtrację na tkaninach oraz wirowanie. Filtrację tkaninową przeprowadzono z wykorzystaniem produktów firmy YAGRA o symbolach: TYPP014, TYPA016, TYPP018, TYPE021 oraz PX3200. Efektywność procesu wirowania określano dla szybkości 4000, 6000, 8000, 10000 oraz 12000 obrotów/minutę oraz dla czasu trwania 5, 10, 15, 20, 25 i 30 minut. Procesy zachodzące naturalnie wykorzystano do przygotowania nadawy do badań w skali pilotowej, podczas gdy filtrację tkaninową i wirowanie w skali laboratoryjnej.

Drugą część badań stanowiły eksperymenty prowadzone w skali laboratoryjnej. Procesy zostały przeprowadzone z użyciem instalacji do filtracji membranowej KMS Cell CF1 firmy Koch. Po uprzednim doborze optymalnej metody przygotowania nadawy zastosowano procesy mikrofiltracji oraz ultrafiltracji stanowiące pierwszy etap membranowego oczyszczania gnojowicy. Wykorzystano membrany różniące się między sobą zarówno materiałem membranotwórczym jak i *cut off*. Wszystkie procesy prowadzono przy 4 różnych wartościach ciśnienia transmembranowego sprawdzając wpływ parametru na wydajność procesu oraz intensywność foulingu. Przed rozpoczęciem procesów membrany charakteryzowano poprzez wyznaczenie zależności pomiędzy objętościowym strumieniem wody dejonizowanej a ciśnieniem transmembranowym. Uwzględniając, oprócz wielkości objętościowego strumienia permeatu oraz intensywności blokowania membran, także efektywność usuwania zanieczyszczeń zdecydowano, który filtrat będzie stanowił nadawę do dalszego oczyszczania.

Również w skali laboratoryjnej przeprowadzono badania nad dwustopniowym procesem doczyszczania permeatu po niskociśnieniowej filtracji z wykorzystaniem różnego typu membran nanofiltryacyjnych i do odwróconej osmozy. Procesy prowadzono przy różnych wartościach ciśnienia transmembranowego. Określono, które zjawiska decydują o wydajności procesu oraz czy substancje zawarte w podczyszczonej gnojowicy mają wpływ na właściwości separacyjne stosowanych membran. Szczegółowy plan badań filtracji odwirowanej gnojowicy wraz z oznaczeniami realizowanych, poszczególnych procesów przeprowadzonych w skali laboratoryjnej przedstawiono tabelach 10 i 11.

**Tabela 10** Szczegółowy plan badań niskociśnieniowego oczyszczania gnojowicy przeprowadzonego w skali laboratoryjnej

Typ membrany	Oznaczenie procesu	Nadawa	Ciśnienie transmembranowe
Mikrofiltracyjna z polieterosulfonu 0,1 $\mu\text{m}$	UF-PES-0,1	Ciecz nadosadowa z wirowania 4000 obr./min; 30 min	0,15; 0,20; 0,25; 0,30 MPa
Ultrafiltracyjna z polifluorku winylidenu 50 kDa	UF-PVDF-50		
Ultrafiltracyjna z polisulfonu 15-25 kDa	UF-PS-15-25		
Ultrafiltracyjna z polieterosulfonu 10 kDa	UF-PES-10		
Ultrafiltracyjna z polieterosulfonu 5 kDa	UF-PES-5		

**Tabela 11** Szczegółowy plan badań wysokociśnieniowego doczyszczania gnojowicy prowadzonego w skali laboratoryjnej

Typ membrany	Oznaczenie procesu	Nadawa	Ciśnienie transmembranowe
Nanofiltryacyjna z poliamidu 200 Da	NF -200	Permeat z UF-PES-10	1,0; 2,0; 3,0 MPa
Osmotyczna z poliamidu o wysokiej odporności	RO-HR		1,0; 2,0; 3,0 MPa
Osmotyczna z poliamidu o wysokiej wydajności	RO-XR		3,0 MPa
Osmotyczna z poliamidu o wysokim stopniu retencji soli	RO-SW		3,0 MPa
Osmotyczna z poliamidu o wysokiej wydajności	RO-NF-XR	Permeat po NF-200	1,0; 2,0; 3,0 MPa
	RO-HR-XR	Permeat po RO-HR	1,0; 2,0; 3,0 MPa
	RO-XR-XR	Permeat po RO-XR	1,0; 2,0; 3,0 MPa
	RO-SW-XR	Permeat po RO-SW	1,0; 2,0; 3,0 MPa

Ostatnim etapem badań w skali laboratoryjnej było stwierdzenie, jakie zjawiska niekorzystne tj. fouling czy polaryzacja stężeniowa był dominującym podczas prowadzenia procesów membranowych. W tym celu membrany przepłukano najpierw wodą, po czym mierzono objętościowy strumień wody dejonizowanej.

Trzecią częścią badań stanowiła ultrafiltracja gnojowicy prowadzona w skali pilotowej. Eksperymenty prowadzono z wykorzystaniem instalacji do niskociśnieniowej filtracji membranowej firmy PALL. W badaniach wykorzystano ultrafiltracyjne membrany ceramiczne o średnicy porów 50, 10 i 5 nm. Przeprowadzono dwie serie badawcze. W pierwszej ciecz nadosadową wprowadzano bezpośrednio na wszystkie membrany stosując różne wartości ciśnienia transmembranowego. W drugiej zaś permeaty otrzymane po procesach ultrafiltracji na membranach 50 i 10 nm wykorzystano jako nadawę do procesu prowadzonego na membranie 5 nm (dwustopniowy system ultrafiltracji). Wszystkie permeaty otrzymane w poszczególnych seriach badawczych poddano dalszemu oczyszczaniu na drodze dwustopniowej odwróconej osmozy przeprowadzonej już w skali laboratoryjnej. Szczegółowy plan badań przedstawiono w tabeli 12.

**Tabela 12 Szczegółowy plan badań filtracji gnojowicy przeprowadzonych w skali pilotowej**

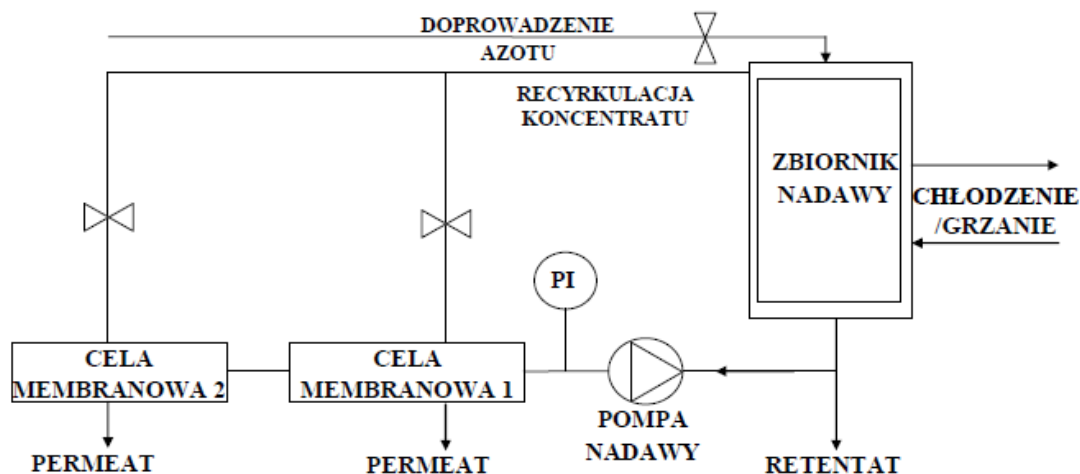
<b>Typ membrany</b>	<b>Oznaczenie procesu</b>	<b>Nadawa</b>	<b>Ciśnienie transmembranowe</b>
Ultrafiltracyjna ceramiczna 50 nm	UF-C-50	Ciecz nadosadowa po sedimentacji/ flotacji	0,05; 0,10; 0,15; 0,20 MPa
Ultrafiltracyjna ceramiczna 10 nm	UF-C-10		0,10; 0,15; 0,20 MPa
Ultrafiltracyjna ceramiczna 5 nm	UF-C-5		0,30 MPa
	UF-C-5-50	Permeat po UF-C-50	0,10; 0,20; 0,30 MPa
	UF-C-5-10	Permeat po UF-C-10	0,30 MPa
Osmotyczna poliamidowa	RO-C-5	Permeat po UF-C-5	2,0 MPa
	RO-C-10	Permeat po UF-C-10	
	RO-C-50	Permeat po UF-C-50	
Osmotyczna poliamidowa	RO-RO-C-5	Permeat po RO-C-5	
	RO-RO-C-10	Permeat po RO-C-10	
	RO-RO-C-50	Permeat po RO-C-50	

Po zakończeniu filtracji gnojowicy membrany ceramiczne zostały poddane czyszczeniu chemicznemu z zastosowaniem roztworów wodorotlenku sodu i kwasu azotowego. Czas płukania każdym z roztworów wynosił 15 minut. Po zakończeniu procesu czyszczenia określono stopień odzysku wydajności.

Wszystkie strumienie procesowe analizowano pod kątem zawartości związków charakterystycznych dla badanego medium. Określano odczyn, przewodność właściwą, zawartość związków organicznych na podstawie wielkości parametrów OWO oraz ChZT, stężenie jonów amonowych, fosforanów oraz chlorków. ChZT oraz  $\text{N-NH}_4$  analizowano zgodnie z metodyką firmy Hach Lange,  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{Cl}^-$  przy użyciu chromatografu jonowego firmy Dionex, zaś OWO z wykorzystaniem analizatora Multi N/C firmy Jena Analytik. Ponadto, określono także zawartość suchej masy oznaczanej klasyczną metodą temperaturową w  $105^\circ\text{C}$ .

## APARATURA

Badania w skali laboratoryjnej przeprowadzono w instalacji do filtracji membranowej CELL SF1 firmy KOCH Membrane Systems. Urządzenie wyposażone w zbiornik nadawy o objętości 0,5 dm<sup>3</sup> oraz dwie cele membranowe połączone szeregowo o łącznej powierzchni separacji 56 cm<sup>2</sup> umożliwiło prowadzenie procesów w trybie *cross-flow*. Konstrukcja aparatury pozwalała na przeprowadzenie procesów mikro i ultrafiltracji (do 0,8 MPa) przy użyciu pompy będącej elementem instalacji. Dzięki możliwości doprowadzenia dodatkowego ciśnienia z zastosowaniem obojętnego gazu tj. azotu, w instalacji możliwe było także prowadzenie procesów nanofiltracji i odwróconej osmozy (max. do 3,5 MPa). Schemat i fotografię instalacji przedstawiono na rysunkach 15 i 16.

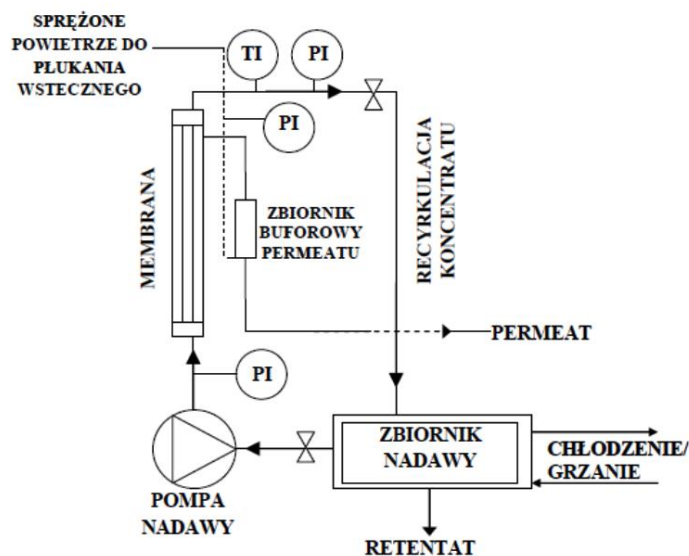


Rysunek 15 Schemat laboratoryjnej instalacji do prowadzenia filtracji membranowej KMS Cell CF1 firmy KOCH Membrane Systems

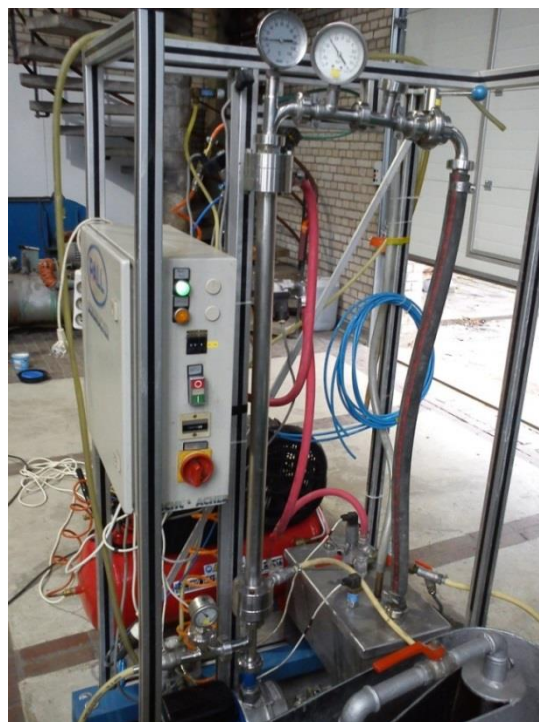


Rysunek 16 Fotografia instalacji laboratoryjnej do prowadzenia filtracji membranowej KMS Cell CF1 firmy KOCH Membrane Systems

W badaniach prowadzonych w skali pilotowej wykorzystano instalacje do niskociśnieniowej filtracji membranowej firmy PALL. Była ona wyposażona w zbiornik nadawy o objętości 20 dm<sup>3</sup> oraz moduł membranowy umożliwiający zainstalowanie membran rurowych o powierzchni separacji 0,2 m<sup>2</sup>. Dodatkowo posiadała ona zbiornik buforowy permeatu, do którego podłączono przewód na sprężone powietrze, co umożliwiała przeprowadzanie płukania wstecznego membran permeatem w trakcie trwania procesu. Schemat i fotografię instalacji przedstawiono odpowiednio na rysunkach 17 i 18.



Rysunek 17 Schemat instalacji pilotowej do prowadzenia niskociśnieniowych procesów membranowych firmy PALL Poland



Rysunek 18 Fotografia instalacji pilotowej do prowadzenia niskociśnieniowych procesów membranowych firmy PALL Poland

## STOSOWANE MEMBRANY

W badaniach prowadzonych w skali laboratoryjnej stosowano membrany polimerowe firmy KOCH Membrane Systems oraz GE Osmonics. Ich charakterystykę na podstawie informacji otrzymanych od producentów przedstawiono w tabeli 13.

Tabela 13 Charakterystyka membran polimerowych stosowanych podczas badań w skali laboratoryjnej

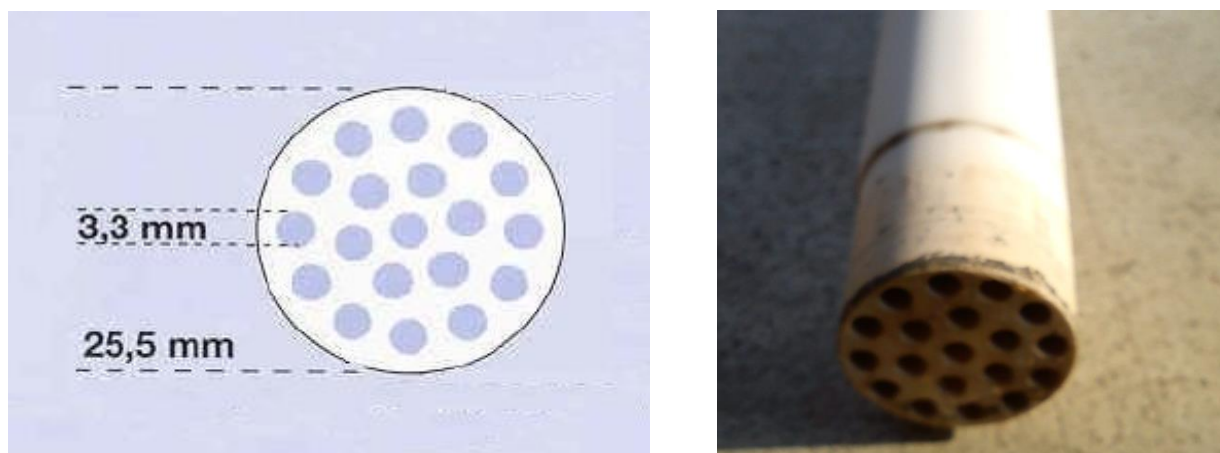
Typ membrany	Oznaczenie w pracy	Producent/oznaczenie producenta	Materiał membranotwórczy	Wielkość porów/cut off/retencja Cl <sup>-</sup>
Mikrofiltracyjna	MF-PES-0,1	KMS*/MFK-618	Półprzepuszczalny polietersulfon na nośniku poliestrowym	0,1 μm
Ultrafiltracyjna	UF-PVDF-50	KMS/HFM-100	Polifluorek winylidenu	50 kDa
Ultrafiltracyjna	UF-PS-15-25	Osmonics/192T-HN02	Polisulfon	15-25 kDa
Ultrafiltracyjna	UF-PES-10	KMS/HFK-131	Półprzepuszczalny polietersulfon na nośniku poliestrowym	10 kDa
Ultrafiltracyjna	UF-PES-5	KMS/HFK-328	Półprzepuszczalny polietersulfon na nośniku poliestrowym	5 kDa
Nanofiltryacyjna	NF-200	KMS/SeIRO-MPS-34	Kompozytowa poliamidowa	0,2 kDa
Osmotyczna	RO-XR	KMS/TFC-XR	Poliamidowa o wysokiej retencji	min. R <sub>Cl<sup>-</sup></sub> =99,2%
Osmotyczna	RO-HR	KMS/TFC-HR	Poliamidowa o dużej odporności chemicznej	min. R <sub>Cl<sup>-</sup></sub> =99,2%
Osmotyczna	RO-SW	KMS/TFC-SW	Poliamidowa do odsalania wody morskiej	R <sub>Cl<sup>-</sup></sub> =99,75%

\*KMS –Koch Membrane Systems

W badaniach w skali pilotowej wykorzystano rurowe membrany ceramiczne wykonane z mieszaniny dwutlenku cyrkonu i dwutlenku tytanu (ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) o długości 1,2 m złożone z



19 kanałów o średnicy 3,3, mm każdy, efektywna powierzchnia separacji których wynosiła 0,2 m<sup>2</sup> (rysunek 19, tabela 14).



Rysunek 19 Ultrafiltracyjne membrany ceramiczne – przekrój poprzeczny oraz fotografia

Tabela 14 Charakterystyka ultrafiltracyjnych membran ceramicznych

<b>Typ membrany</b>	<b>Oznaczenie w pracy</b>	<b>Producent/oznaczenie producenta</b>	<b>Wielkość porów, nm</b>	<b>Cut off, kDa</b>
Ultrafiltracyjna	UF-C-50	PALL	50	100
Ultrafiltracyjna	UF-C-10	PALL	10	20
Ultrafiltracyjna	UF-C-5	PALL	5	10

# WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

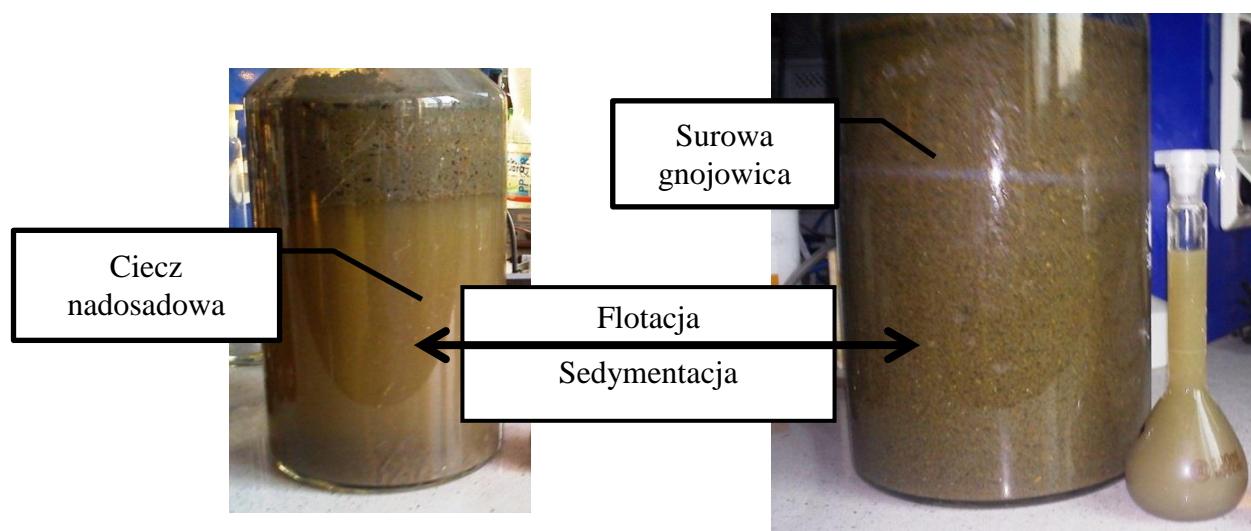
## 1. Przygotowanie nadawy

### 1.1. Naturalne procesy separacji

W tabeli 15 przedstawiono porównanie parametrów określających zawartość zanieczyszczeń w gnojowicy surowej oraz cieczy nadosadowej po sedymentacji/flotacji, zaś na rysunku 20 przedstawiono fotografią wizualizującą przebieg procesu separacji.

Tabela 15 Porównanie parametrów gnojowicy surowej i cieczy nadosadowej po sedymentacji/flotacji wraz ze stopniem usunięcia

Parametr	Jednostka	Gnojowica surowa	Ciecz nadosadowa	Stopień usunięcia, %
pH	[-]	5,98	6,08	-
Przewodność właściwa	mS/cm	18,80	18,08	4
OWO	mg/dm <sup>3</sup>	11508	8779	24
ChZT	mg/dm <sup>3</sup>	38000	29400	23
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	2095	1960	7
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	695	578	17
Cl <sup>-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	1022	1003	2
sucha masa	%	4,2	1,4	67



Rysunek 20 Fotografia przedstawiająca surową gnojowicę oraz ciecz nadosadową

Stwierdzono, że naturalne procesy separacji wpływają przede wszystkim na zawartość suchej masy. Ponadto, ok. 20% stopień usunięcia uzyskano dla zanieczyszczeń organicznych oznaczonych jako OWO i ChZT oraz fosforanów. Nieznacznie także obniżyły się stężenia azotu amonowego oraz chlorków.

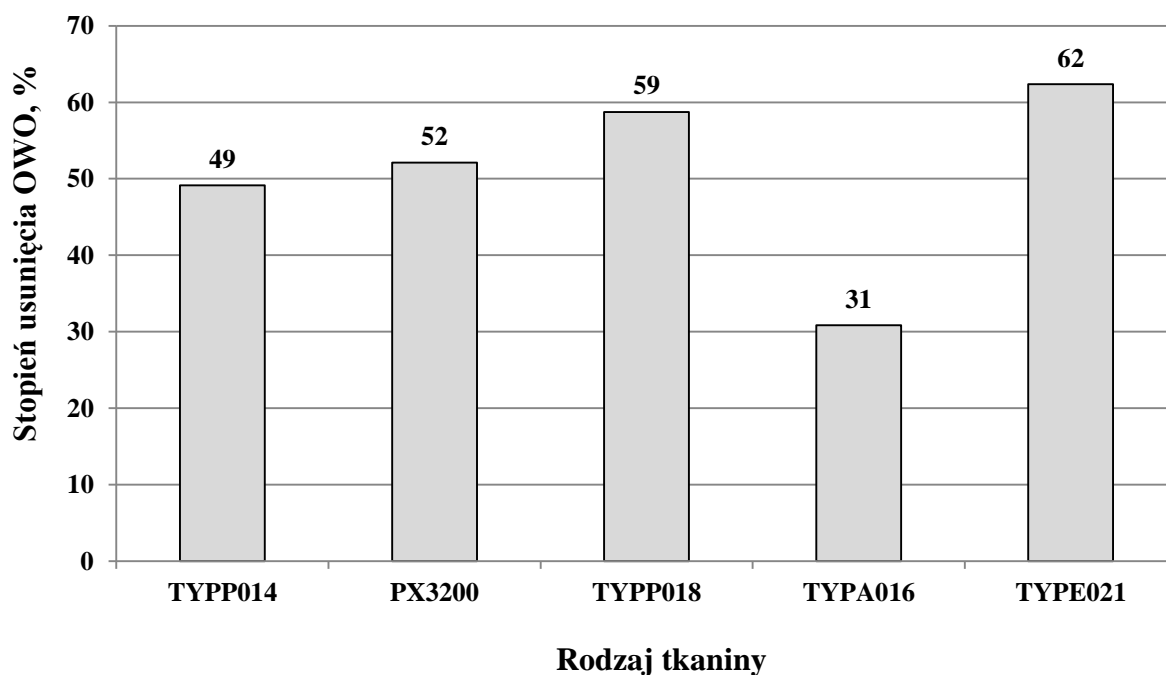
## 1.2. Filtracja na tkaninach

W tabeli 16 porównano parametry filtratów otrzymanych podczas procesu separacji przeprowadzonego na tkaninach filtracyjnych firmy YAGRA o symbolach: TYPP014, TYPA016, TYPP018, TYPE021 oraz PX3200.

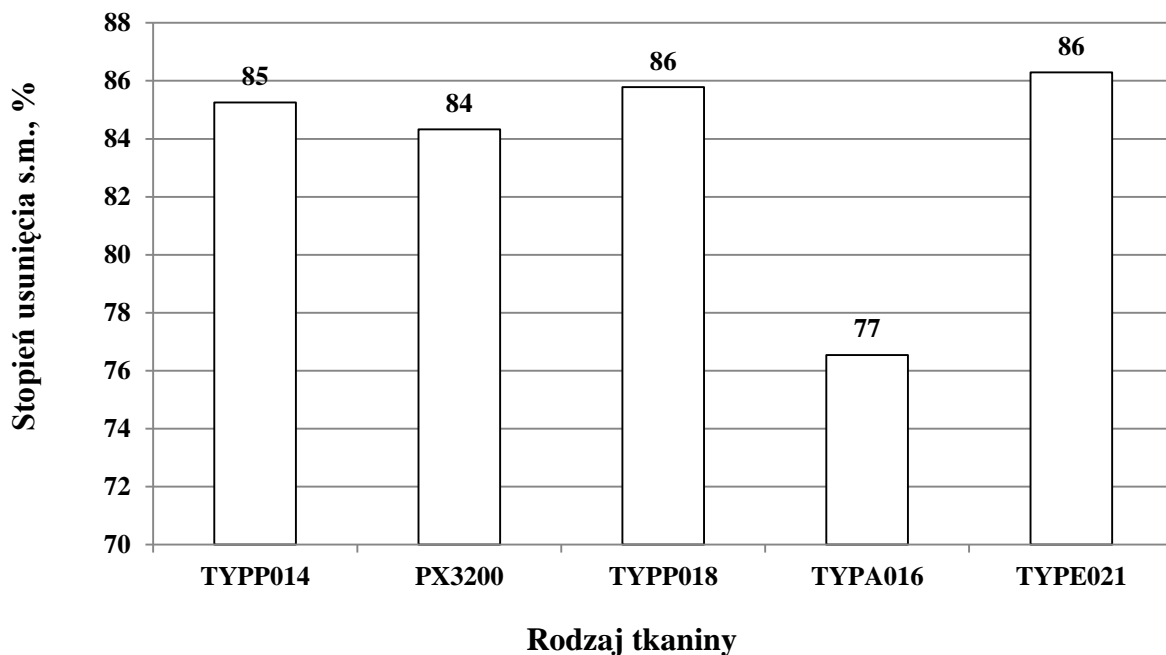
Tabela 16 Parametry filtratów otrzymanych podczas filtracji tkaninowej z użyciem materiałów firmy YAGRA

Parametr	Jednostka	Surowa gnojowica	Rodzaj tkaniny				
			TYPP014	TYPA016	TYPP018	TYPE021	PX3200
OWO	mg/dm <sup>3</sup>	4721	2402	3266	1948	1776	2260
Sucha masa	%	5,56	0,87	1,30	0,79	0,76	0,82

Na rysunkach 21 i 22 przedstawiono uzyskane stopnie usunięcia OWO oraz suchej masy dla poszczególnych typów zastosowanych tkanin.



Rysunek 21 Stopień usunięcia OWO uzyskany podczas separacji zanieczyszczeń na tkaninach filtracyjnych



Rysunek 22 Stopień usunięcia suchej masy uzyskany podczas separacji zanieczyszczeń na tkaninach filtracyjnych

Najlepszą ze wszystkich stosowanych tkanin okazała się być tkanina TYPE021, dla której uzyskano najwyższe stopnie usunięcia OWO (62%) oraz suchej masy (86%). Najgorsze parametry posiadał filtrat otrzymany podczas filtracji na tkaninie TYPA016.

Na rysunku 23 przedstawiono fotografie obrazujące wpływ gnojowicy na stan stosowanych materiałów oraz filtraty.

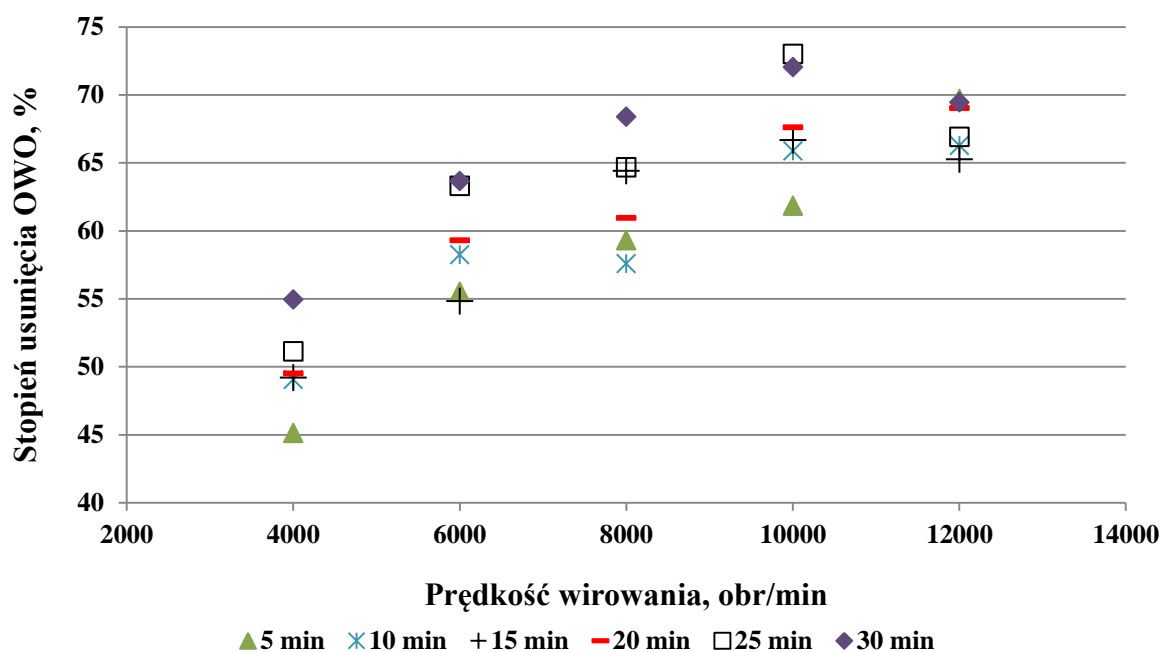


Rysunek 23 Stan wybranych tkanin filtracyjnych przed i po procesie filtracji gnojowicy wraz z otrzymanymi filtratami

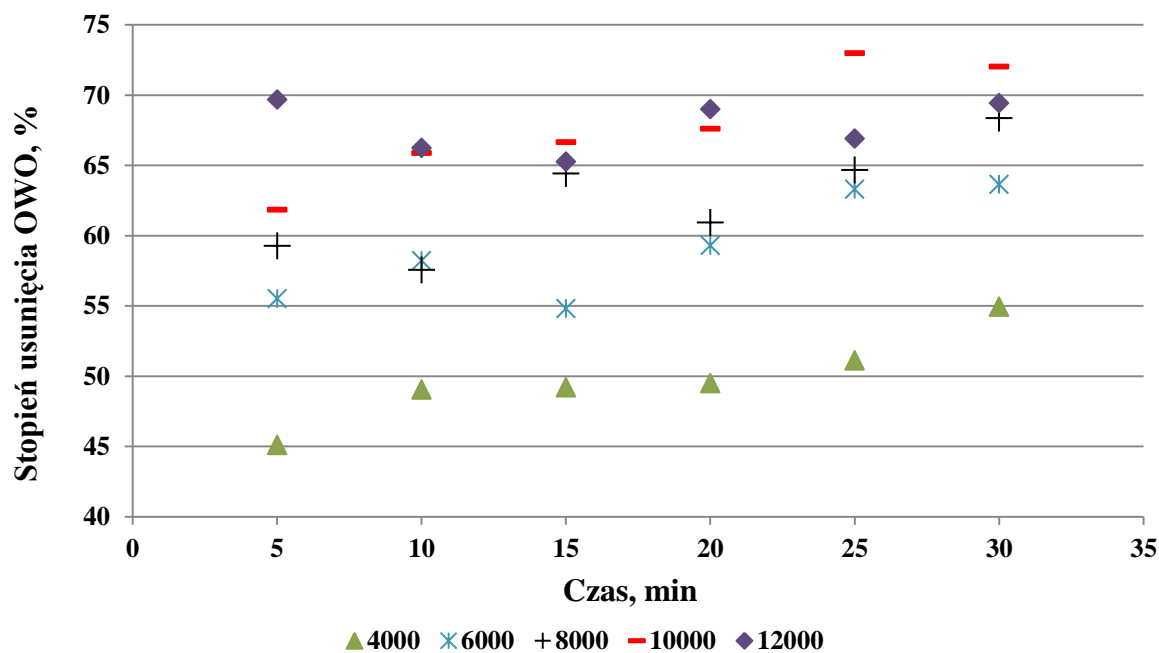
Wszystkie procesy filtracji tkaninowej cechowały się bardzo niską wydajnością oraz szybkim zatykaniem się stosowanych tkanin. Ponadto zaobserwowano formowanie się znacznego placka filtracyjnego na ich powierzchni. Pomimo, że podczas procesu uzyskano dość wysokie stopnie usunięcia zanieczyszczeń, to z powodu bardzo niskiej wydajności rozwiązanie to nie zostało wykorzystane jako metoda przygotowania nadawy do filtracji membranowej.

### 1.3. Wirowanie

Efektywność procesu wirowania określono z uwzględnieniem wpływu szybkości tj. 4000; 6000; 8000; 10000 oraz 12000 obr./min oraz czasu trwania procesu: 5; 10; 15; 20; 25 i 30 minut na separację zanieczyszczeń. Wyznaczono stopień usunięcia substancji organicznych oznaczonych jako OWO oraz suchej masy. Wyniki uzyskane dla poszczególnych parametrów procesu przedstawiono na rysunkach 24-27.

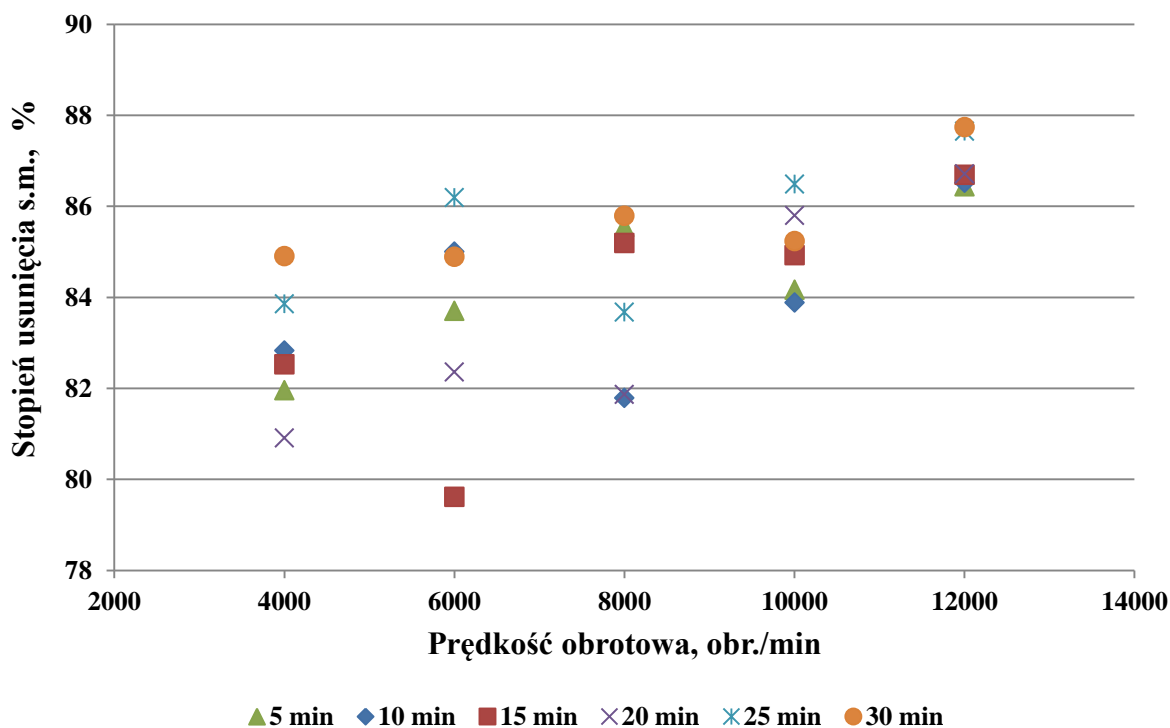


Rysunek 24 Wpływ prędkości obrotowej na stopień usunięcia OWO dla poszczególnych czasów trwania procesu

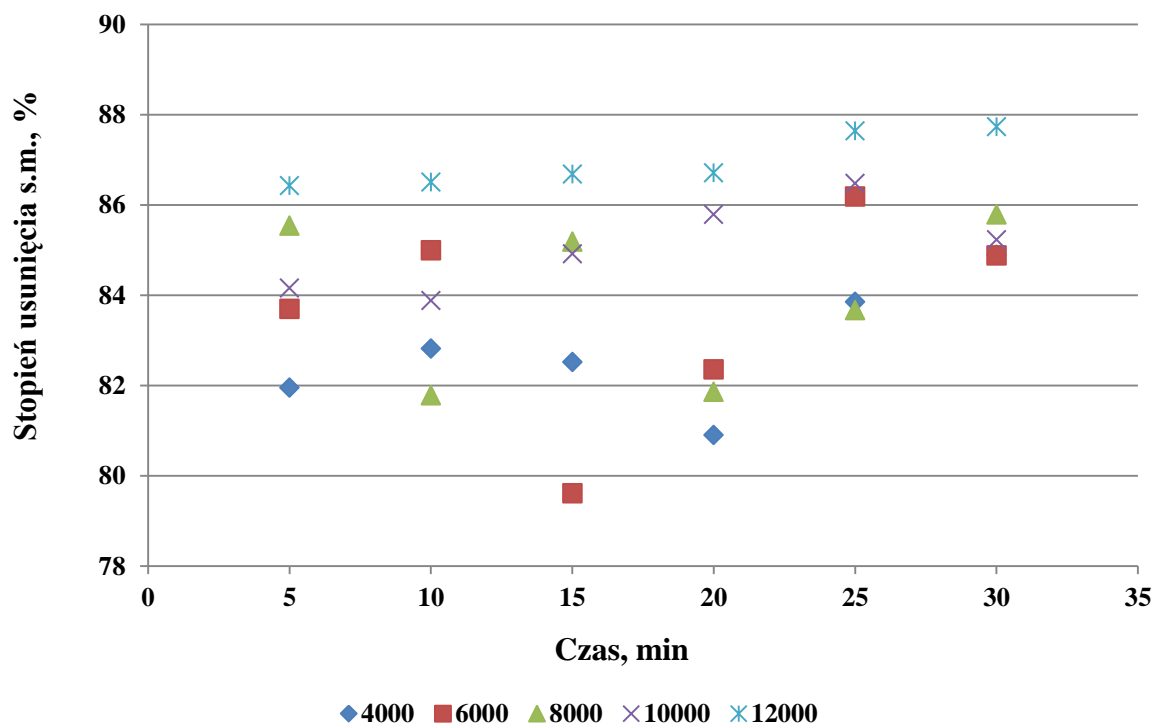


Rysunek 25 Wpływ czasu wirowania na stopień usunięcia OWO dla poszczególnych prędkości obrotowych

Najlepsze wyniki w przypadku OWO uzyskano dla czasu wirowania 25 minut oraz prędkości 10000 obr./min. Stwierdzono także, że na efektywność usuwania zanieczyszczeń większy wpływ ma prędkość wirowania aniżeli czas trwania procesu.



Rysunek 26 Wpływ prędkości obrotowej na stopień usunięcia suchej masy dla poszczególnych czasów trwania procesu



Rysunek 27 Wpływ czasu wirowania na stopień usunięcia suchej masy dla poszczególnych prędkości wirowania

W przypadku wpływu parametrów wirowania na zawartość suchej masy w gnojowicy stwierdzono, że zarówno prędkość jak i czas trwania procesu nie zmieniają rzędu wielkości zmniejszenia jej zawartości w cieczy nadosadowej. Uzyskane wyniki dla wszystkich zastosowanych wielkości obu parametrów wahają się w granicach od 80% (6000 obr./min, 15 min) do 88% (12000 obr./min).

Jako, iż celem wstępnego podczyszczenia gnojowicy przed filtracją membranową było usunięcie zanieczyszczeń oznaczonych jako sucha masa uznano, że proces powinien być prowadzony przez 30 minut przy prędkości 4000 obr./min.

#### 1.4. Podsumowanie

Badania nad efektywnością różnych procesów służących przygotowaniu nadawy do niskociśnieniowej filtracji membranowej wykazały, że:

- naturalne procesy separacji wpływają przede wszystkim na zawartość suchej masy w gnojowicy (stopień usunięcia równy 67%), a ponadto pozwalają na ok. 20% obniżenie zawartości zanieczyszczeń organicznych oraz fosforanów;
- filtracja tkaninowa cechuje się dużą efektywnością usuwania zanieczyszczeń organicznych (od 31 do 62%) oraz suchej masy (od 77 do 86%), jednak z drugiej strony proces ten jest mało wydajny, na tkaninach formuje się znaczących rozmiarów placek filtracyjny i ulegają one szybkiemu zatykaniu;

- w przypadku wirowania stwierdzono, że zarówno prędkość jak i czas trwania procesu nie zmieniają rzędu wielkości zmniejszenia zawartości suchej masy w cieczy nadosadowej, a uzyskane wyniki wahają się w granicach od 80% (6000 obr./min, 15 min) do 88% (12000 obr./min); dla OWO najlepsze wyniki uzyskano dla czasu wirowania 25 minut oraz prędkości 10000 obr./min i zaobserwowano, że na efektywność usuwania zanieczyszczeń większy wpływ ma prędkość wirowania aniżeli czas trwania procesu;
- proces wirowania powinien być prowadzony przez 30 minut przy prędkości 4000 obr./min

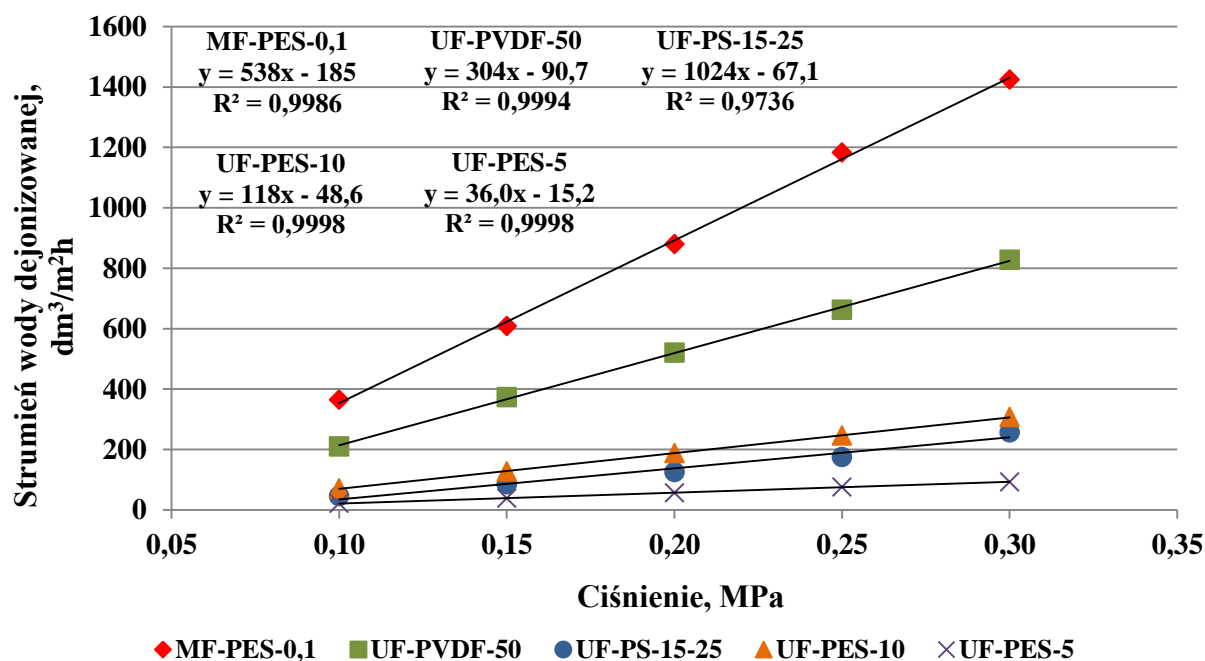


## 2. Badania w skali laboratoryjnej

### 2.1. Mikrofiltracja (MF) i ultrafiltracja (UF)

#### 2.1.1. Charakterystyka membran

Przed rozpoczęciem filtracji gnojowicy dla wszystkich membran określono zależność wielkości strumienia wody dejonizowanej od ciśnienia w zakresie 0,10-0,30 MPa. Wyniki przedstawiono na rysunku 28.



Rysunek 28 Charakterystyka polimerowych membran MF i UF– zależność wielkości objętościowego strumienia wody dejonizowanej od ciśnienia

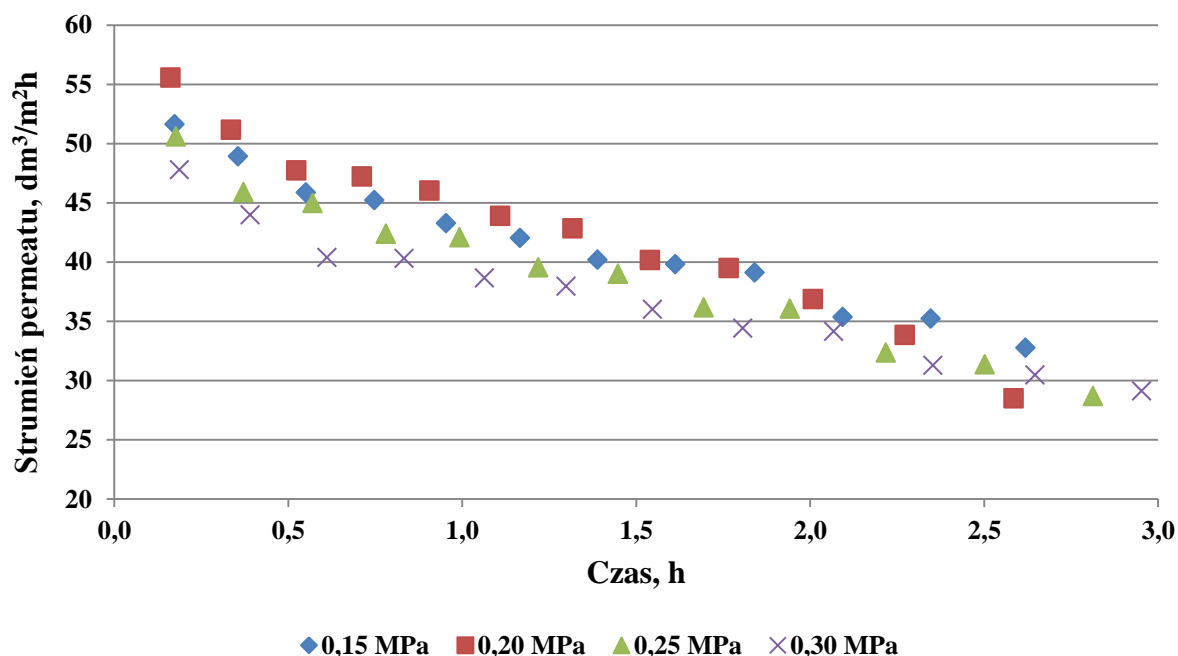
Największą wydajność wykazała membrana MF-PES-0,1, najmniejszą zaś UF-PES-5. Membrana UF-PS-15-25, cechowała się pośrednią wydajnością pomiędzy membranami UF-PES-10 a UF-PES-5 pomimo największego spośród wymienionych membran *cut off*. Zjawisko to mogło być spowodowane zarówno większą hydrofobowością polisulfonu w odniesieniu do polietersulfonu jak i porowatością membrany.

#### 2.1.2. Oczyszczanie gnojowicy w procesach MF i UF

Procesy oczyszczania gnojowicy prowadzono z zastosowaniem czterech wartości ciśnienia transmembranowego: 0,15; 0,20; 0,25 oraz 0,30 MPa. Każdorazowo filtrowano dwie 0,5 dm<sup>3</sup> porcje cieczy nadosadowej otrzymanej podczas procesu wirowania i każdorazowo mierzono czas odbioru 50 cm<sup>3</sup> permeatu aż do uzyskania 300 cm<sup>3</sup> filtratu z każdej porcji nadawy (60% zatkania). Proces powtarzano 3-krotnie dla każdej wartości ciśnienia

transmembranowego z użyciem nowych membran. Przebieg filtracji dla każdej z badanych membran przedstawiono na rysunkach 29-33, zaś na rysunku 34 porównano średnie wydajności procesów.

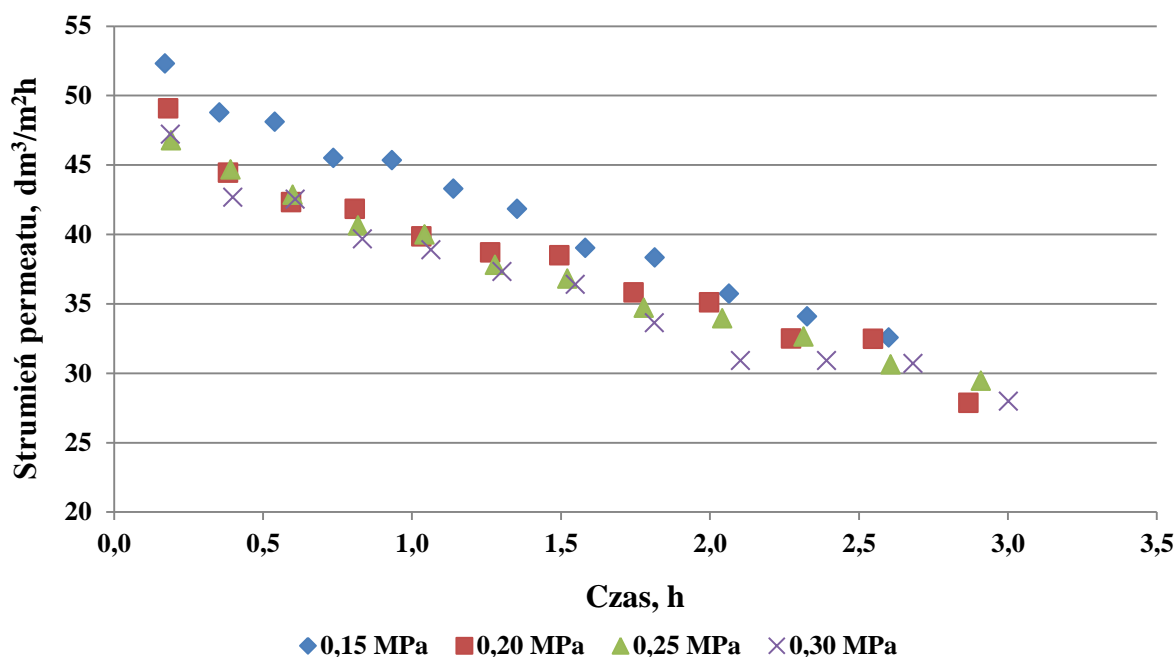
**a) Filtracja na membranie MF-PES-0,1**



Rysunek 29 Przebieg procesu filtracji na membranie MF-PES-0,1 przy różnych ciśnieniach transmembranowych

Czas trwania wszystkich procesów prowadzonych na membranie MF-PES-0,1 był porównywalny niezależnie od wielkości ciśnienia transmembranowego i wynosił w granicach od 2,5 do 3,0 h. Ponadto zauważono, iż zastosowanie ciśnienia powyżej 0,20 MPa nie powoduje wzrostu strumienia permeatu, a wręcz przeciwnie. Stwierdzono, iż jest to tzw. wartość krytyczna parametru tzn. powyżej tej wielkości wydajność procesu nie zwiększa się, natomiast postępuje blokowanie membrany, głównie poprzez intensywniejszą penetrację porów przez cząsteczki zanieczyszczeń zawarte w oczyszczanym medium. Z drugiej strony dla ciśnienia krytycznego zaobserwowano największy wpływ stopnia zateżenia gnojowicy na wydajność procesu, a stosunek wielkości końcowego strumienia permeatu do początkowego wynosił 51%. Najmniejszy wpływ procesu zateżania na wydajność osiągnięto dla najniższej wartości ciśnienia, przy którym stosunek wartości strumieni permeatów wynosił 63%. Wynika to prawdopodobnie z faktu, iż przy większym ciśnieniu procesowym większa ilość zanieczyszczeń zawartych w oczyszczanym medium kumulowała się przy powierzchni membrany. Stąd też wpływ zjawiska polaryzacji stężeniowej na wydajność procesu był większy.

### b) Filtracja na membranie UF-PVDF-50

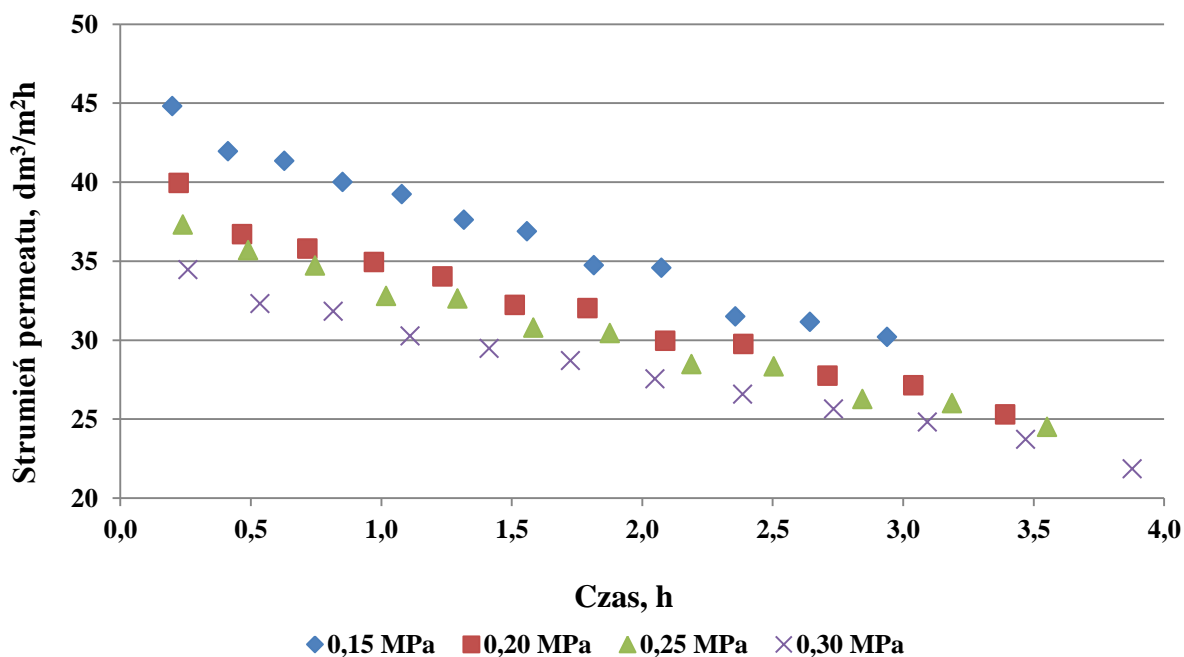


Rysunek 30 Przebieg procesu filtracji na membranie UF-PVDF-50 przy różnych ciśnieniach transmembranowych

Podobnie jak dla membrany MF-PES-0,1 czasy trwania procesów prowadzonych na membranie UF-PVDF-50 były porównywalne i wynosiły ok. 3h. Zaobserwowano także, że wzrost ciśnienia powyżej 0,15 MPa nie powodował wzrostu wydajności procesu, stąd tę wartość uznano za krytyczną. Dla tego też ciśnienia uzyskano najmniejszy wpływ stopnia zateżenia oczyszczanego medium na wydajność procesu, a stosunek wielkości końcowego strumienia permeatu do początkowego wynosił 63%. Uzyskana niższa wielkość ciśnienia krytycznego w odniesieniu do membrany mikrofiltracyjnej (tj. o większej średnicy porów) wynikała z właściwości materiału membranotwórczego. Prawdopodobnie membrana z PVDF cechowała się większym powinowactwem na blokowanie niż membrana wykonana z PES.

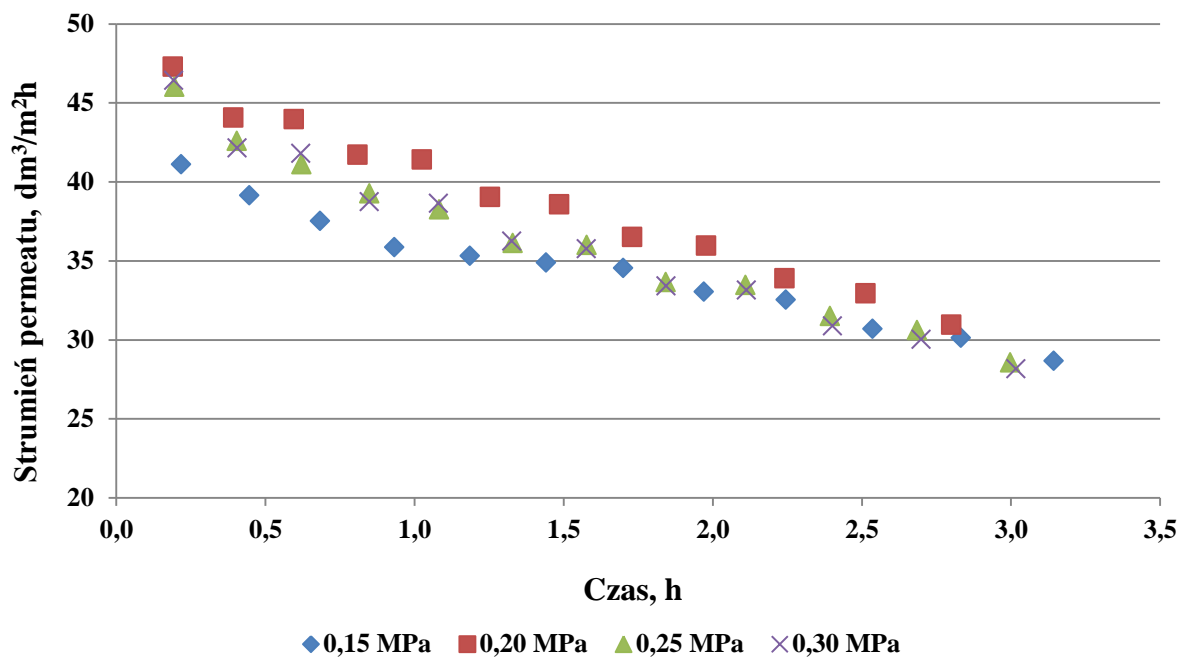
### c) Filtracja na membranie UF-PS-15-25

Podczas filtracji na membranie UF-PS-15-25 zaobserwowano znaczne wydłużenie się czasu filtracji wraz ze wzrostem ciśnienia transmembranowego od 3,0 h do 0,15 MPa do ok. 4,0 h dla ciśnienia 0,30 MPa. Zwiększanie ciśnienia powodowało także postępujący spadek wydajności procesu. Dla najmniejszej wartości ciśnienia uzyskano także najmniejszy wpływ stopnia zateżenia na wydajność procesu, przy czym stosunek wielkości końcowego strumienia permeatu do początkowego wynosił 67%. Niska wartość ciśnienia krytycznego (tj. 0,15 MPa), podobnie jak w przypadku membrany UF-PVDF-50 wynikała prawdopodobnie z właściwości materiału membranotwórczego.



Rysunek 31 Przebieg procesu filtracji na membranie UF-PS-15-25 przy różnych ciśnieniach transmembranowych

#### d) Filtracja na membranie UF-PES-10

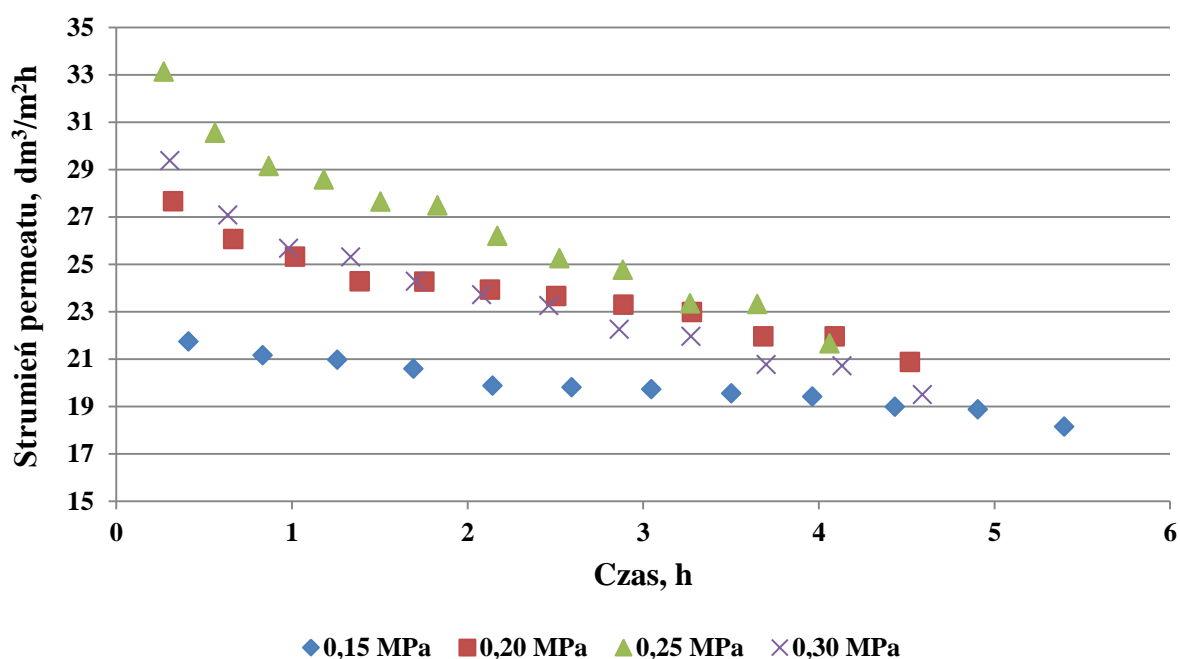


Rysunek 32 Przebieg procesu filtracji na membranie UF-PES-10 przy różnych ciśnieniach transmembranowych

Podczas filtracji na membranie UF-PES-10 zaobserwowano skrócenie czasu trwania procesów, który wynosił w granicach od 2,75 h do 3,25 h w odniesieniu do filtracji przeprowadzonych na membranach z PVDF i PS. Ponadto, podobnie jak w przypadku membrany MF-PES-0,1 najwyższe wydajności uzyskano dla ciśnienia

0,20 MPa, stąd też wartość tę uznano za krytyczną. Czasy trwania procesów oraz wydajności uzyskane przy stosowaniu ciśnień 0,25 i 0,30 MPa były praktycznie takie same. Najmniejszy wpływ stopnia zateżenia na wydajność procesu uzyskano dla najniższej wartości stosowanego ciśnienia, a stosunek wielkości końcowego strumienia permeatu do początkowego wynosił 70% (dla ciśnienia krytycznego wartość ta była równa 65%). Potwierdza to przypuszczenia wysunięte w odniesieniu do membrany MF-PES-0,1 o większym wpływie zjawiska polaryzacji stężeniowej na wydajność procesów prowadzonych przy wyższych ciśnieniach transmembranowych.

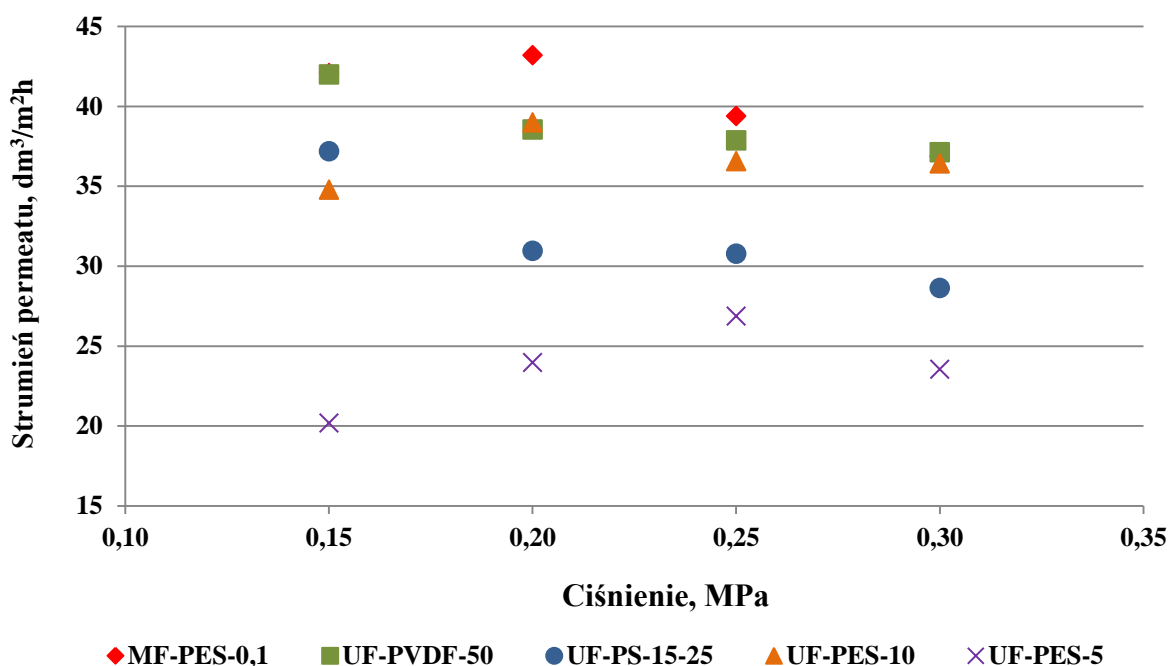
#### e) Filtracja na membranie UF-PES-5



Rysunek 33 Przebieg procesu filtracji na membranie UF-PES-5 przy różnych ciśnieniach transmembranowych

Podczas filtracji na membranie UF-PES-5 uzyskano najdłuższe czasy trwania procesów w zakresie od 4,0 do 5,5 h. Najszybszy przebieg oraz największe wydajności uzyskano dla ciśnienia 0,25 MPa, stąd tę wartość parametru uznano za krytyczną. Najmniejszy wpływ stopnia zateżenia oczyszczanego medium na wydajność procesu, podobnie jak w przypadku pozostałych membran PES uzyskano dla ciśnienia 0,15 MPa, dla którego stosunek wielkości końcowego strumienia permeatu do początkowego wynosił 83%. Dla ciśnień 0,20 MPa i 0,25 MPa wartości te były równe, odpowiednio 75% i 65%.

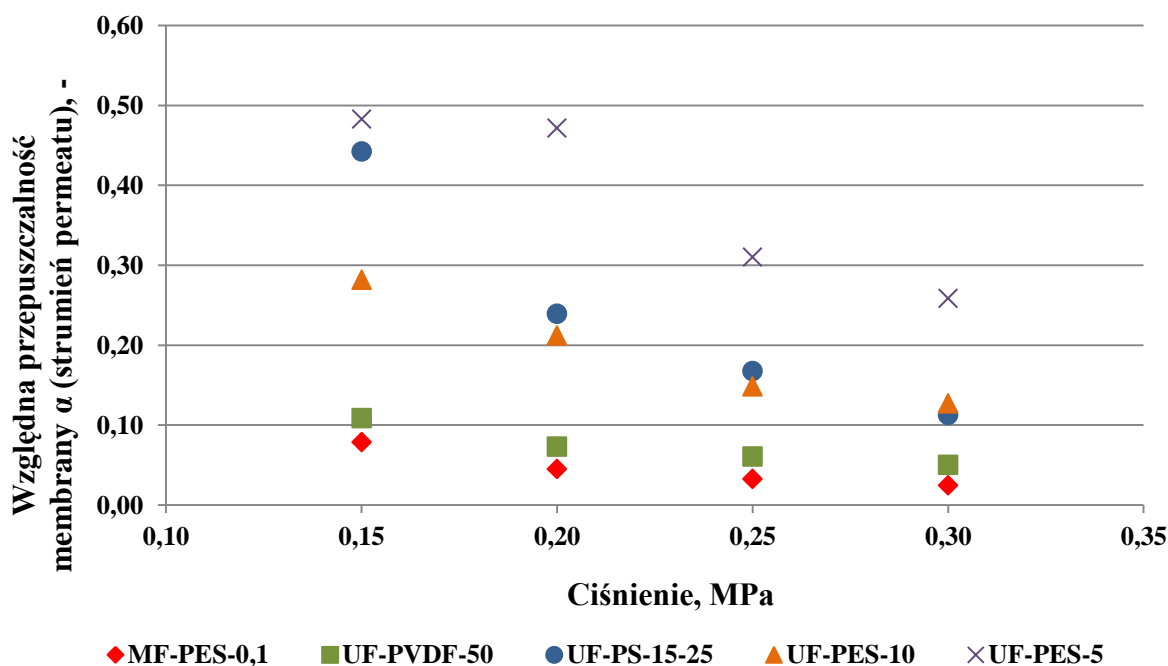
### f) Porównanie procesów MF i UF



Rysunek 34 Wielkości objętościowego strumienia permeatu w zależności od ciśnienia transmembranowego uzyskane podczas filtracji gnojowicy na polimerowych membranach niskociśnieniowych

Największą średnią wydajność tj.  $43 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$  uzyskano dla membrany MF-PES-0,1 podczas prowadzenia procesu przy ciśnieniu  $0,20 \text{ MPa}$ . Dla tejże membrany czas trwania procesów był najkrótszy i wynosił poniżej 3 godzin dla każdego ciśnienia transmembranowego. W przypadku membrany UF-PES-10 ( $39 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ ) najwyższy średni strumień uzyskano także dla ciśnienia  $0,20 \text{ MPa}$ . Z kolei dla membran UF-PVDF-50 ( $42 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ ) oraz UF-PS-15-25 ( $37 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ ) najwyższa średnia wydajność została osiągnięta przy wartości ciśnienia  $0,15 \text{ MPa}$ . W przypadku tych membran zaobserwowano także, iż wraz ze wzrostem ciśnienia strumień permeatu malał, co wiązało się prawdopodobnie z właściwościami polimerów membranotwórczych. Proces prowadzony na najbardziej zwartej membranie tj. UF-PES-5 odznaczał się największą wydajnością przy ciśnieniu  $0,25 \text{ MPa}$ . Dla tejże membrany przy najniższym ciśnieniu transmembranowym tj.  $0,15 \text{ MPa}$  zaobserwowano najstabilniejszy przebieg procesu (stosunek wielkości strumienia permeatu na końcu procesu do strumienia zmierzonego na początku wynosił 83%). Stwierdzono, że w przypadku membran MF-PES 0,1, UF-PVDF-50 i UF-PES-10 zarówno polimer membranotwórczy, graniczna masa molowa jak i ciśnienie nie miały znaczącego wpływu na średnią wydajność procesu. Różnice zaobserwowano dopiero w przypadku membran UF-PS-15-25 i UF-PES 5 kDa, przy czym w przypadku pierwszej zjawisko to wynikało z właściwości PS, w drugim zaś większy wpływ miało *cut off* membrany. W celu

zobrazowania wpływu filtracji gnojowicy na właściwości transportowe membran porównano względne przepuszczalności badanych membran, a wyniki przedstawiono na rysunku 35.

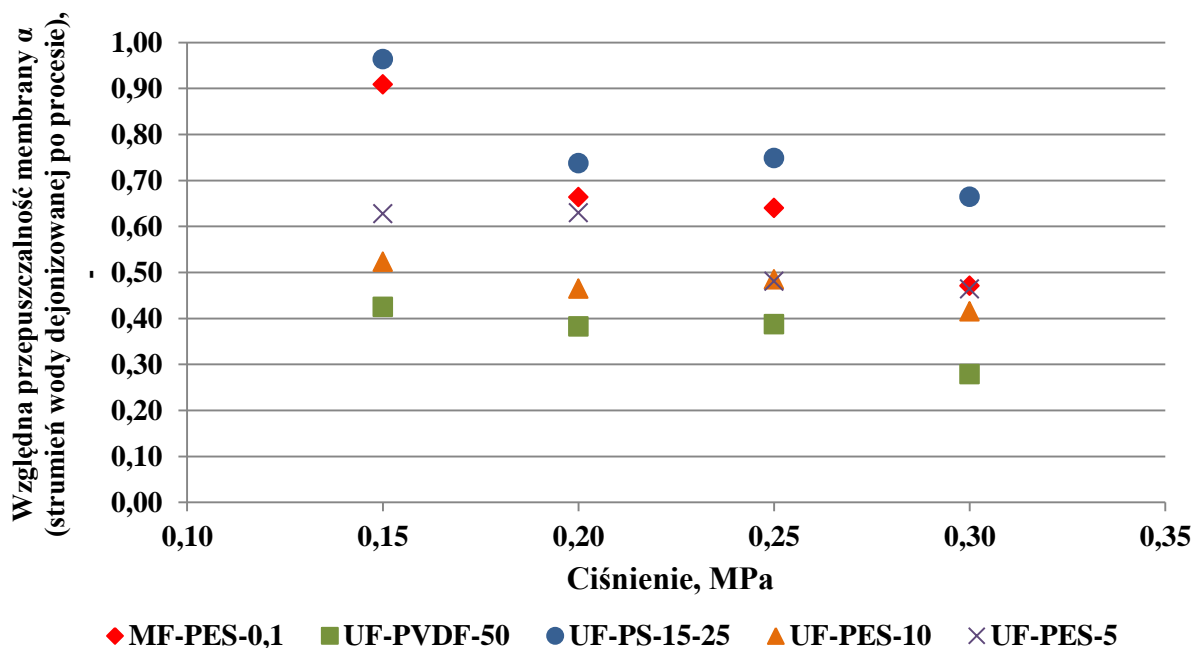


Rysunek 35 Wielkości względnej przepuszczalności membrany oznaczone dla strumienia permeatu w zależności od ciśnienia transmembranowego uzyskane podczas filtracji gnojowicy na polimerowych membranach niskociśnieniowych

Analizując otrzymane wyniki stwierdzono, że najmniejszy spadek wydajności w odniesieniu do strumienia wody dejonizowanej wyznaczonego dla czystych membran uzyskano dla membrany UF-PES-5 przy ciśnieniu 0,15 MPa. Dla wszystkich membran zaobserwowano także postępujący spadek względnej przepuszczalności membrany wraz ze wzrostem ciśnienia. Najmniejsze wartości parametru otrzymano dla najbardziej otwartej membrany tj. MF-PES-0,1. Zjawisko to można wyjaśnić różnicami w mechanizmie foulingu membran.

### 2.1.3. Fouling membran MF i UF

Po zakończeniu filtracji gnojowicy wyznaczano zmianę wielkości strumienia wody dejonizowanej stosując takie samo ciśnienie jak podczas prowadzenia procesu filtracji gnojowicy. Dzięki temu stwierdzono, jakie zjawiska zachodzące podczas filtracji gnojowicy mają największy wpływ na wydajność procesu. Intensywność foulingu określono wykorzystując wielkość względną przepuszczalność membrany  $\alpha$  obliczoną dla strumienia wody dejonizowanej mierzonego po procesie filtracji gnojowicy (rysunek 36). Wiadomym jest, że im mniejsza wartość przepuszczalności względnej, tym większy wpływ foulingu na wydajność procesu.



Rysunek 36 Wielkości względnej przepuszczalności membrany oznaczone dla strumienia wody dejonizowanej w zależności od ciśnienia transmembranowego uzyskane po filtracji gnojowicy na polimerowych membranach niskociśnieniowych

Z otrzymanych zależności wynikało, że wzrost ciśnienia transmembranowego powodował wzrost intensywności foulingu membran. Porównując dane prezentowane na rysunkach 35 i 36 stwierdzono, że filtracja gnojowicy na membranie MF-PES-0,1 spowodowała najwyższy spadek wydajności membrany (wartość względnej przepuszczalności oznaczonej dla strumienia permeatu od 0,08 dla 0,15 MPa do 0,02 dla 0,30 MPa), aczkolwiek był on spowodowany głównie przez zjawisko polarzacji stężeniowej a nie fouling. W przypadku prowadzenia procesu przy ciśnieniu 0,15 MPa spadek wydajności membrany wyniósł niecałe 10%. Ponadto, dla tej membrany odnotowano największy wpływ ciśnienia na intensywność foulingu (wartości względnego strumienia wody dejonizowanej po procesie od 0,91 dla 0,15 MPa do 0,47 dla 0,30 MPa). Było to prawdopodobnie spowodowane tym, że przy niższym ciśnieniu transmembranowym zanieczyszczenia nie zostały wprowadzone w głąb porów membrany. Z kolei wraz ze wzrostem ciśnienia penetracja porów membrany była bardziej intensywna, co wywołało ich trwałe zablokowanie.

Najbardziej odporną na blokowanie okazała się membrana UF-PS-15-25. Charakteryzowała się ona wysoką wartością względnej przepuszczalności oznaczonej dla strumienia permeatu (0,44 dla ciśnienia 0,15 MPa), jak również najwyższym stopniem odzysku wydajności na poziomie 96% przy najniższym stosowanym ciśnieniu procesowym. Stąd obserwowany podczas procesu filtracji spadek strumienia permeatu wraz ze wzrostem



ciśnienia wiązał się z większą kumulacją zanieczyszczeń przy powierzchni membrany, także czynnikiem warunkującym o wydajności procesu była polaryzacja stężeniowa.

Stosunkowo wysoki stopień odzysku wydajności początkowej uzyskano także dla membrany UF-PES-5 (63% dla ciśnień 0,15 i 0,20 MPa). Spowodowane to było przede wszystkim mechanizmem blokowania, w którym znaczącą rolę miało formowanie się placka filtracyjnego. Dla membrany UF-PES-5 zaobserwowano także najmniejsze różnice pomiędzy względną przepuszczalnością oznaczoną dla strumienia permeatu i dla strumieniem wody po procesie (odpowiednio od 0,48 dla 0,15 MPa do 0,26 dla 0,30 MPa i od 0,63 dla 0,15 MPa do 0,46 dla 0,30 MPa).

Najbardziej podatną na blokowanie okazała się być membrana UF-PVDF-50, dla której wartość względnej przepuszczalności wobec permeatu wyniosła od 0,11 dla 0,15 MPa do 0,05 dla 0,30 MPa, zaś wartość oznaczona dla wody po procesie mieściła się w granicach od 0,48 dla 0,15 MPa do 0,26 dla 0,30 MPa. Prawdopodobnie zostało to spowodowane większym powinowactwem materiału membranotwórczego do sorbowania zanieczyszczeń niż w przypadku membran z PS i PES.

Z kolei dla membrany UF-PES-10 wartość względnej przepuszczalności oznaczonej dla permeatu wynosiła od 0,28 dla 0,15 MPa do 0,13 dla 0,30 MPa, a wartość oznaczona dla wody po procesie od 0,52 dla 0,15 MPa do 0,42 dla 0,30 MPa. Należy przypuszczać, że udziały blokowania membrany poprzez formowanie placka filtracyjnego oraz odkładania się zanieczyszczeń w porach były podobne. Pomimo, że wydajność tej membrany była porównywalna z wydajnością membrany mikrofiltracyjnej, a także otrzymano wyższe wartości względnej przepuszczalności wobec permeatu, to jednak fouling zachodzący przy niższych ciśnieniach procesowych był bardziej znaczący (względna przepuszczalność oznaczona dla wody przy ciśnieniu 0,15 MPa: dla MF-PES-0,1 wynosiła 0,91 a dla UF-PES-10 była równa 0,52).

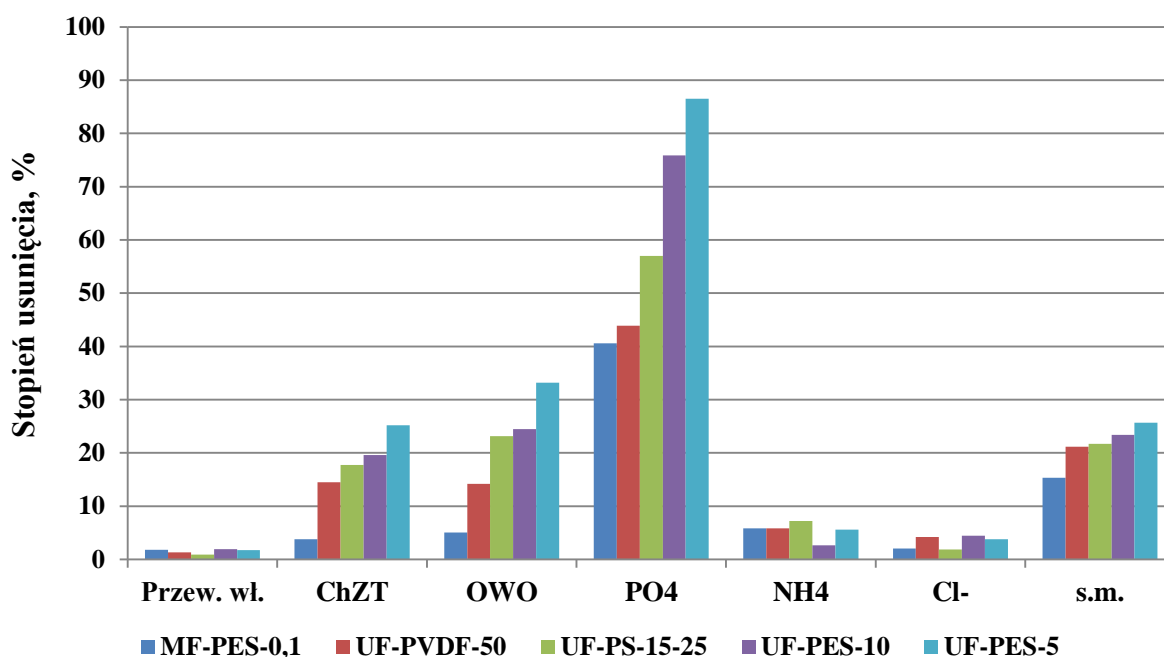
#### **2.1.4. Parametry filtratów po MF i UF oraz stopnie usunięcia zanieczyszczeń**

Biorąc pod uwagę wydajność procesu oraz podatność membrany na blokowanie najlepszym procesem wstępnego przygotowania nadawy wydaje się być mikrofiltracja na membranie MF-PES-0,1 lub ultrafiltracje na UF-PS-15-25 czy UF-PES-10 prowadzone przy ciśnieniu 0,15 MPa. Warunkiem decydującym o wyborze pomiędzy tymi procesami była jakość otrzymanego permeatu. W tabeli 17 porównano wielkości wskaźników zanieczyszczeń w otrzymanych filtratach, zaś na rysunku 37 przedstawiono uzyskane stopnie usunięcia.

Tabela 17 Wartości wskaźników zanieczyszczeń w filtratach otrzymanych podczas procesów MF i UF prowadzonych w skali laboratoryjnej

Parametr	Jednostka	CN	P <sub>MF-PES-0,1</sub>	P <sub>UF-PVDF-50</sub>	P <sub>UF-PS-15-25</sub>	P <sub>UF-PES-10</sub>	P <sub>UF-PES-5</sub>
pH	-	7,37	7,66	7,75	7,63	7,79	7,80
Przewodność właściwa	mS/cm	17,72	17,40	17,49	17,56	17,38	17,41
ChZT	mg/dm <sup>3</sup>	27815	26760	23775	22875	22367	20800
OWO	mg/dm <sup>3</sup>	5635	5351	4835	4332	4257	3764
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	317	189	178	137	77	43
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	2673	2518	2480	2603	2523	2545
Cl <sup>-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	1004	984	962	986	959	966
sucha masa	%	0,87	0,74	0,69	0,68	0,67	0,65

CN – ciecz nadosadowa z wirowania; P - permeat



Rysunek 37 Stopnie usunięcia wskaźników zanieczyszczeń w filtratach uzyskanych na drodze MF i UF (w odniesieniu do stężenia zanieczyszczeń w cieczy nadosadowej z wirowania)

Badania wykazały, że procesy mikro- i ultrafiltracji prowadzone na membranach polimerowych wpływały przede wszystkim na usunięcie fosforanów, zanieczyszczeń organicznych oraz suchej masy. Najniższe wartości stopni usunięcia uzyskano dla membrany MF-PES-0,1, najwyższe zaś dla membrany UF-PES-5. W przypadku zanieczyszczeń organicznych i fosforanów zaobserwowano, iż efektywność ich zatrzymywania wzrastała wraz ze zmniejszaniem się *cut off* membrany, niezależnie od materiału membranotwórczego. W odniesieniu do jonów amonowych, były one najlepiej usuwane na membranie wykonanej

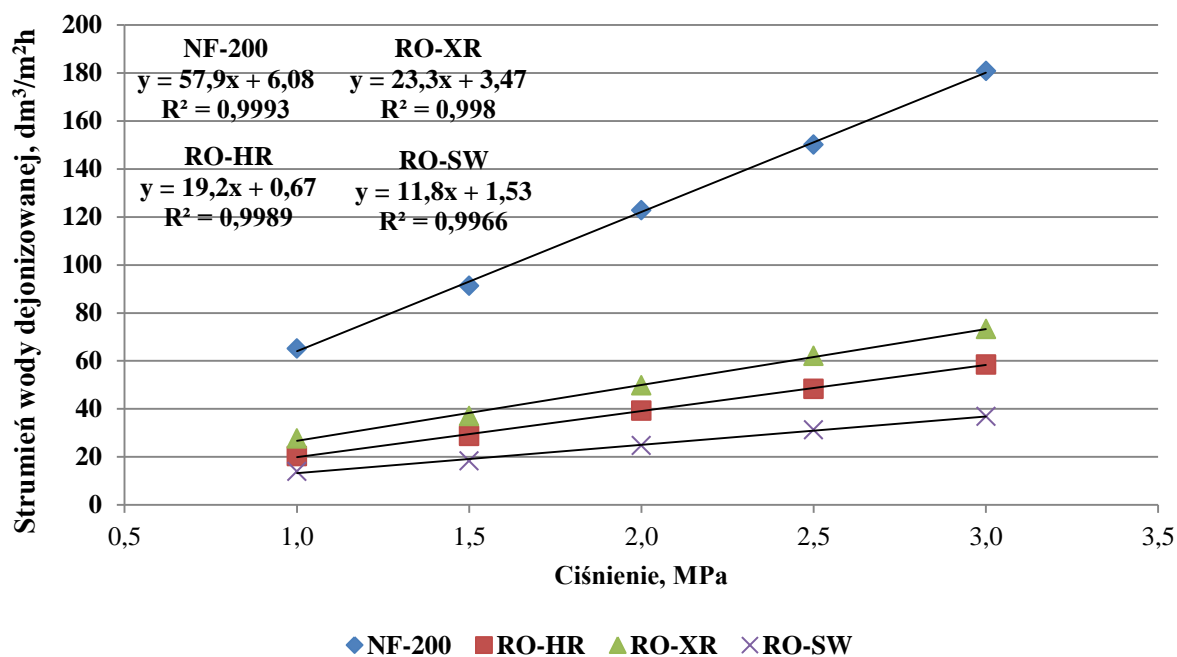
z PS, zaś w przypadku chlorków dla tejże membrany uzyskano najniższy stopień retencji. Zjawisko te wynikały z powinowactwa polisulfonu do usuwanego zanieczyszczenia.

Biorąc pod uwagę wydajność, podatność membran na blokowanie, a także jakość filtratu stwierdzono, że najlepszym procesem wstępnego oczyszczania gnojowicy była ultrafiltracja prowadzona na membranie UF-PES-10 przy ciśnieniu 0,15 MPa.

## 2.2. Nanofiltracja (NF) i odwrócona osmoza (RO)

### 2.2.1. Charakterystyka membran

Przed rozpoczęciem dalszego oczyszczania gnojowicy z wykorzystaniem procesów nanofiltracji i odwróconej osmozy dla wszystkich stosowanych membran określono zależność wielkości strumienia wody dejonizowanej od ciśnienia w zakresie 1,0-3,0 MPa. Wyniki przedstawiono na rysunku 38.



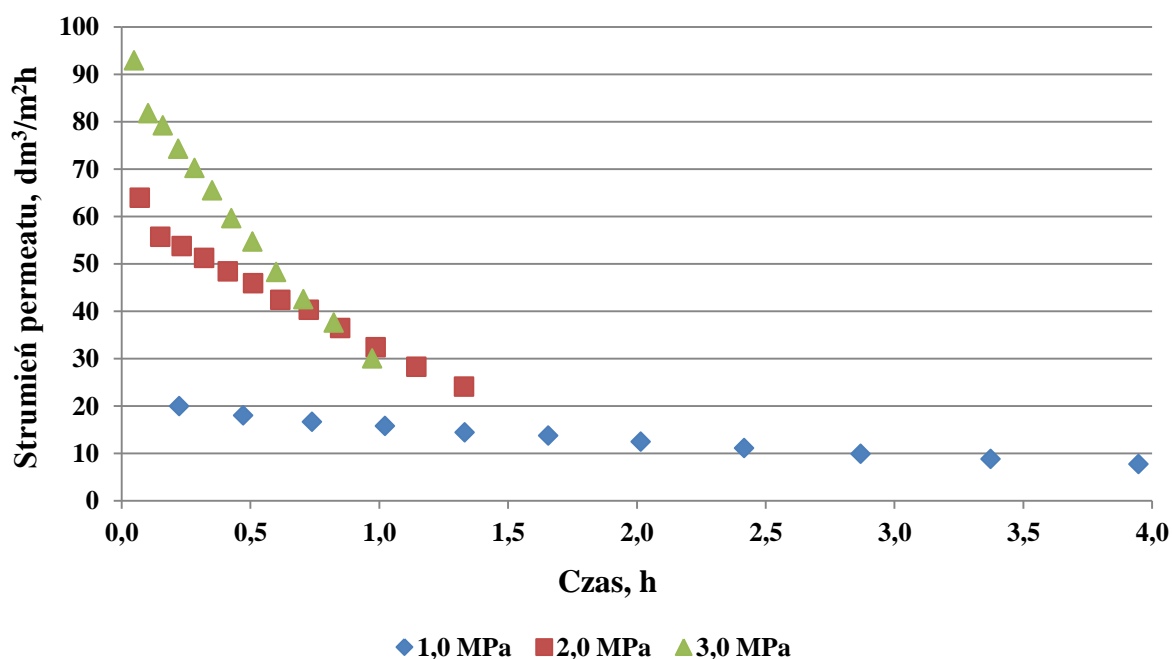
Rysunek 38 Charakterystyka membran NF i RO – zależność wielkości objętościowego strumienia wody dejonizowanej od ciśnienia

Najwyższą wydajność uzyskano dla membrany NF-200, zaś spośród membran do odwróconej osmozy dla RO-XR. Najmniejsze strumienie wody dejonizowanej odnotowano dla membrany RO-SW. Wszystkie otrzymane zależności miały charakter liniowy, a uzyskane wartości współczynników korelacji były bliskie jedności, co świadczy o prawidłowym doborze zakresu ciśnień transmembranowych.

### 2.2.2. Oczyszczanie gnojowicy w procesach NF i RO

Nadawę do wszystkich procesów NF i RO stanowił permeat otrzymany w wyniku filtracji na membranie UF-PES-10. Pierwszy proces, z użyciem membrany NF-200, prowadzono dla trzech wartości ciśnienia transmembranowego: 1,0; 2,0 i 3,0 MPa. W przypadku membrany RO-HR proces prowadzono przy dwóch wartościach ciśnienia: 2,0 i 3,0 MPa (wstępne badania przy ciśnieniu 1,0 MPa odznaczały się bardzo niską wydajnością). Na podstawie wyników otrzymanych dla membrany RO-HR zdecydowano, że filtrację z wykorzystaniem membran RO-XR i RO-SW będzie prowadzona tylko przy ciśnieniu 3,0 MPa. Na rysunkach 39-42 przedstawiono przebieg kolejnych procesów, zaś na rysunkach 43 i 44 porównano wartości średnich strumieni permeatów oraz względnych przepuszczalności membran.

#### a) Filtracja na membranie NF-200

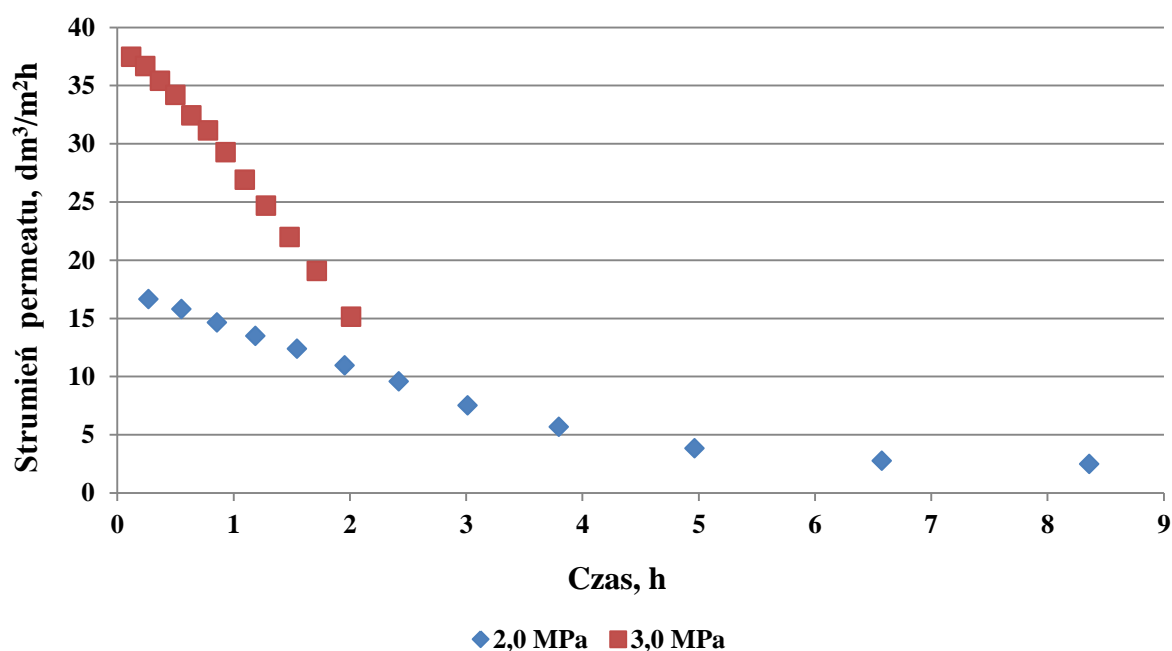


Rysunek 39 Przebieg procesu filtracji na membranie NF-200 przy różnych ciśnieniach transmembranowych

Zdecydowanie najdłuższy czas tj. 4,0 h, ale i jednocześnie najstabilniejszy przebieg procesu nanofiltracji uzyskano dla ciśnienia 1,0 MPa. Wzrost ciśnienia do 2,0 MPa spowodował skrócenie czasu procesu do ok. 1,5 h, zaś przy ciśnieniu 3,0 MPa proces przebiegał 1,0 h. Przy najwyższej wartości parametru zaobserwowano także największy wpływ stopnia zateżenia na wydajność filtracji. Stosunki wielkości końcowego strumienia permeatu do początkowego wynosiły 39%, 38% i 32% odpowiednio dla ciśnień 1,0; 2,0 i 3,0 MPa.

## b) Filtracja na membranie RO-HR

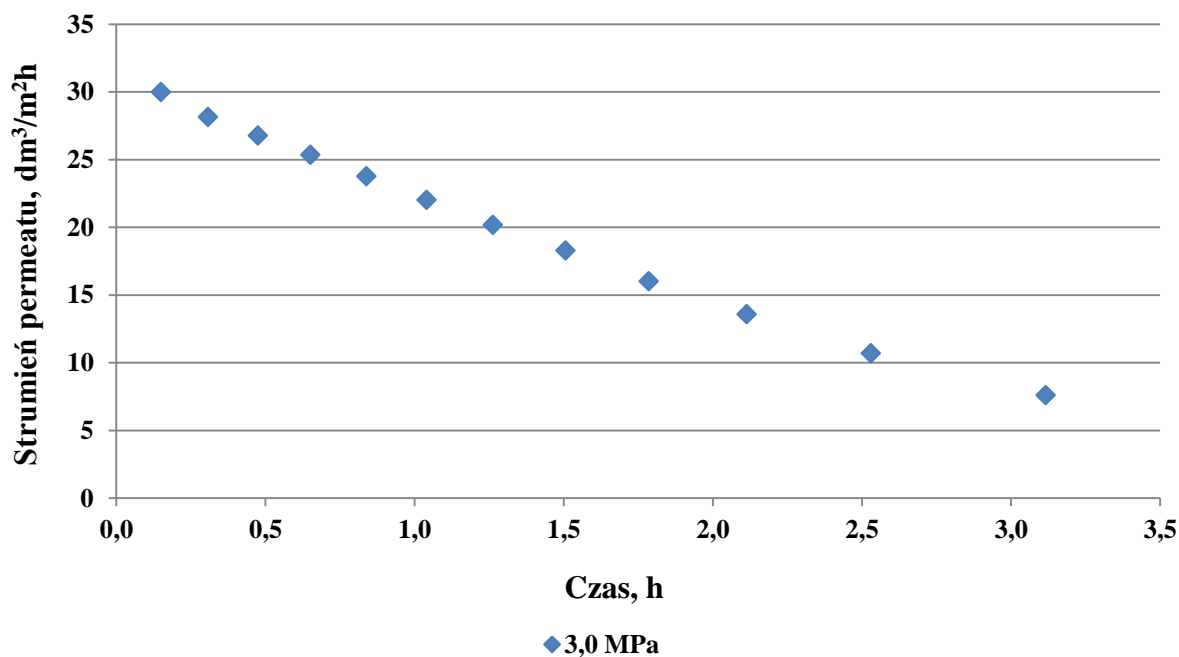
Podczas filtracji na membranie RO-HR odnotowano znaczący wpływ wielkości ciśnienia transmembranowego na czas trwania oraz wydajność procesu. Przy ciśnieniu 2,0 MPa czas trwania procesu wynosił ponad 8,0 h, zaś zwiększenie wielkości parametru do 3,0 MPa spowodowało skrócenie czasu do ok. 2,0 h. W tym przypadku wzrost ciśnienia wpłynął pozytywnie na stosunek wielkości końcowego strumienia permeatu do początkowego, który wynosił 15% dla ciśnienia 2,0 MPa i 40% dla ciśnienia 3,0 MPa. Należy wnioskować, że w tym przypadku prawdopodobnie turbulencje wywołane szybszym przepływem cieczy nad powierzchnią membrany wpłynęły na grubość warstwy polaryzacyjnej i zminimalizowały wpływ zjawiska na wydajność procesu.



Rysunek 40 Przebieg procesu filtracji na membranie RO-HR przy różnych ciśnieniach transmembranowych

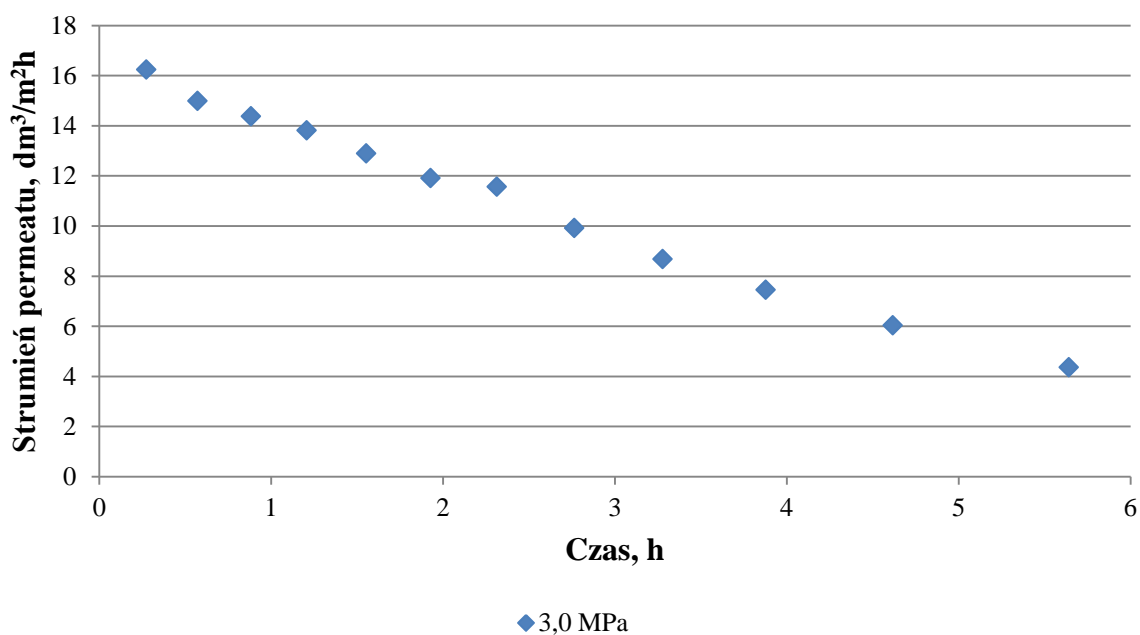
## c) Filtracja na membranie RO-XR

Filtracja na membranie RO-XR trwała nieco ponad 3,0 h. Stopień zateżenia wpłynął w bardziej znaczący sposób na wydajność niż w przypadku membrany RO-HR, a stosunek wielkości końcowego strumienia permeatu do początkowego wyniósł 25%.



Rysunek 41 Przebieg procesu filtracji na membranie RO-XR przy ciśnieniu transmembranowym 3,0 MPa

d) Filtracja na membranie RO-SW

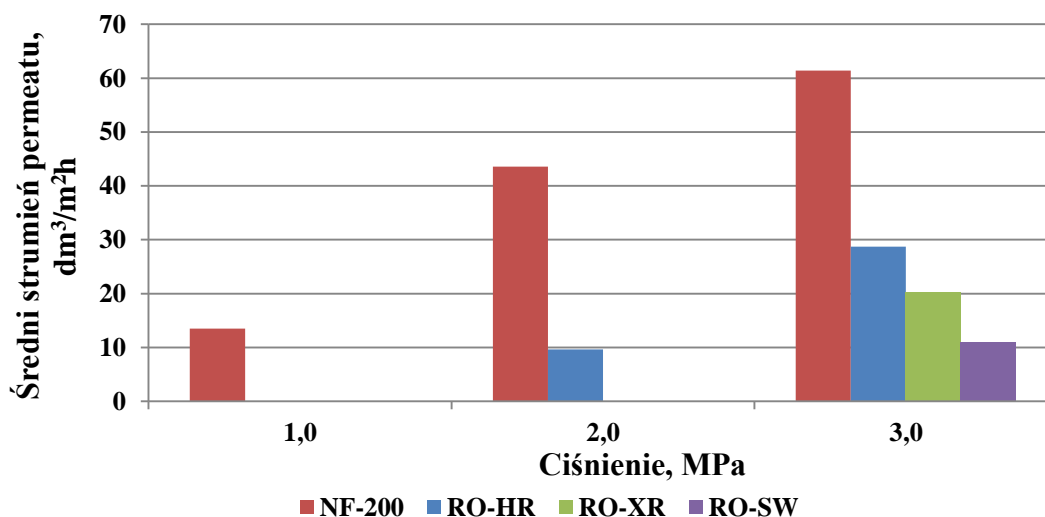


Rysunek 42 Przebieg procesu filtracji na membranie RO-SW przy ciśnieniu transmembranowym 3,0 MPa

Ze wszystkich prowadzonych procesów odwróconej osmozy filtracja na membranie RO-SW była najdłuższa i trwała niecałe 6 h. Wpływ stopnia zażyczenia na wydajność procesu miał charakter pośredni pośredni pomiędzy membranami RO-HR a RO-XR, a stosunek wielkości strumieni permeatów zmierzonych na końcu i na początku procesu wynosił 27%.

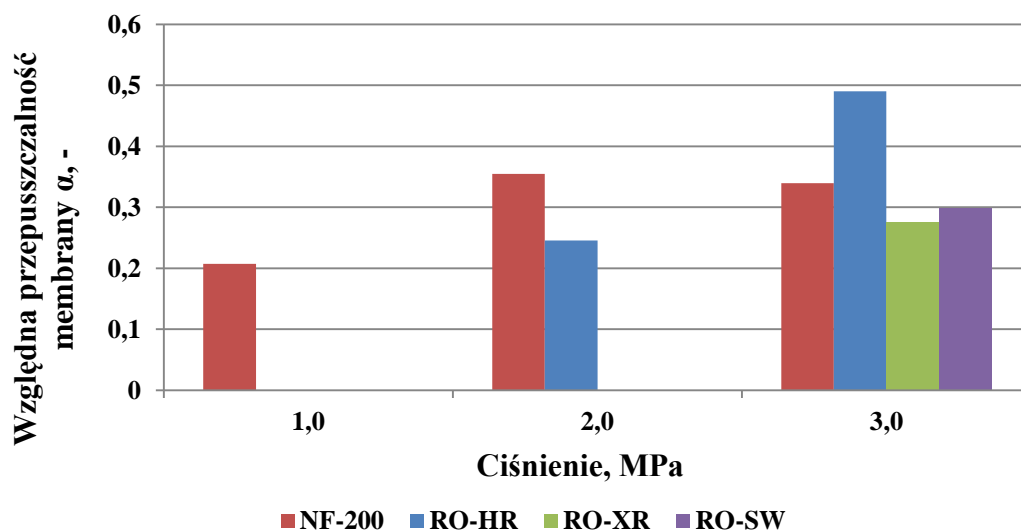
### e) Porównanie wszystkich membran wysokociśnieniowych

W celu porównania wydajności poszczególnych procesów wyznaczono wielkości średnie parametru dla poszczególnych ciśnień transmembranowych, a wyniki przedstawiono na rysunku 43.



Rysunek 43 Porównanie średnich wydajności procesów NF i RO

Nanofiltracja prowadzona przy ciśnieniu 1,0 MPa charakteryzowała się wydajnością porównywalną z procesem z użyciem membrany RO-SW, który był prowadzony przy ciśnieniu 3,0 MPa. W przypadku zastosowania najwyższego ciśnienia największą wydajność uzyskano dla procesu nanofiltracji, a w przypadku filtracji prowadzonych na membranach RO dla RO-HR. Aby w pełni zobrazować wpływ oczyszczanego medium na właściwości transportowe membran porównano wartości średniej względnej przepuszczalności membran (rysunek 44).



Rysunek 44 Porównanie wartości względnych przepuszczalności membran uzyskanych podczas filtracji wysokociśnieniowej na membranach polimerowych

Uzyskane wyniki pokazały, iż pomimo wysokiej wydajności procesu nanofiltracji najwyższą wartość względnej przepuszczalności membrany równą ok. 50% uzyskano dla membrany RO-HR podczas procesu przy ciśnieniu 3,0 MPa. Ponadto, w odniesieniu do membrany NF-200, najwyższą wartość parametru otrzymano podczas prowadzenia procesu przy ciśnieniu 2,0 MPa, stąd tę wartość uznano za wielkość krytyczną. Wartości przepuszczalności względnej uzyskane dla membran RO-XR i RO-SW podczas procesów przy ciśnieniu 3,0 MPa były porównywalne z wielkością uzyskaną dla membrany RO-HR przy ciśnieniu 2,0 MPa. Stwierdzono więc, że proces oczyszczania filtratu po UF-PES-10 powinien być prowadzony na membranie NF-200 przy ciśnieniu 2,0 MPa lub na membranie RO-HR przy ciśnieniu 3,0 MPa, a czynnikiem warunkującym o wyborze jest jakość otrzymanych permeatów.

### 2.2.3. Parametry filtratów po pierwszym stopniu oczyszczania gnojowicy z użyciem NF i RO

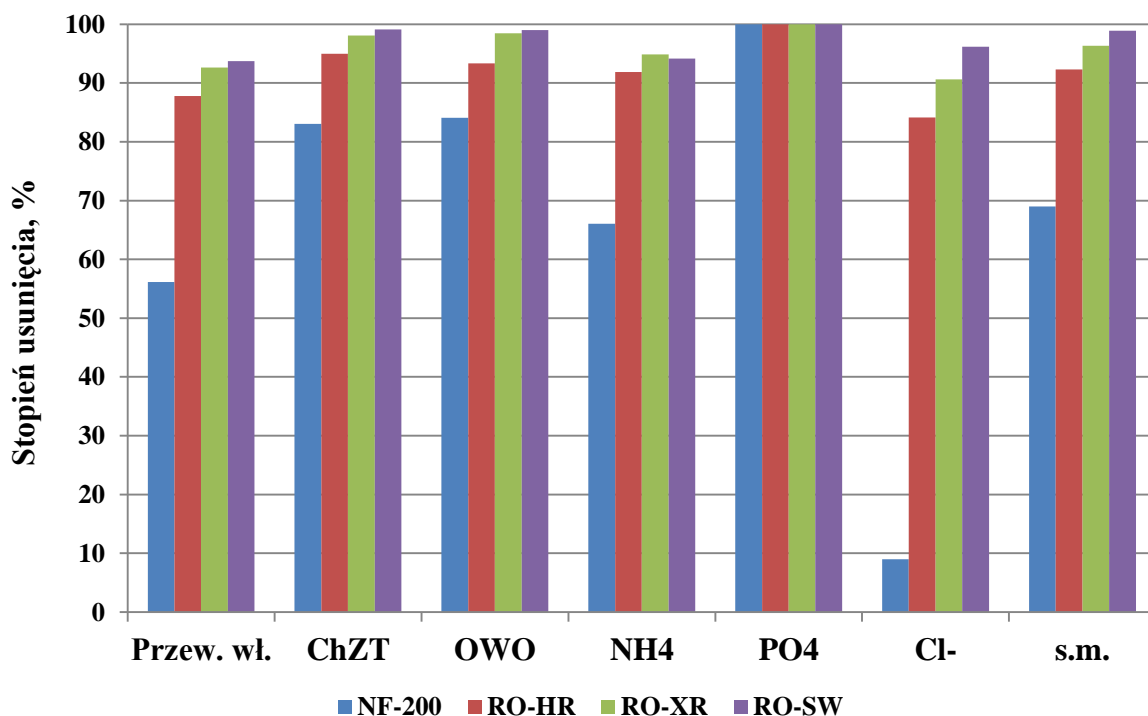
W tabeli 18 porównano jakość permeatów otrzymanych w wyniku oczyszczania filtratu po UF-PES-10 na membranach NF i RO, a na rysunku 45 pokazano uzyskane stopnie usunięcia wskaźników zanieczyszczeń.

Tabela 18 Jakość permeatów otrzymanych w wyniku oczyszczania filtratu po UF-PES-10 na membranach NF i RO

Parametr	Jednostka	P <sub>UF-PES-10</sub> *	P <sub>NF-200</sub>	P <sub>RO-HR</sub>	P <sub>RO-XR</sub>	P <sub>RO-SW</sub>
pH	-	7,79	7,85	7,41	7,74	7,10
Przewodność właściwa	mS/cm	17,38	7,62	2,12	1,28	1,09
ChZT	mg/dm <sup>3</sup>	22367	3790	1130	426	202
OWO	mg/dm <sup>3</sup>	4257	678	283	67	44
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	77	0	0	0	0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	2523	857	205	130	147
Cl <sup>-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	959	873	152	90	37
s.m.	%	0,67	0,21	0,05	0,02	0,01

P – permeat; \* - permeat po UF-PES-10 stanowił nadawę do procesów NF i RO;





Rysunek 45 Stopnie usunięcia wskaźników zanieczyszczeń uzyskane w procesach wysokociśnieniowego doczyszczania filtratów po procesach niskociśnieniowych (w odniesieniu do jakości permeatu po UF-PES-10)

Analiza wyników otrzymanych dla poszczególnych filtratów wykazała, iż strumieniem o najwyższej jakości był permeat otrzymany w wyniku procesu na membranie RO-SW, najgorszym zaś permeat po NF-200. Spośród procesów RO najgorszym okazał się filtrat po membranie RO-HR, czyli tej, która cechowała się najwyższą wydajnością.

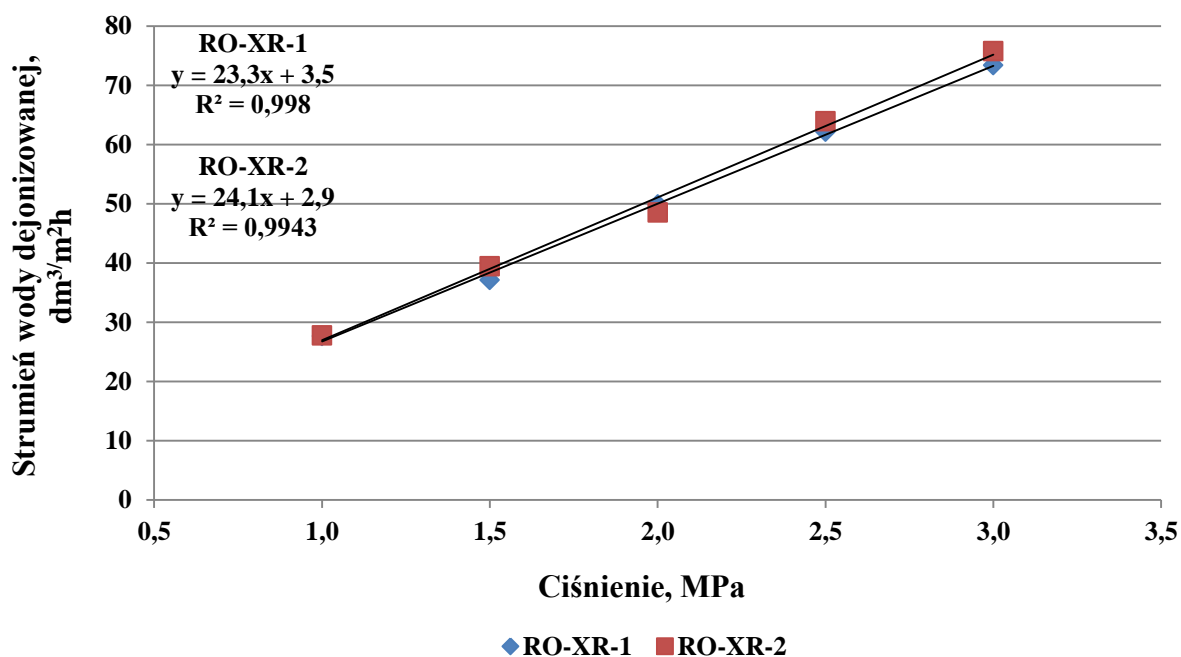
W przypadku procesu nanofiltracji uzyskano dość wysokie współczynniki usunięcia zanieczyszczeń organicznych na poziomie 84%, zaś w odniesieniu do zanieczyszczeń nieorganicznych wartości te wyniosły od 9% dla  $Cl^-$ , przez 66% dla  $NH_4^+$  do 100% dla  $PO_4^{3-}$ . W przypadku membran RO jedynie retencja  $Cl^-$  na membranie RO-HR była niższa niż 90%, zaś pozostałe wartości przekraczały tę wielkość.

Niemniej jednak jakość wszystkich otrzymanych filtratów była niezadowalająca, w związku z czym przeprowadzono dodatkowy, drugi stopień oczyszczania, w którym wykorzystano membrany RO o średniej wydajności i średniej retencji zanieczyszczeń tj. RO-XR. Oczyszczaniu poddano permeaty otrzymane w wyniku pierwszego stopnia oczyszczania wysokociśnieniowego na membranach NF i RO.

#### 2.2.4. Oczyszczanie permeatów po NF i RO pierwszego stopnia z wykorzystaniem procesu RO-XR

Badania rozpoczęto od wyznaczenia charakterystyki stosowanych membran. Na rysunku 46 przedstawiono otrzymane wyniki (oznaczone jako RO-XR-2), które

dodatkowo porównano z zależnością otrzymaną dla membran RO-XR (oznaczone jako RO-XR-1) stosowanych w pierwszym stopniu wysokociśnieniowego oczyszczania gnojowicy.



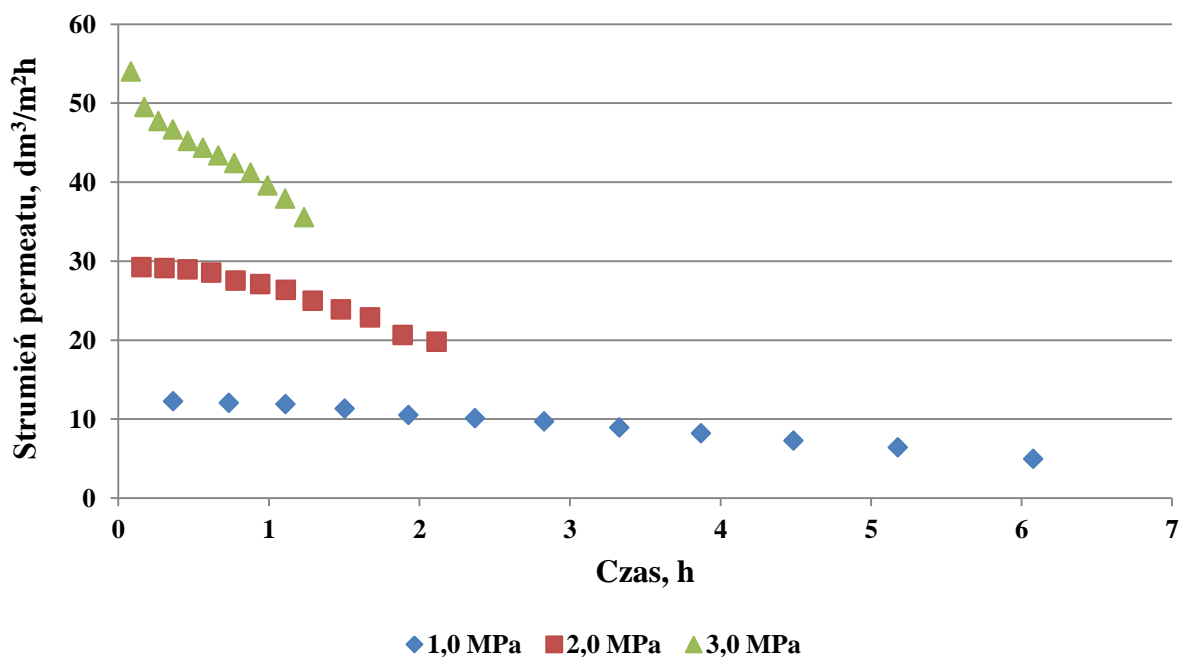
Rysunek 46 Charakterystyka membran RO-XR stosowanych w drugim stopniu oczyszczania wysokociśnieniowego (RO-XR-2) i ich porównanie z membranami RO-XR stosowanymi w pierwszym stopniu (RO-XR-1).

Z otrzymanych zależności wynika, iż membrany charakteryzowały się podobnymi wydajnościami, co było warunkiem istotnym umożliwiającym porównanie w dalszej części badań wpływu oczyszczanego medium na ich właściwości.

Kolejnym etapem badań była filtracja kolejnych permeatów otrzymanych w pierwszym stopniu filtracji wysokociśnieniowej tj. z użyciem membran NF i RO. Wszystkie procesy przeprowadzono przy trzech różnych wartościach ciśnienia transmembranowego tj. 1,0, 2,0 i 3,0 MP, a ich przebieg przedstawiono na rysunkach 47-50.

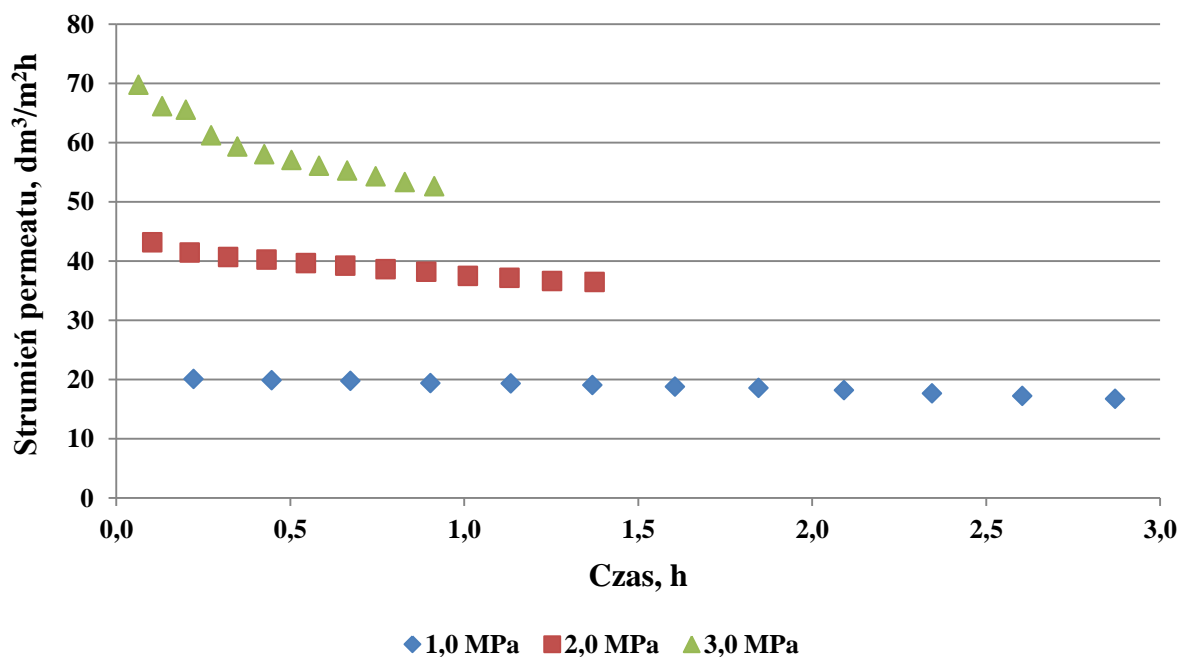
#### a) Oczyszczanie permeatu po NF-200 (NF-200-XR)

Podczas oczyszczania permeatu po NF-200 na membranie RO-XR zaobserwowano, iż wzrost ciśnienia transmembranowego spowodował zdecydowane skrócenie czasu trwania procesu tj. od ok. 6,0h dla 1,0 MPa, ok.2,0 h dla 2,0 MPa do 1,5 h dla 3,0 MPa. Jednocześnie wzrastała także wydajność procesu. Najmniejszy wpływ stopnia zateżenia na efektywność filtracji otrzymano dla ciśnienia 2,0 MPa, przy którym stosunek wielkości końcowego strumienia permeatu do początkowego był równy 68 % (dla 1,0 MPa było to 41%, a dla 3,0 MPa – 66%).



Rysunek 47 Przebieg procesu oczyszczania filtratu po NF-200 na membranie RO-XR przy różnych ciśnieniach transmembranowych

**b) Oczyszczanie permeatu po RO-HR (RO-HR-XR)**

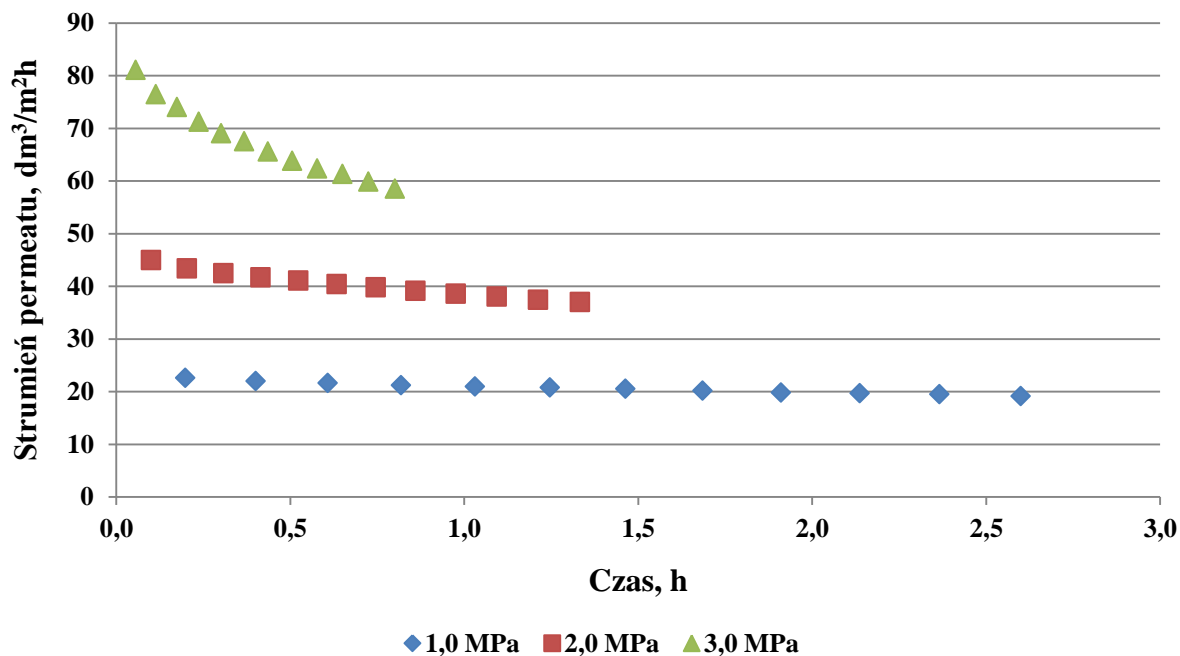


Rysunek 48 Przebieg procesu oczyszczania filtratu po RO-HR na membranie RO-XR przy różnych ciśnieniach transmembranowych

Podczas oczyszczania permeatu po RO-HR na membranie RO-XR także zaobserwowano znaczący wpływ ciśnienia na czas oraz wydajność procesu. Filtracja prowadzona przy ciśnieniu 1,0 MPa trwała prawie 3,0 h, przy 2,0 MPa o. 1,5 h, a przy 3,0 MPa ok. 1,0 h. Porównywalnie stabilny przebieg procesów otrzymano dla ciśnień

1,0 i 2,0 MPa, a uzyskane stosunki wielkości końcowego strumienia permeatu do początkowego wynosiły odpowiednio 83 i 85%.

### c) Oczyszczanie permeatu po RO-XR (RO-XR-XR)

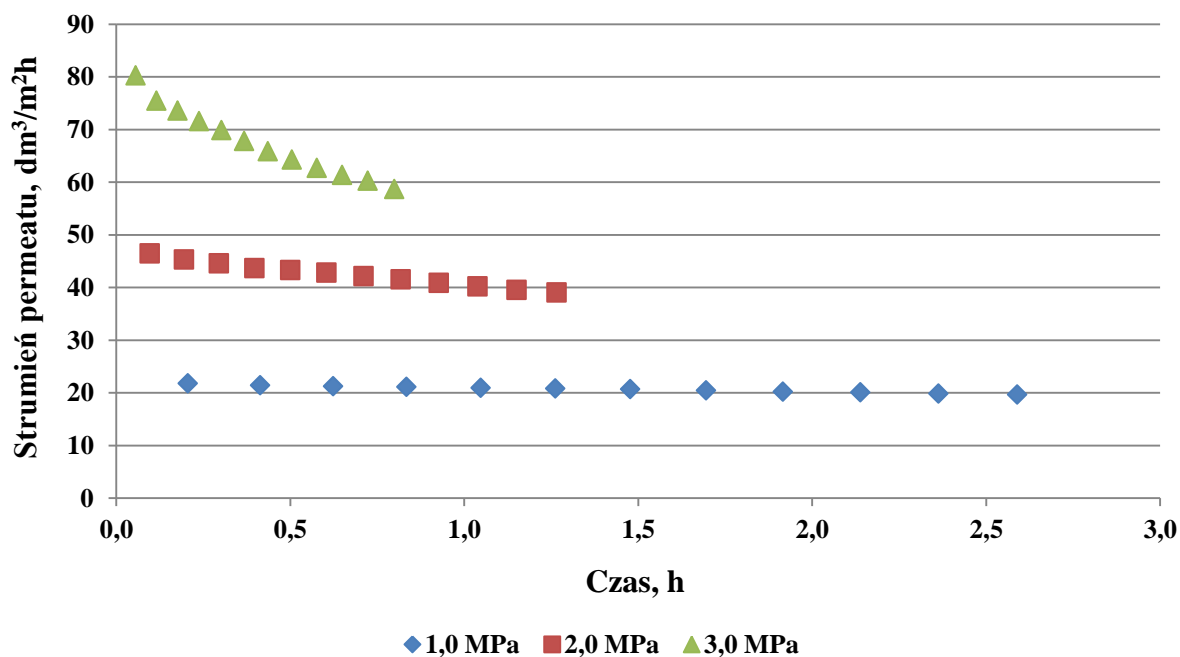


Rysunek 49 Przebieg procesu oczyszczania filtratu po RO-XR-1 na membranie RO-XR-2 przy różnych ciśnieniach transmembranowych

Podobnie jak w poprzednich procesach podczas oczyszczania filtratu o RO-XR-1 ciśnienie pozytywnie wpływało zarówno na czas jak i wydajność procesu. Najmniejszy wpływ stopnia zateżenia na wydajność uzyskano dla procesu prowadzonego przy ciśnieniu 1,0 MPa, dla którego stosunek wielkości końcowego strumienia permeatu do początkowego wyniósł 85%, podczas gdy dla ciśnień 2,0 MPa i 3,0 MPa wartości te były równe odpowiednio 82 i 83%.

### d) Oczyszczanie permeatu po RO-SW (RO-SW-XR)

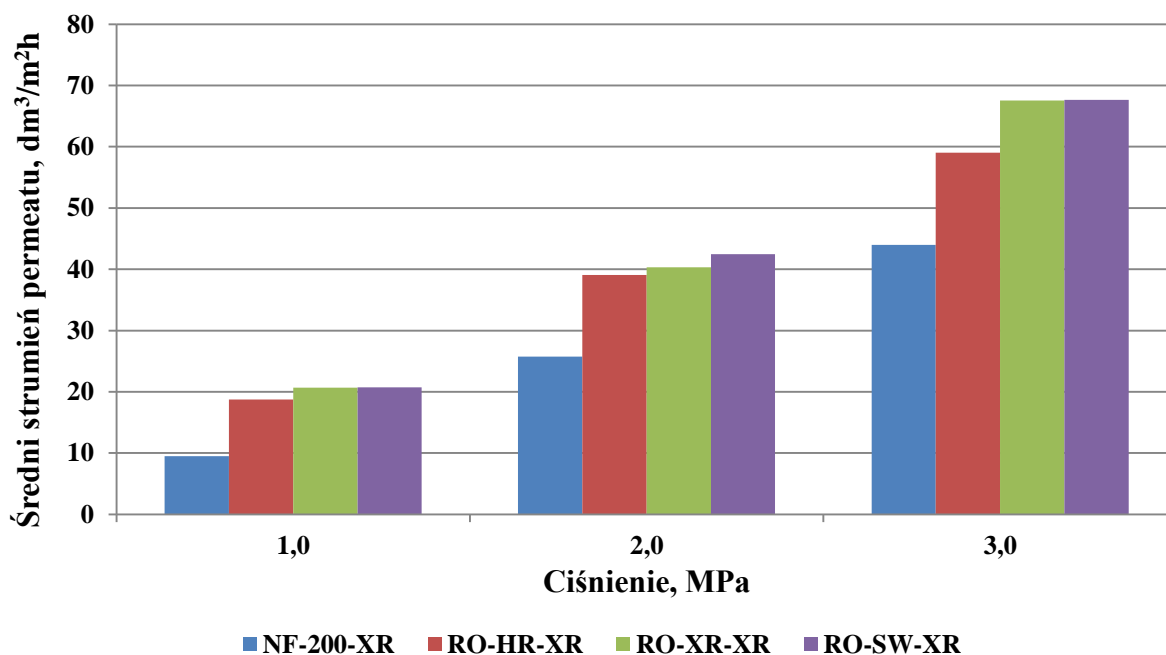
Czasy trwania procesów oczyszczania permeatu po RO-SW były porównywalne z wynikami uzyskanymi podczas oczyszczania permeatu po RO-XR. Zaobserwowano także podobną tendencję we wpływie stopnia zateżenia na wydajność procesu, jednak otrzymane wartości stosunku końcowego strumienia permeatu do początkowego były nieco wyższe i wynosiły 90, 84 i 73% odpowiednio dla ciśnień 1,0; 2,0 i 3,0 MPa.



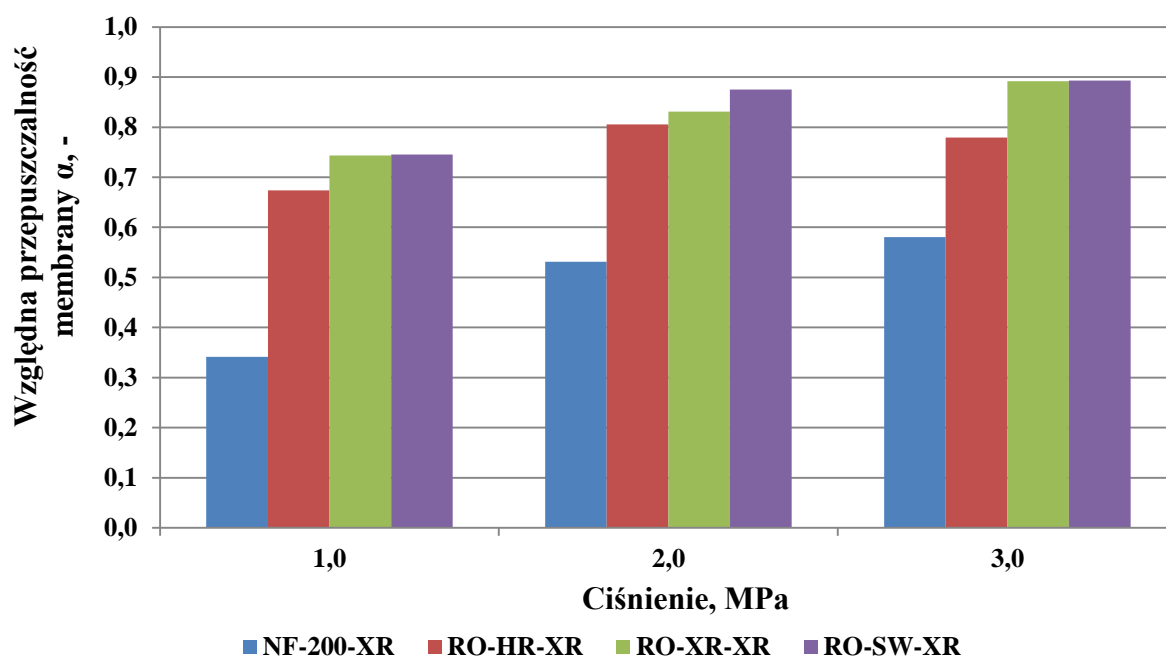
Rysunek 50 Przebieg procesu oczyszczania filtratu po RO-SW na membranie RO-XR przy różnych ciśnieniach transmembranowych

#### e) Porównanie wszystkich procesów oczyszczania na membranie RO-XR-2

W celu porównania wydajności procesów oczyszczania drugiego stopnia przeprowadzonego z użyciem membran RO-XR na rysunku 51 przedstawiono średnie wydajności filtracji. We wszystkich przypadkach zaobserwowano, iż wraz ze wzrostem ciśnienia transmembranowego wzrastała wydajność procesu. Podczas oczyszczania filtratów otrzymanych w wyniku procesów RO-HR, RO-XR i RO SW wydajność zależna była od zawartości zanieczyszczeń w oczyszczanym medium (im bardziej obciążona nadawa, tym niższa wydajność), aczkolwiek przy najniższych ciśnieniach tj. 1,0 i 2,0 MPa efektywność była porównywalna. Aby w pełni zobrazować wpływ właściwości substancji zawartych w oczyszczanej gnojowicy na wydajność procesu na rysunku 52 porównano względne przepuszczalności membran.



Rysunek 51 Porównanie wielkości średnich strumieni permeatów uzyskanych podczas drugiego stopnia wysokociśnieniowego oczyszczania gnojowicy na membranie RO-XR



Rysunek 52 Porównanie wielkości średnich względnych przepuszczalności membrany uzyskanych podczas drugiego stopnia wysokociśnieniowego oczyszczania gnojowicy na membranie RO-XR

Uzyskane wyniki potwierdziły wpływ obciążenia nadawy na wydajność procesu. Najniższą względną przepuszczalność membrany uzyskano podczas doczyszczania filtratu po NF-200, niezależnie od wielkości ciśnienia transmembranowego. W przypadku procesów z użyciem filtratów po RO-XR i RO-SW wartość  $\alpha$  wzrastała wraz ze wzrostem ciśnienia, zaś w przypadku filtratu po RO-HR była ona największa przy ciśnieniu 2,0 MPa (spośród

wszystkich strumieni po odwróconej osmozie był to najbardziej obciążony permeat). Biorąc pod uwagę wydajność procesu najlepszą konfiguracją dwustopniowego doczyszczenia wysokociśnieniowego byłyby opcje RO-HR i RO-XR lub NF-200 i RO-XR. Czynnikiem decydującym, jaką konfigurację procesów należałoby zastosować do doczyszczenia filtratu po była jakość końcowych filtratów.

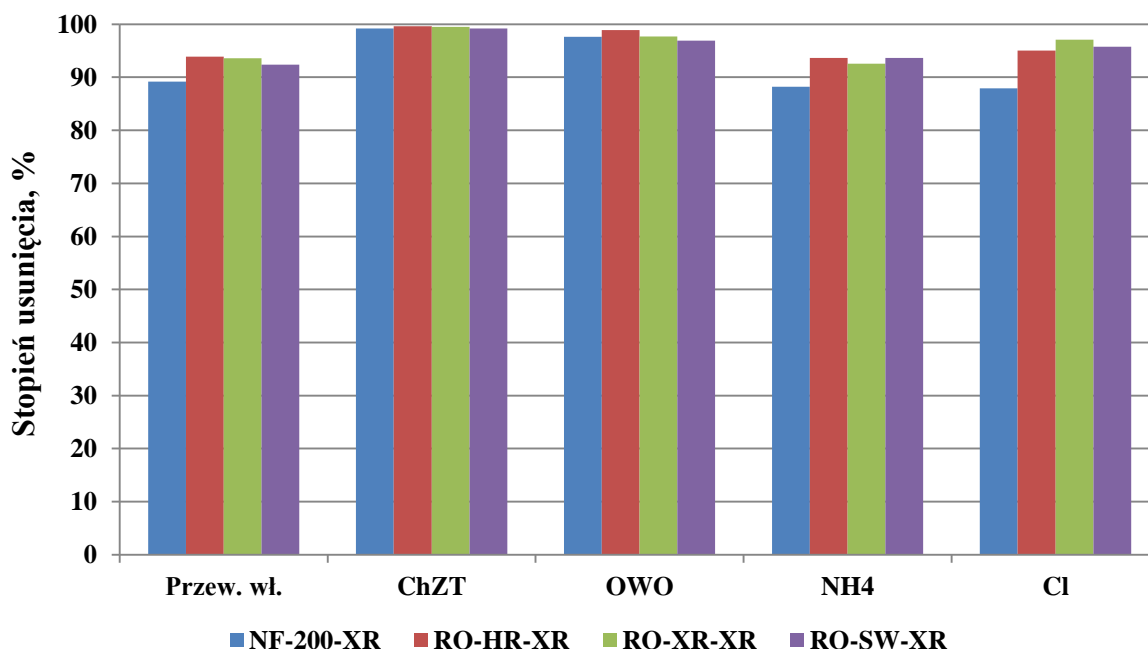
### 2.2.5. Parametry filtratów po drugim stopniu oczyszczania gnojowicy na membranie RO-XR

W tabeli 19 porównano jakość końcowych produktów otrzymanych w wyniku membranowego oczyszczania gnojowicy przeprowadzonego w skali laboratoryjnej. Na rysunku 53 zaś przedstawiono uzyskane w wyniku końcowego procesu stopnie usunięcia zanieczyszczeń zawartych w oczyszczanych mediach.

Tabela 19 Jakość permeatów otrzymanych w wyniku drugiego stopnia wysokociśnieniowego doczyszczenia gnojowicy

Parametr	Jednostka	P <sub>NF-200-XR</sub>	P <sub>RO-HR-XR</sub>	P <sub>RO-XR-XR</sub>	P <sub>RO-SW-XR</sub>
pH	-	7,30	6,87	6,98	6,75
Przewodność właściwa	mS/cm	0,824	0,130	0,082	0,083
ChZT	mg/dm <sup>3</sup>	21,5	4,6	2,1	1,6
OWO	mg/dm <sup>3</sup>	29,5	3,1	1,5	1,4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	101	13	10	10
Cl <sup>-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	142	8	3	2

Najgorszą jakością spośród wszystkich otrzymanych filtratów cechował się strumień otrzymany w konfiguracji NF-200-XR. Zawartość zanieczyszczeń w strumieniach otrzymanych w wyniku dwustopniowego osmotycznego doczyszczenia filtratów po procesach niskociśnieniowych była porównywalna. Najwyższe stopnie usunięcia zanieczyszczeń uzyskano podczas doczyszczenia filtratu po RO-HR. W związku z tym zdecydowano, iż najlepszą opcją oczyszczania wysokociśnieniowego była konfiguracja z użyciem membran RO-HR (pierwszy stopień) i RO-XR (drugi stopień).



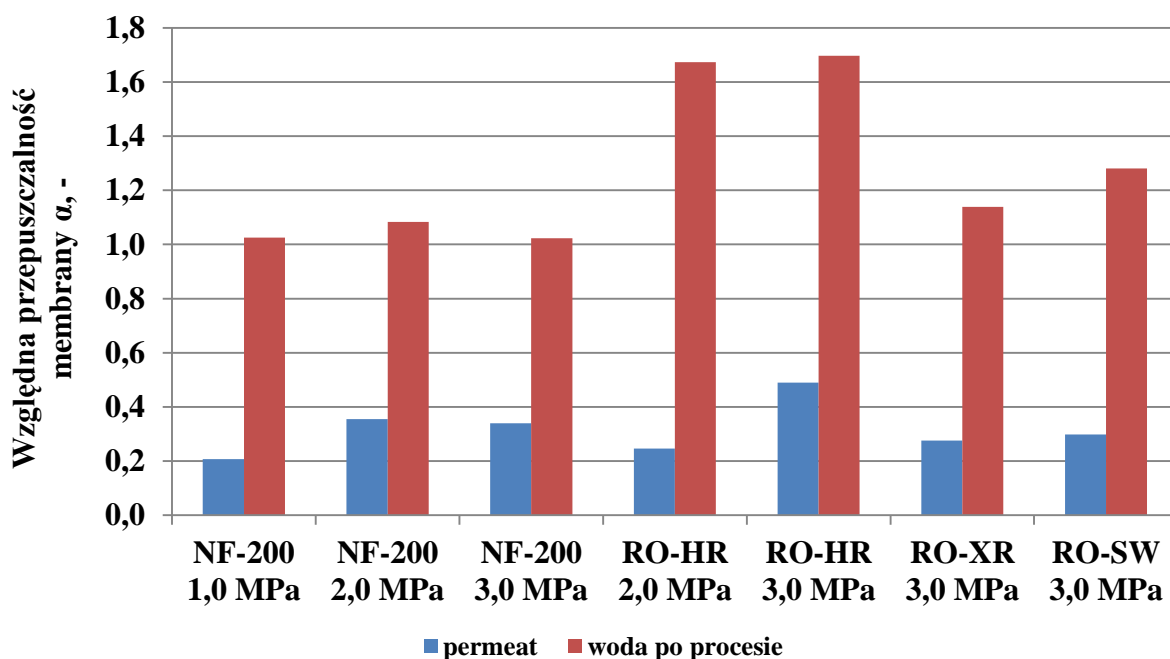
Rysunek 53 Stopnie usunięcia zanieczyszczeń uzyskane w drugim stopniu oczyszczania wysokociśnieniowego na membranie RO-XR (w odniesieniu do parametrów odpowiedniej nadawy uzyskanej w wyniku pierwszego stopnia oczyszczania – tabela 18)

### 2.2.6. Polaryzacja stężeniowa i fouling membran NF i RO

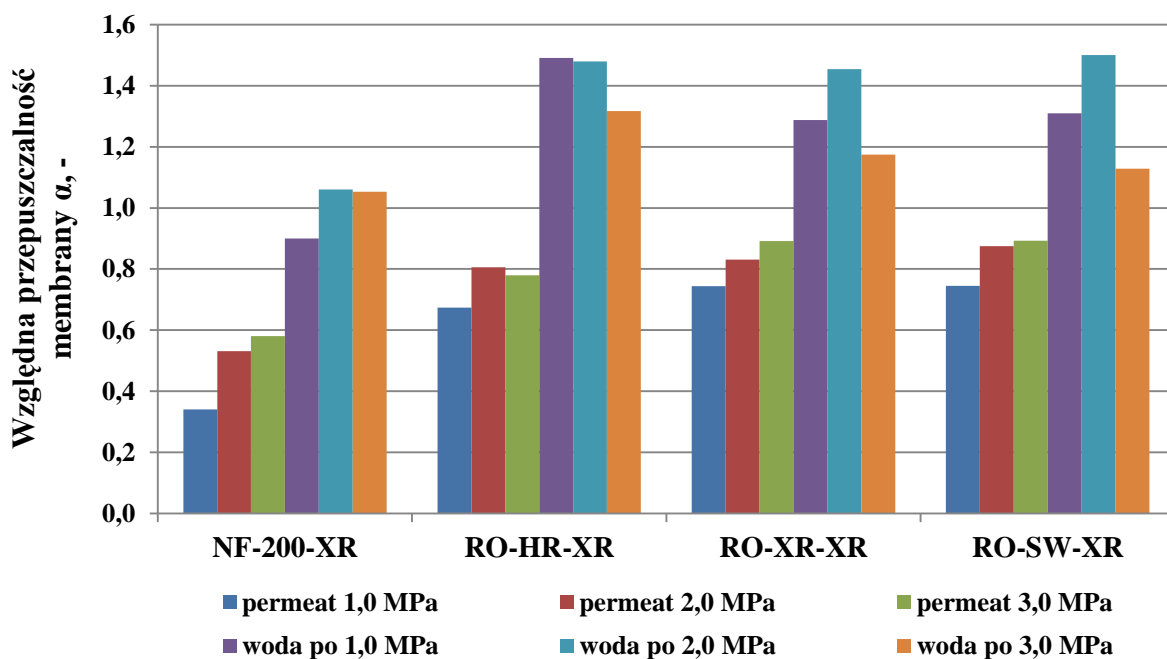
Po zakończeniu badań związanych z oczyszczaniem gnojowicy w procesach NF i RO ponownie wyznaczono wielkość objętościowego strumienia wody dejonizowanej dla wszystkich stosowanych membran. Procesy prowadzono przy ciśnieniu odpowiadającym wartości stosowanej podczas realizacji badań. Miało to na celu określenie stopnia foulingu membran oraz wpływu polaryzacji stężeniowej na wydajność procesu. Na rysunku 54 porównano wielkości względnej przepuszczalności membran w odniesieniu do strumieni permeatu oraz wody dejonizowanej uzyskanego po procesie otrzymanych podczas pierwszego stopnia oczyszczania na membranach NF i RO, zaś na rysunku 55 otrzymanych podczas drugiego stopnia prowadzonego na membranie RO-XR.

W przypadku pierwszego stopnia oczyszczania zaobserwowano, iż strumień wody dejonizowanej mierzony po procesie był wyższy od strumienia mierzonego przed procesem. Świadczy to o tym, że na wydajność procesu miało wpływ przede wszystkim zjawisko polaryzacji stężeniowej, a nie foulingu membran. Ponadto, wzrost strumienia wody po procesie sugerował modyfikację powierzchni membrany, a tym samym zmianę jej właściwości transportowych. Modyfikacja ta była wywołana adsorpcją zanieczyszczeń (zarówno organicznych jak i nieorganicznych) zawartych w gnojowicy, które zwiększyły powinowactwo membran do wody tzn. wzrosła hydrofilowość membran.





Rysunek 54 Wielkości względnej przepuszczalności membran w odniesieniu do strumieni permeatu oraz wody dejonizowanej uzyskanego po procesie otrzymanych podczas pierwszego stopnia oczyszczania wysokociśnieniowego



Rysunek 55 Wielkości względnej przepuszczalności membran w odniesieniu do strumieni permeatu oraz wody dejonizowanej uzyskanego po procesie otrzymanych podczas drugiego stopnia oczyszczania wysokociśnieniowego

Podobnie jak w przypadku pierwszego stopnia oczyszczania porównanie względnych przepuszczalności membran w odniesieniu do strumieni permeatu i wody dejonizowanej po procesie otrzymanych w drugim stopniu oczyszczania potwierdziło, że polaryzacja stężeniowa miała decydujący wpływ na wydajność procesu (za wyjątkiem oczyszczania

prowadzonego dla nadawy po NF-200 przy najniższym ciśnieniu transmembranowym – prawdopodobnie warunki procesu tj. najmniej burzliwy przepływ cieczy nad powierzchnią membrany umożliwiły odłożenie się zanieczyszczeń na jej powierzchni w postaci placka filtracyjnego, obecność którego generowała dodatkowe opory przepływu – stąd mniejszy strumień wody mierzony po procesie niż ten przed procesem). Ponownie zaobserwowano modyfikację powierzchni membran i wzrost właściwości hydrofilowych.

### **2.3. Podsumowanie**

Badania przeprowadzone w skali laboratoryjnej wykazały, że

- największą wydajnością podczas wyznaczania charakterystyk membran wykazała się membrana MF-PES-0,1, najmniejszą zaś UF-PES-5; membrana UF-PS-15-25, cechowała się pośrednią wydajnością pomiędzy membranami UF-PES-10 a UF-PES-5 pomimo największego spośród wymienionych membran *cut off*; zjawisko to mogło być spowodowane zarówno większą hydrofobowością PS w odniesieniu do PES jak i porowatością membrany.
- proces oczyszczania gnojowicy prowadzony na membranie MF-PES-0,1 przy ciśnieniu 2,0 MPa cechował się największą średnią wydajnością oraz czasem trwania, który poniżej 3 godzin; przy tej wartości ciśnienia najwyższy średni strumień permeatu uzyskano również dla membrany UF-PES-10;
- dla membran UF-PVDF-50 oraz UF-PS-15-25 najwyższa średnia wydajność została osiągnięta przy wartości ciśnienia 0,15 MPa; w przypadku tych membran wraz ze wzrostem ciśnienia strumień permeatu malał, co miało związek z właściwościami polimerów membranotwórczych.
- proces prowadzony na membranie UF-PES-5 odznaczał się największą wydajnością przy ciśnieniu 0,25 MPa, zaś przy ciśnieniu 0,15 MPa zaobserwowano jego najstabilniejszy przebieg (stosunek wielkości strumienia permeatu na końcu procesu do strumienia zmierzonego na początku wynosił 83%)
- w przypadku membran MF-PES 0,1, UF-PVDF-50 i UF-PES-10 zarówno polimer membranotwórczy, graniczna masa molowa jak i ciśnienie nie miały znaczącego wpływu na średnią wydajność procesu; różnice zaobserwowano dopiero w przypadku membran UF-PS-15-25 i UF-PES 5 kDa, przy czym w przypadku pierwszej zjawisko to wynika z właściwości PS, w drugim zaś większy wpływ ma *cut off* membrany.

- filtracja gnojowicy na membranie MF-PES-0,1 spowodowała najwyższy spadek wydajności membrany, aczkolwiek był on spowodowany głównie przez zjawisko polaryzacji stężeniowej; dla tej membrany odnotowano największy wpływ ciśnienia na intensywność foulingu, co wynikało z faktu, że przy niższym ciśnieniu transmembranowym zanieczyszczenia nie zostały wprowadzone w głąb porów membrany, zaś wraz ze wzrostem ciśnienia penetracja porów była bardziej intensywna, co wywołało ich trwałe zablokowanie.
- najbardziej odporną na blokowanie okazała się membrana UF-PS-15-25, a obserwowany podczas procesu spadek strumienia permeatu postępujący wraz wzrostem ciśnienia wiązał się z większą kumulacją zanieczyszczeń przy powierzchni membrany; stąd czynnikiem wpływającym na wydajność procesu była polaryzacja stężeniowa.
- membrana UF-PES-5 także cechowała się stosunkowo wysokim stopniem odzysku wydajności początkowej, co spowodowane było przede wszystkim mechanizmem blokowania, w którym znaczącą rolę miało formowanie się placka filtracyjnego; dla tej membrany zaobserwowano także najmniejsze różnice pomiędzy względną przepuszczalnością oznaczoną dla strumienia permeatu i dla strumieniem wody po procesie
- najbardziej podatną na blokowanie okazała się membrana UF-PVDF-50, co wynikało z większego powinowactwa materiału membranotwórczego do sorbowania zanieczyszczeń niż w przypadku membran z PS i PES.
- procesy prowadzone na membranach MF i UF wpływały przede wszystkim na usunięcie fosforanów, zanieczyszczeń organicznych oraz suchej masy z oczyszczanego medium; najniższe wartości stopni usunięcia uzyskano dla membrany MF-PES-0,1, najwyższe zaś dla membrany UF-PES-5.
- biorąc pod uwagę wydajność, podatność membran na blokowanie, a także jakość filtratu najlepszym procesem niskociśnieniowym była ultrafiltracja prowadzona na membranie UF-PES-10 przy ciśnieniu 0,15 MPa
- podczas wyznaczania charakterystyki membran NF i RO najwyższą wydajność uzyskano dla membrany NF-200, zaś spośród membran RO dla membrany RO-XR; najmniejsze strumienie wody dejonizowanej odnotowano dla membrany RO-SW;
- proces nanofiltracji prowadzony przy ciśnieniu 1,0 MPa charakteryzował się wydajnością porównywalną z procesem, w którym wykorzystano membranę RO-SW

(ale przy 3,0 MPa); w przypadku ciśnienia 3,0 MPa największą wydajność uzyskano dla procesu nanofiltracji, a w przypadku membran RO dla RO-HR;

- pomimo wysokiej wydajności procesów z użyciem NF-200 najwyższą wartość względnej przepuszczalności membrany otrzymano dla RO-HR przy ciśnieniu 3,0 MPa.
- proces oczyszczania filtratu po UF-PES-10 powinien być prowadzony na membranie NF-200 przy ciśnieniu 2,0 MPa lub na membranie RO-HR przy ciśnieniu 3,0 MPa;
- strumieniem o najwyższej jakości był permeat otrzymany w wyniku procesu na membranie RO-SW, najgorszym zaś permeat po NF-200; spośród procesów RO najgorszym okazał się filtrat po membranie RO-HR (tej, która cechowała się najwyższą wydajnością);
- jakość wszystkich otrzymanych filtratów otrzymanych w wyniku pierwszego stopnia oczyszczania wysokociśnieniowego prowadzonego na membranach NF i RO była niezadowalająca i wymagały one dodatkowego oczyszczenia, które przeprowadzono na membranie RO-XR;
- podczas drugiego stopnia oczyszczania wraz ze wzrostem ciśnienia transmembranowego wzrastała wydajność procesu i była ona zależna od zawartości zanieczyszczeń w oczyszczanym medium (im bardziej obciążona nadawa, tym niższa wydajność); przy najniższych ciśnieniach tj. 1,0 i 2,0 MPa efektywność procesów była porównywalna;
- najgorszą jakością spośród wszystkich otrzymanych filtratów cechował się strumień otrzymany w wyniku realizacji badań dla konfiguracji NF-200-XR; zawartość zanieczyszczeń w strumieniach otrzymanych w wyniku dwustopniowego oczyszczania filtratu po UF-PES-10 na membranach RO była porównywalna;
- najlepszą opcją oczyszczania wysokociśnieniowego z użyciem membran NF i RO była konfiguracja RO-HR (pierwszy stopień) i RO-XR (drugi stopień).
- na wydajność procesów oczyszczania wysokociśnieniowego miało wpływ przede wszystkim zjawisko polaryzacji stężeniowej, a nie foulingu membran, o czym świadczą wartości względnych przepuszczalności membran większe od jedności (w odniesieniu do strumienia wody dejonizowanej mierzonego po procesie);
- zanieczyszczenia zawarte w gnojowicy spowodowały zmianę właściwości stosowanych membran, a dokładniej wzrost ich hydrofilowości (zarówno w przypadku pierwszego, jak i drugiego stopnia doczyszczania wysokociśnieniowego);

prawdopodobnie podczas filtracji oczyszczanego medium substancje zarówno organiczne, jak i nieorganiczne w nim zawarte zostały zaadsorbowane na powierzchni membran.

### **3. Badania w skali pilotowej**

Na instalacji pilotowej przeprowadzono ultrafiltrację gnojowicy przy użyciu ceramicznych membran rurowych firmy PALL o efektywnej powierzchni rozdziału  $0,2 \text{ m}^2$  oraz średnicy porów 50; 10 oraz 5 nm. Nadawę do filtracji membranowej przygotowywano z wykorzystaniem procesów zachodzących naturalnie w surowej gnojowicy tj. sedymentacji i flotacji. Pierwszym etapem badań była filtracja jednostopniowa, w drugim zaś filtry otrzymane w wyniku procesów z użyciem membran UF-C-50 i UF-C-10 poddano doczyszczaniu na membranie UF-C-5.

#### ***3.1. Jednostopniowa ultrafiltracja***

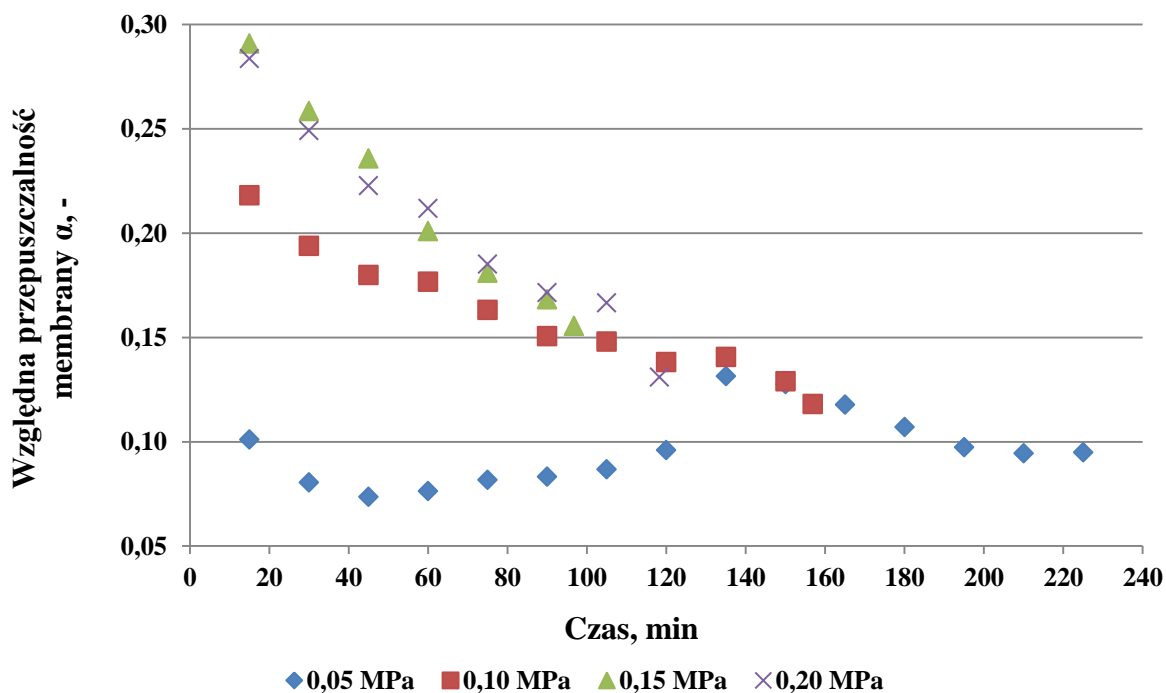
##### **3.1.1. Ultrafiltracja cieczy nadosadowej na membranie UF-C-50**

Proces ultrafiltracji cieczy nadosadowej na membranie UF-C-50 przeprowadzono przy czterech różnych wartościach ciśnienia transmembranowego tj. 0,05; 0,10; 0,15 oraz 0,20 MPa.

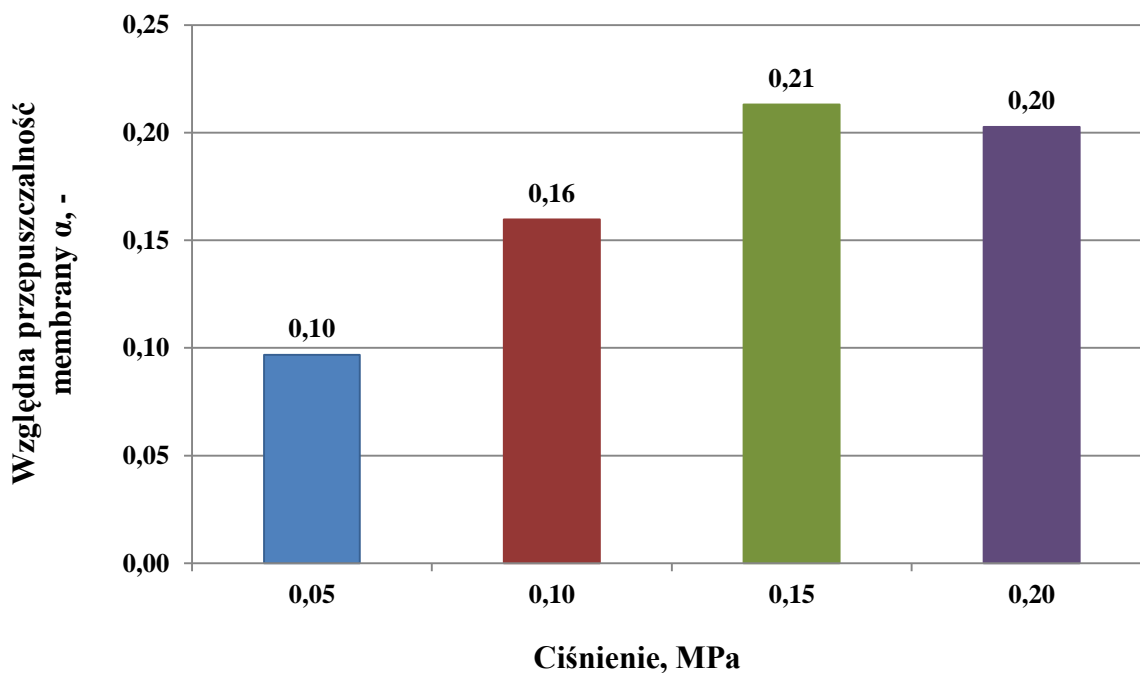
Każdorazowo filtracji poddano  $20 \text{ dm}^3$  nadawy, a proces prowadzono do momentu uzyskania  $10 \text{ dm}^3$  permeatu. Dodatkowo w trakcie trwania procesu zastosowano płukanie wsteczne permeatem, które miało miejsce:

- a. dla 0,05 MPa – w 105, 150 i 210 minucie trwania procesu
- b. dla 0,10 MPa – w 120 minucie trwania procesu
- c. dla 0,15 i 0,20 MPa – w 90 minucie trwania procesu

Zmianę wydajności procesu w czasie jego trwania uzyskane dla poszczególnych ciśnień porównano na rysunku 56. Na rysunku 57 zaś przedstawiono średnie wydajności uzyskane podczas filtracji. Ze względu na zastosowanie różnych wartości ciśnienia wyniki przedstawiono przy użyciu wartości względnej przepuszczalności membrany  $\alpha$  (czyli stosunku wielkości objętościowego strumienia permeatu uzyskanego w trakcie trwania procesu do wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonego dla czystej membrany przy danym ciśnieniu transmembranowym).



Rysunek 56 Względna przepuszczalność membrany UF-C-50 oraz czas trwania procesu uzyskane dla różnych wartości ciśnienia transmembranowego



Rysunek 57 Średnie wartości względnej przepuszczalności membrany UF-C-50 uzyskane dla różnych wartości ciśnienia transmembranowego

Najdłuższy czas (ok. 3h) wymagany do uzyskania 10 dm<sup>3</sup> filtratu zaobserwowano dla procesu prowadzonego przy ciśnieniu 0,05 MPa. Podwyższenie ciśnienia do 0,10 MPa skutkowało skróceniem czasu trwania filtracji do ok, 2,5 h. Przy dalszym wzroście ciśnienia czas trwania procesu także ulegał skróceniu, aczkolwiek dla 0,15 MPa był on mniejszy (ok.

1,5 h) niż dla 0,20 MPa (ok. 2 h). Uznano, że ciśnienie 0,15 MPa jest jednocześnie wartością krytyczną parametru dla stosowanej membrany, co oznacza, że powyżej tej wartości wydajność procesu utrzymuje się na stałym poziomie lub też maleje ze względu na odkładanie się zanieczyszczeń zawartych w oczyszczanym medium w porach i na powierzchni membrany powodujące jej trwałe blokowanie (rysunek 57). Stwierdzono także, że zastosowanie płukania wstecznego permeatem w trakcie trwania procesu nie wpłynęło znacząco na wzrost jego wydajności. Zaobserwowano, że proces przebiegał najstabilniej (mniej więcej stałe wartości  $\alpha$ ) podczas filtracji przy ciśnieniu 0,05 MPa, podczas gdy przy większych wartościach parametru zauważono postępujący spadek wydajności. Zjawisko to było prawdopodobnie spowodowane przez intensywniejszą penetrację porów membrany cząsteczkami zanieczyszczeń obecnych w gnojowicy.

### **3.1.2. Ultrafiltracja cieczy nadosadowej na membranie UF-C-10**

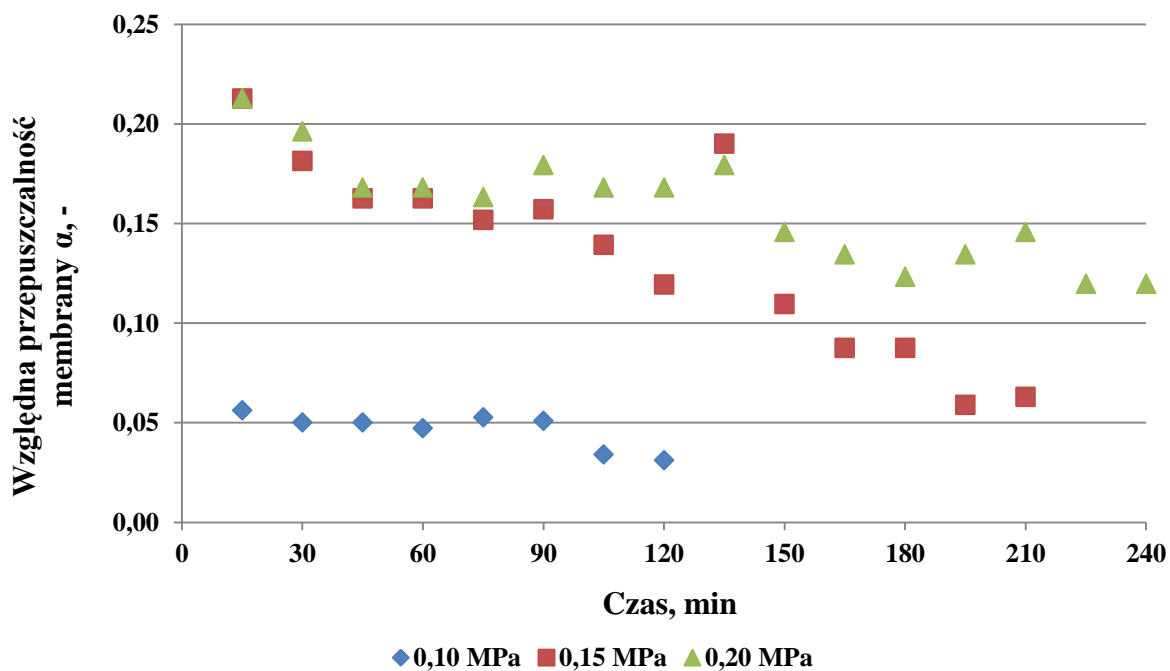
Proces ultrafiltracji cieczy nadosadowej na membranie UF-C-10 przeprowadzono z zastosowaniem trzech różnych ciśnień transmembranowych tj. 0,10; 0,15 oraz 0,20 MPa. Próba przeprowadzenia procesu przy ciśnieniu 0,05 MPa została zakończona po godzinie filtracji ze względu na bardzo nieefektywny przebieg.

Każdorazowo filtracji poddano 12 dm<sup>3</sup> nadawy, a proces prowadzono do momentu uzyskania 6 dm<sup>3</sup> permeatu. Dodatkowo w trakcie trwania procesu zastosowano płukanie wsteczne permeatem, które miało miejsce:

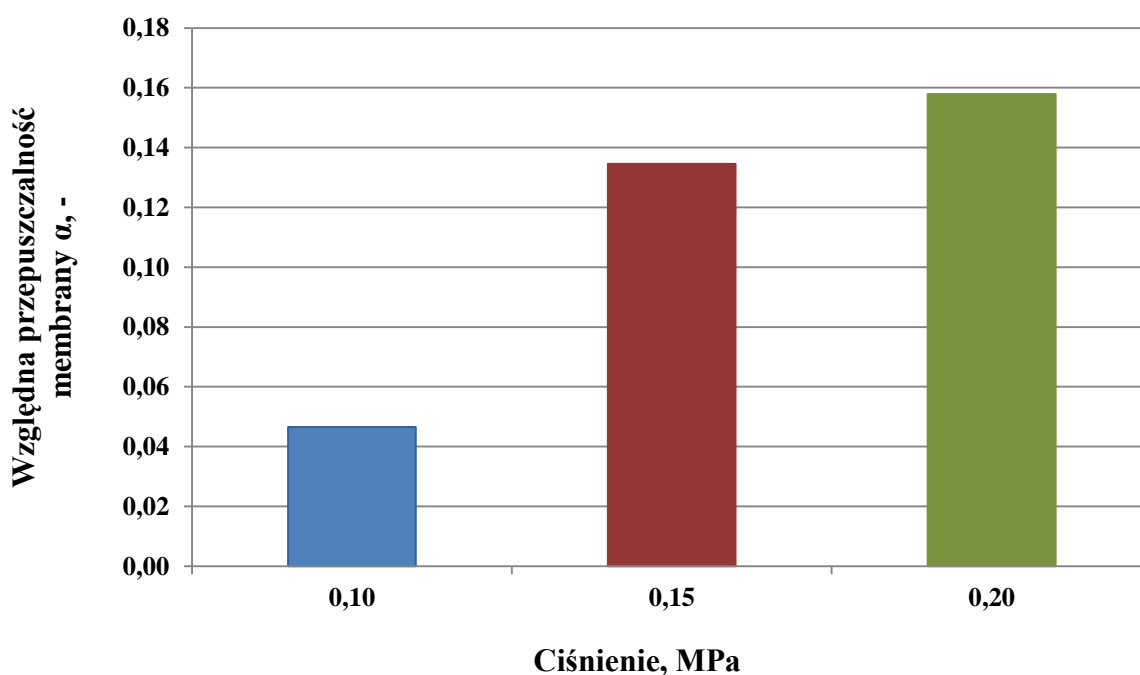
- a. Dla ciśnienia 0,10 MPa – w 105 minucie prowadzenia procesu
- b. Dla ciśnień 0,15 i 0,20 MPa – w 120 minucie prowadzenia procesu.

Zmiany wydajności obserwowane podczas poszczególnych procesów przedstawiono na rysunku 58, zaś na rysunku 59 porównano średnie względne przepuszczalności membrany uzyskane podczas filtracji. Jako, że procesy prowadzono jeden po drugim, a po każdym sprawdzano zmianę wielkości strumienia wody, do obliczenia  $\alpha$  wykorzystano wielkości strumienia uzyskane po zakończeniu poprzedzającego procesu.





Rysunek 58 Względna przepuszczalność membrany UF-C-10-CN oraz czas trwania procesu uzyskane dla różnych wartości ciśnienia transmembranowego



Rysunek 59 Średnie wartości względnej przepuszczalności membrany UF-C-10-CN uzyskane dla różnych wartości ciśnienia transmembranowego

Badania wykazały, że wraz ze wzrostem ciśnienia transmembranowego wzrastała wydajność procesu. Ponadto stwierdzono, iż zastosowanie płukania wstecznego permeatem w trakcie trwania procesu miało wpływ na chwilowe przywrócenie wydajności jedynie podczas filtracji przy ciśnieniu 0,15 MPa. Oznacza to, że dla ciśnienia mniejszego odkładanie się zanieczyszczeń na powierzchni membrany nie ma znaczącego wpływu na wydajność

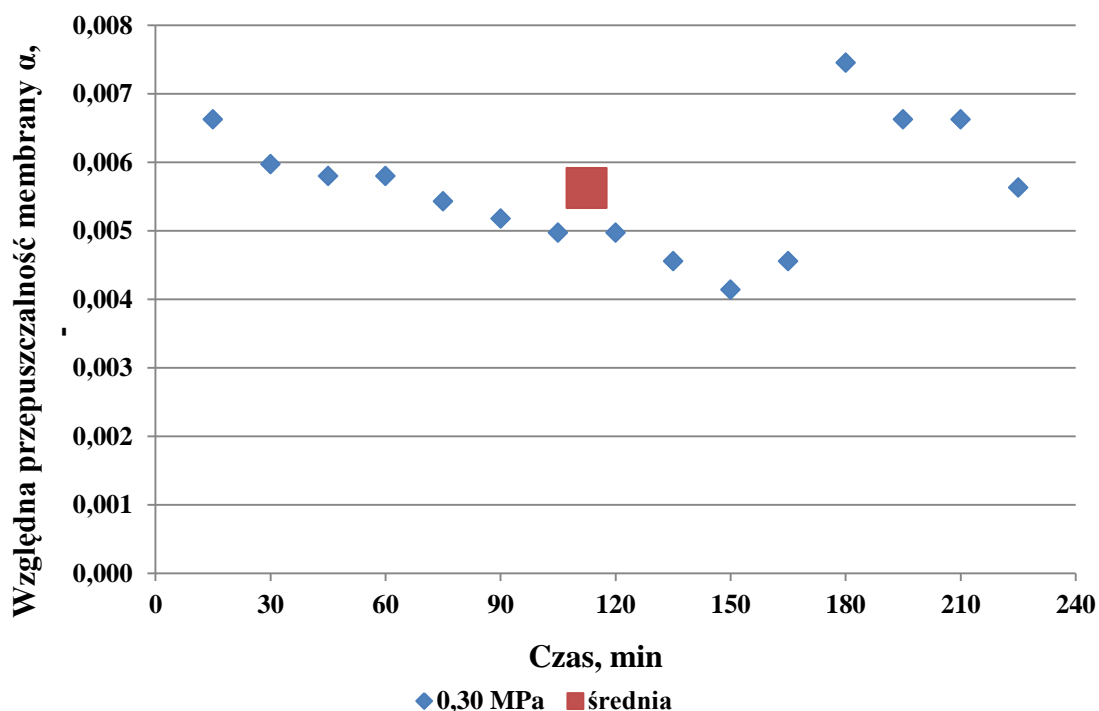
procesu, zaś przy wyższym ciśnieniu pręcej dochodzi do penetracji porów membrany aniżeli do formowania się placka filtracyjnego. Podobnie jak w przypadku membrany UF-C-50 stwierdzono najstabilniejszy przebieg procesu przy najniższym zastosowanym ciśnieniu transmembranowym tj. 0,10 MPa.

### 3.1.3. Ultrafiltracja cieczy nadosadowej na membranie UF-C-5

Proces ultrafiltracji cieczy nadosadowej na membranie UF-C-5 przeprowadzono z zastosowaniem jednego ciśnienia transmembranowego tj. 0,30 MPa. Zbadano także wydajność procesu dla ciśnień 0,10 i 0,20 MPa, jednak ze względu na ich nieefektywny przebieg badania zakończono po godzinie filtracji.

Filtracji poddano 12 dm<sup>3</sup> nadawy, a proces prowadzono do momentu uzyskania 6 dm<sup>3</sup> permeatu. Dodatkowo w trakcie trwania procesu zastosowano płukanie wsteczne permeatem, które miało miejsce w 165 minucie trwania procesu.

Zmianę wydajności procesu w czasie oraz średnią wartość parametru pokazano na rysunku 60. Podobnie jak w przypadku wcześniej omówionych membran wyniki również przedstawiono przy użyciu wartości względnej przepuszczalności membrany  $\alpha$ .



Rysunek 60 Względna przepuszczalność membrany, czas trwania procesu oraz średnie  $\alpha$  uzyskane dla membrany UF-C-5

Badania wykazały, że wydajność w trakcie trwania całego procesu była bardzo niska i nie przekraczała 7%. Zastosowane płukanie wsteczne pozwoliło na przywrócenie wielkości strumienia permeatu obserwowanego na początku procesu. Oznacza to, że spadek wydajności

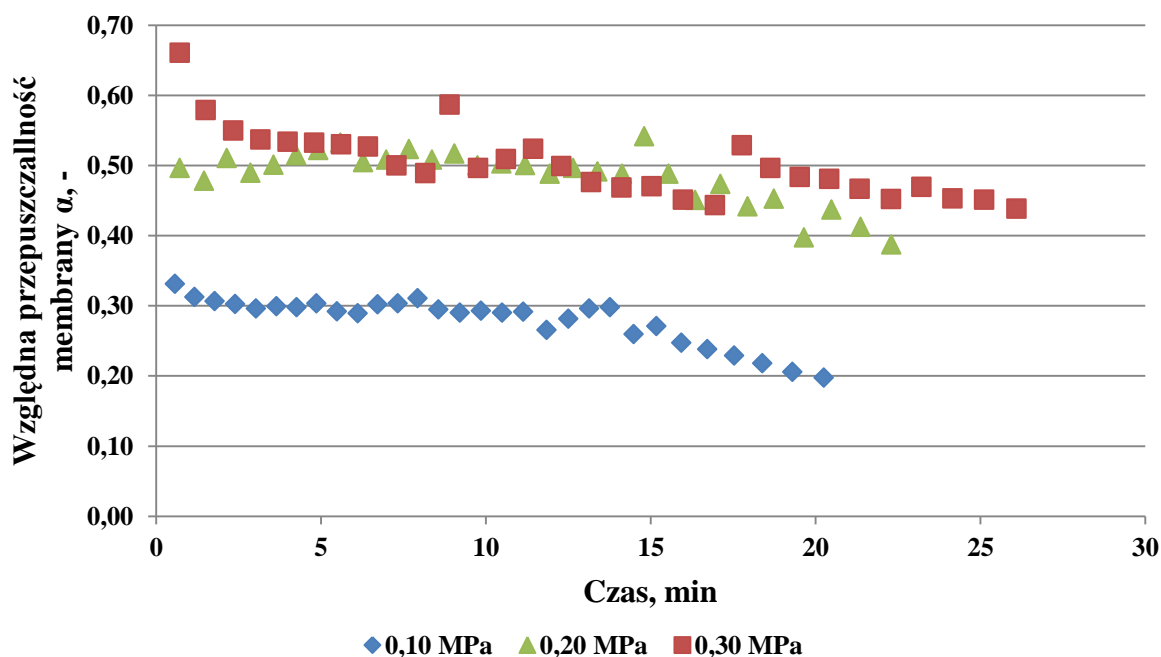
procesu był spowodowany głównie odkładaniem się zanieczyszczeń na powierzchni membrany.

### 3.2. Dwustopniowa ultrafiltracja

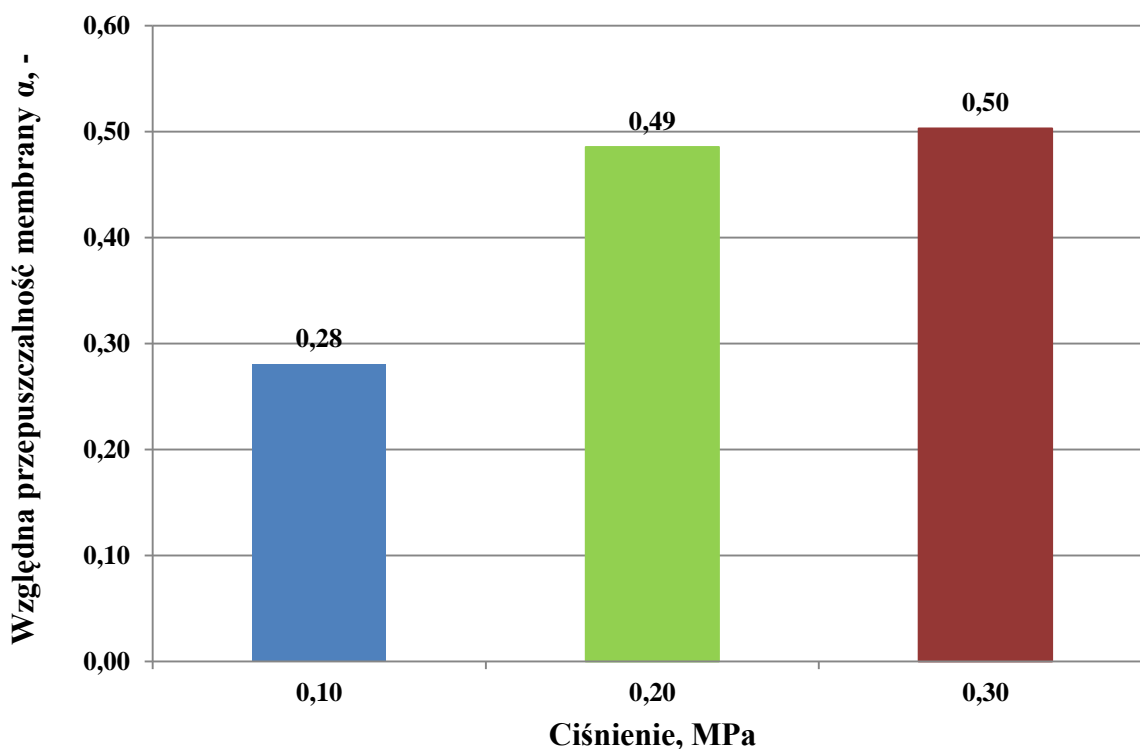
#### 3.2.1. Oczyszczanie permeatu UF-C-50 na UF-C-5

Podjęto próbę doczyszczenia permeatu otrzymanego w wyniku procesu ultrafiltracji na membranie UF-C-50 kierując go na membranę UF-C-5. Proces prowadzono dla różnych wielkości ciśnienia transmembranowego tj. 0,10; 0,20; 0,30 MPa. Filtracji każdorazowo poddano 12 dm<sup>3</sup> nadawy, a proces prowadzono do momentu uzyskania 6 dm<sup>3</sup> permeatu.

Wydajności uzyskane dla procesów prowadzonych przy różnych wartościach ciśnienia porównano na rysunku 61. Na rysunku 62 zaś przedstawiono średnie względne przepuszczalności membrany uzyskane podczas filtracji.



Rysunek 61 Względna przepuszczalność membrany UF-C-5 oraz czas trwania procesu uzyskane dla różnych wartości ciśnienia transmembranowego podczas filtracji permeatu po UF-C-50



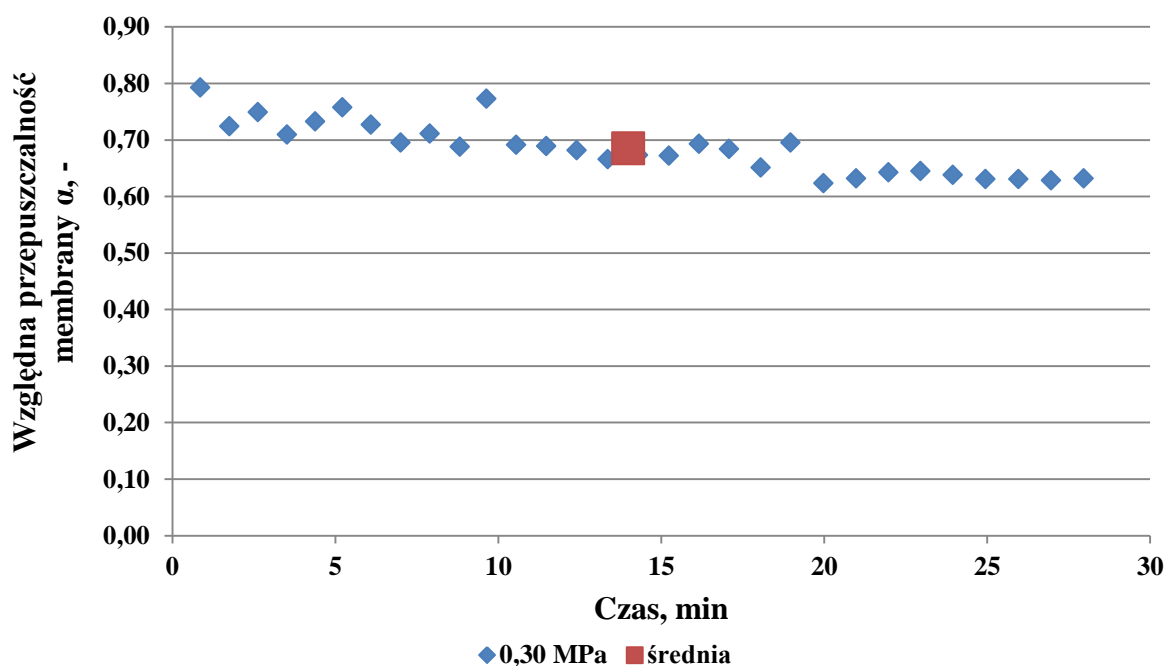
Rysunek 62 Średnie wartości względnej przepuszczalności membrany UF-C-5 uzyskane podczas filtracji permeatu z UF-C-50 dla różnych wartości ciśnienia transmembranowego

Najwyższą wydajność uzyskano dla najwyższej wartości ciśnienia transmembranowego tj. 0,30 MPa. Zaobserwowano także w przypadku ciśnień 0,20 i 0,30 MPa samoistnie zachodzące wzrosty wydajności spowodowane odrywaniem się placka filtracyjnego powstającego w czasie filtracji. Zjawisko to było spowodowane turbulentnym przepływem cieczy.

### 3.2.2. Oczyszczanie permeatu UF-C-10 na UF-C-5

Proces oczyszczania permeatu po UF-C-10 na membranie UF-C-5 prowadzono przy jednej wielkości ciśnienia transmembranowego 0,30 MPa, jako iż dla tej wartości parametru uzyskano najlepsze wyniki podczas filtracji permeatu po UF-C-50. Filtracji poddano 12 dm<sup>3</sup>, a proces prowadzono do momentu otrzymania 6 dm<sup>3</sup> permeatu. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 63.

Wydajność procesu doczyszczania permeatu po UF-C-10 była wysoka, a uzyskane wartości  $\alpha$  wahały się w granicach od 60 do 80%. Podobnie jak podczas doczyszczania permeatu po UF-C-50 zauważono samoistnie zachodzące wzrosty wydajności.



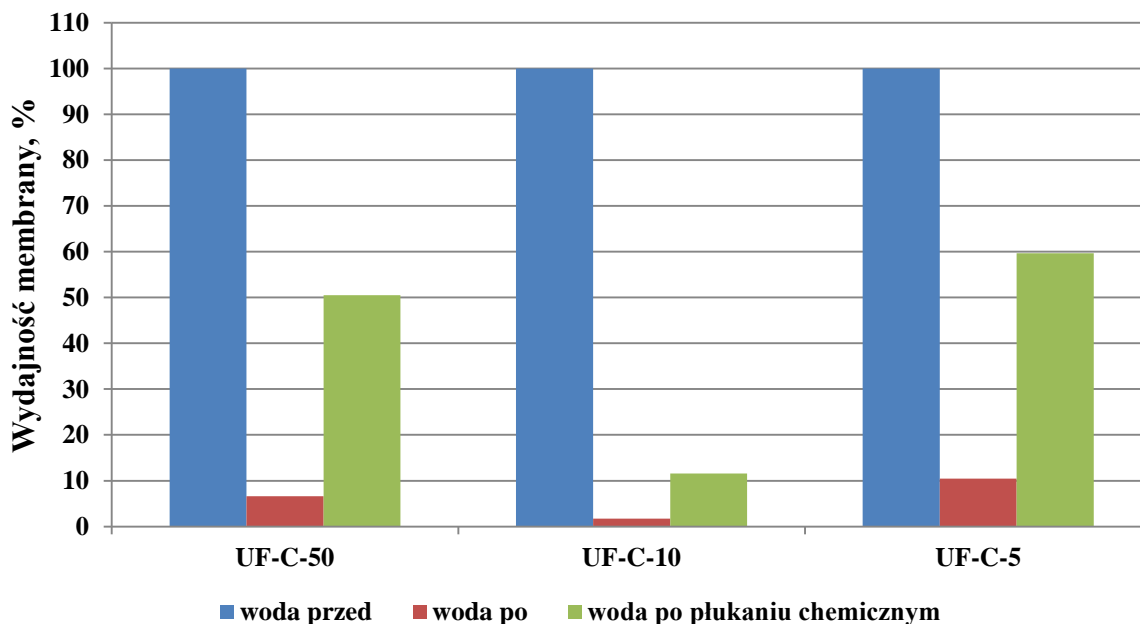
Rysunek 63 Względna przepuszczalność membrany, czas trwania procesu oraz średnie  $\alpha$  uzyskane dla membrany UF-C-5 podczas doczyszczania permeatu po UF-C-10

### 3.3. Mycie chemiczne oraz fouling membran

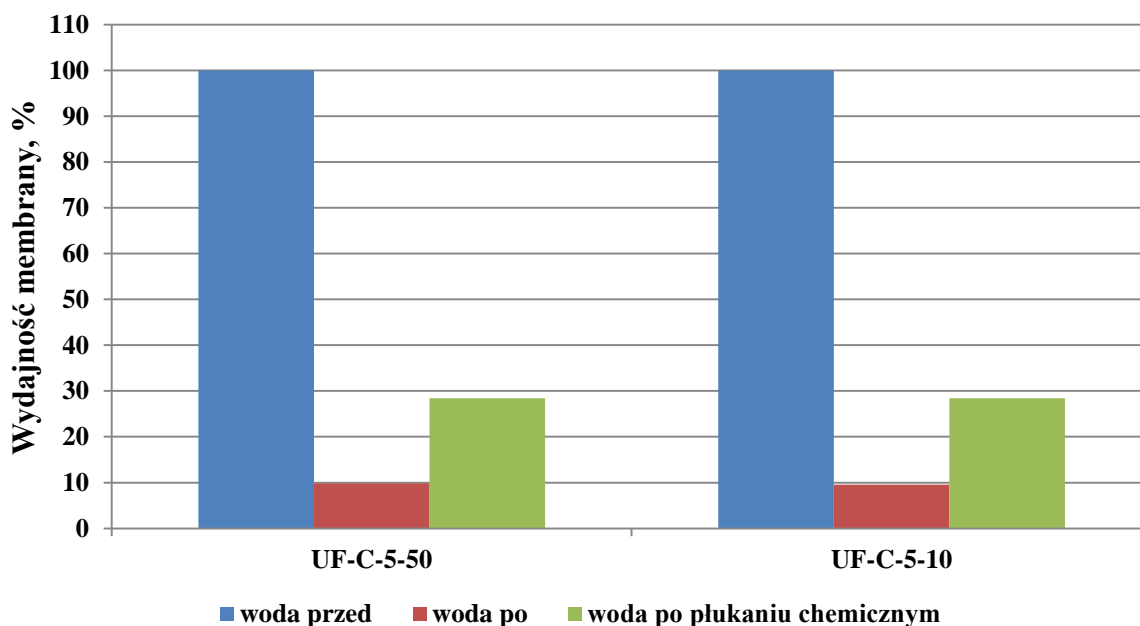
Wpływ substancji zawartych w gnojowicy na wydajność membran określano poprzez wyznaczenie objętościowego strumienia wody dejonizowanej przed oraz po procesie oczyszczania. W ten sam sposób określono wydajność chemicznego mycia membran. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunkach 64 (procesy, w których nadawę stanowiła ciecz nadosadowa) i 65 (procesy, w których nadawę stanowiły permeaty po UF-C-50 i UF-C-10).

We wszystkich przypadkach zaobserwowano ponad 90% spadek wydajności membran, przy czym był on największy po filtracji cieczy nadosadowej na membranie UF-C-10, najmniejszy zaś na membranie UF-C-5 dla tej samej nadawy. Najlepsze efekty chemicznego czyszczenia membran uzyskano dla membrany UF-C-5 wykorzystanej w procesie jednostopniowym, kolejno dla membrany UF-C-50, UF-C-5 wykorzystanej w systemie dwustopniowym, najgorsze zaś dla membrany UF-C-10. Wyniki te wskazują, iż w przypadku membrany UF-C-5 dominującą formą foulingu była jego forma odwracalna, w pozostałych zaś przypadkach w większości blokowanie membran było spowodowane odkładaniem się zanieczyszczeń w sposób nieodwracalny. Na intensywność zjawiska miało wpływ po pierwsze ciśnienie transmembranowe, wraz ze wzrostem którego nasilała się penetracja porów membrany przez zanieczyszczenia w głównej mierze odpowiedzialna za trwałe blokowanie membran. Kolejnym czynnikiem decydującym o formie foulingu było formowanie się placka filtracyjnego, który z jednej strony powodował wzrost oporów filtracji,

a tym samym zmniejszał wydajność procesu, z drugiej zaś stanowił warstwę ochronną dla porów membrany przed zatykaniem cząsteczkami zanieczyszczeń.



Rysunek 64 Wydajność membran przed i po procesie filtracji cieczy nadosadowej oraz po płukaniu chemicznym



Rysunek 65 Wydajność membran przed i po procesie filtracji permeatów UF-C-50 i UF-C-10 oraz po płukaniu chemicznym

### 3.4. Parametry filtratów oraz stopnie usunięcia zanieczyszczeń

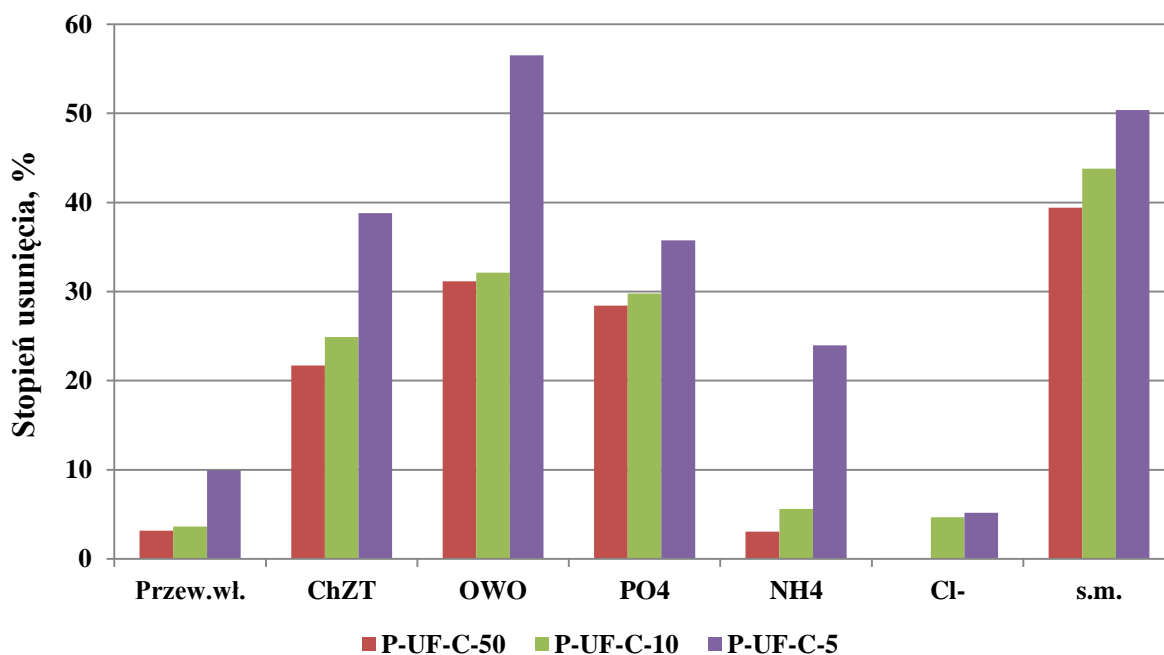
W tabelach 20 i 21 porównano wielkości wskaźników zanieczyszczeń w filtratach otrzymanych podczas jednostopniowych (20) i dwustopniowych (21) procesów ultrafiltracji

z użyciem membran ceramicznych. Na rysunkach 66 i 67 przedstawiono zaś uzyskane stopnie usunięcia poszczególnych substancji z oczyszczanej gnojowicy.

Tabela 20 Wartości wskaźników zanieczyszczeń w filtratach uzyskanych podczas jednostopniowej ultrafiltracji gnojowicy na membranach ceramicznych

Parametr	Jednostka	Gnojowica surowa	Ciecz nadosadowa	P <sub>UF-C-50</sub>	P <sub>UF-C-10</sub>	P <sub>UF-C-5</sub>
pH	-	5,98	6,08	6,11	6,24	6,37
Przewodność właściwa	mS/cm	18,80	18,08	17,51	17,42	16,28
ChZT	mg/dm <sup>3</sup>	38000	29422	23042	22100	18010
OWO	mg/dm <sup>3</sup>	11505	8779	6045	5960	3820
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	2274	1894	1356	1330	1217
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	2095	1960	1900	1850	1490
Cl <sup>-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	1022	1003	1004	956	951
s.m.	%	4,20	1,37	0,83	0,77	0,68

P - permeat



Rysunek 66 Stopnie usunięcia zanieczyszczeń w filtratach uzyskane podczas jednostopniowej ultrafiltracji gnojowicy na membranach ceramicznych (w odniesieniu do stężenia zanieczyszczeń w cieczy nadosadowej)

Najbardziej efektywny pod kątem usunięcia zanieczyszczeń okazał się jednostopniowy proces ultrafiltracji przeprowadzony na najbardziej zwartej membranie tj. o średnicy porów 5 nm. Podczas gdy dla membran UF-C-50 i UF-C-10 uzyskane stopnie usunięcia zanieczyszczeń organicznych wyrażonych jako ChZT i OWO oraz PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> wahały się

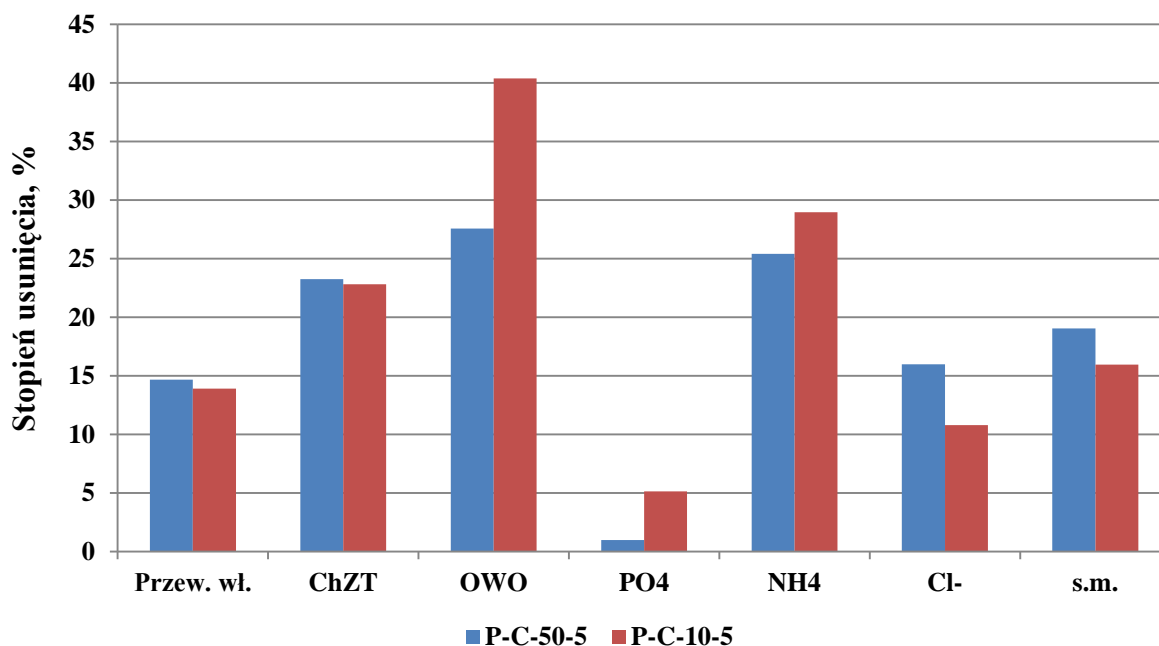
w granicach od 20 do 30%, to dla membrany UF-C-5 wartości te wynosiły odpowiednio 38, 56 i 35 %. Dla tej membrany zaobserwowano także największy spadek zawartości azotu amonowego na poziomie 24%, który mógł być związany zarówno z emisją amoniaku w czasie trwania procesu jak i z krystalizacją soli amonowych. Wszystkie procesy ultrafiltracji pozwoliły także na znaczące obniżenie zawartości suchej masy w oczyszczanej gnojowicy w granicach od 40 (UF-C-50) do 50% (UF-C-5).

Dwustopniowy proces oczyszczania gnojowicy pozwolił na doczyszczenie permeatów otrzymanych podczas filtracji na membranach UF-C-50 i UF-C-10, jednak wartości wskaźników zanieczyszczeń uzyskane w końcowych produktach były porównywalne ze strumieniem uzyskanym podczas bezpośredniej filtracji gnojowicy na membranie UF-C-5. Stwierdzono więc, że jednostopniowy proces oczyszczania z użyciem najbardziej zwartej membrany jest wystarczający, a rozszerzenie go o kolejną operację jednostkową stanowi jedynie generowanie dodatkowych kosztów bez wyraźnego wpływu na jakość końcowego produktu oraz wydajność.

**Tabela 21** Wartości wskaźników zanieczyszczeń w filtratach uzyskanych podczas dwustopniowej ultrafiltracji gnojowicy na membranach ceramicznych

<b>Parametr</b>	<b>Jednostka</b>	<b>P<sub>UF-C-50</sub></b>	<b>P<sub>UF-C-10</sub></b>	<b>P<sub>UF-C-50-5</sub></b>	<b>P<sub>UF-C-10-5</sub></b>
pH	-	6,11	6,24	6,34	6,23
Przew. wł.	mS/cm	17,51	17,42	14,94	15,00
ChZT	mg/dm <sup>3</sup>	23042	22100	17690	17060
OWO	mg/dm <sup>3</sup>	6045	5960	4379	3554
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	1356	1330	1343	1262
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	1900	1850	1380	1350
Cl <sup>-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	1004	956	844	853
s.m.	%	0,83	0,77	0,67	0,65



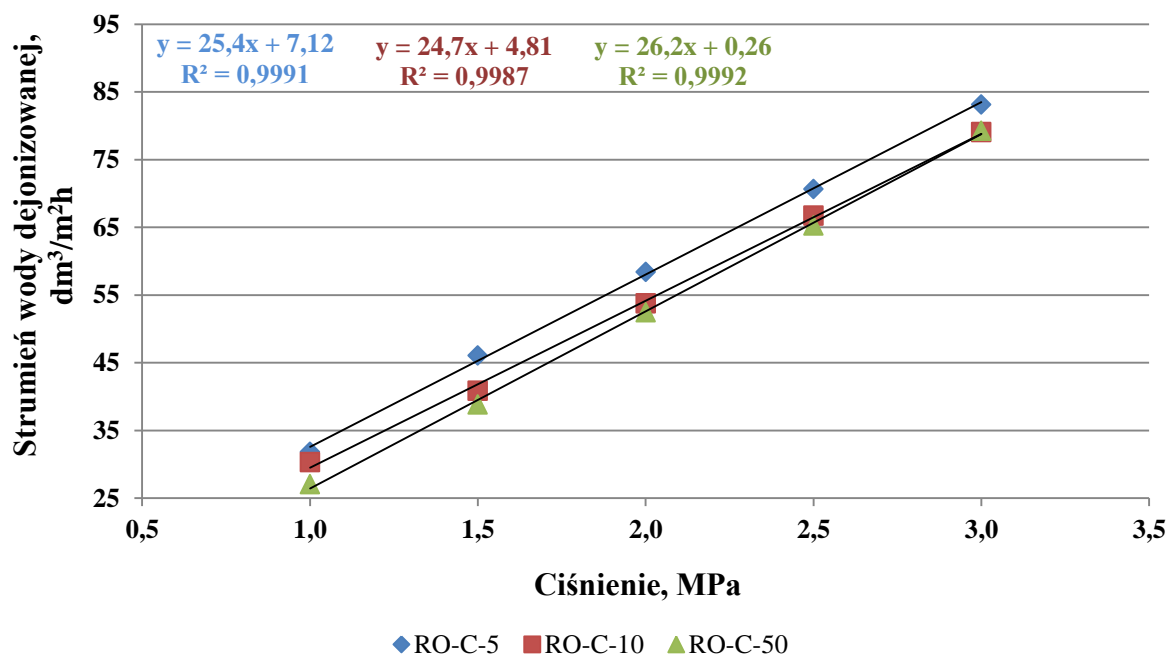


Rysunek 67 Stopnie usunięcia zanieczyszczeń w filtratach uzyskane podczas dwustopniowej ultrafiltracji gnojowicy na membranach ceramicznych

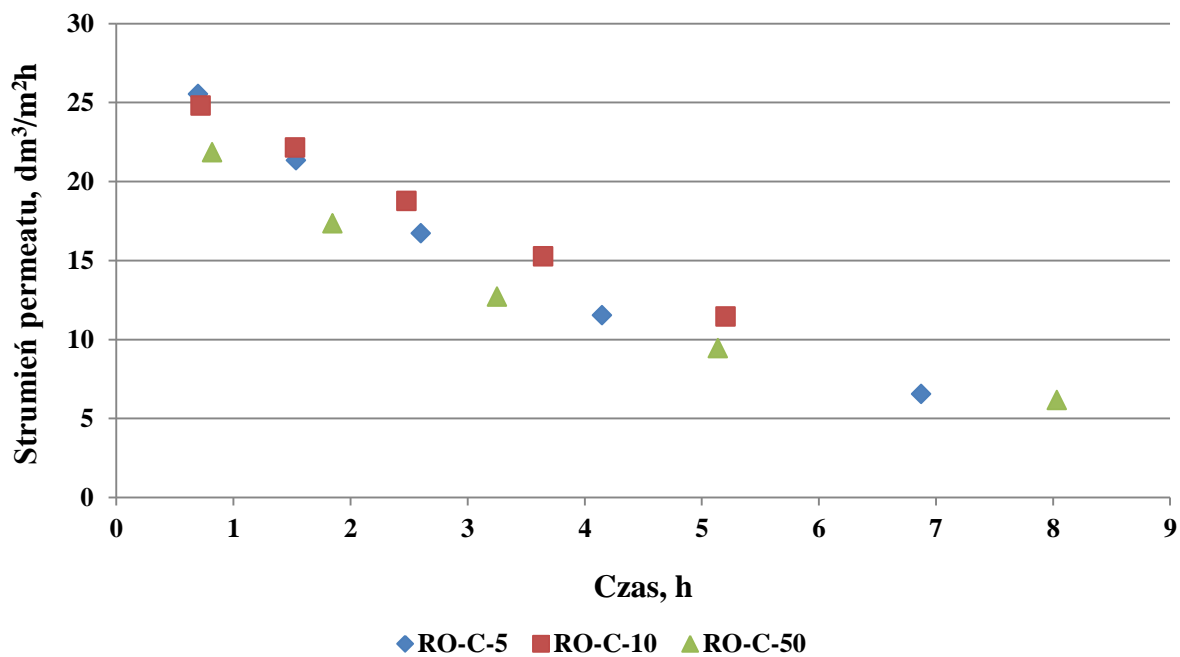
### 3.5. *Oczyszczanie permeatów po UF-C-50, UF-C-10 i UF-C-5 w procesie dwustopniowej odwróconej osmozy*

Filtraty otrzymane w procesie jednostopniowej ultrafiltracji na membranach ceramicznych poddano dalszemu oczyszczaniu z wykorzystaniem membran osmotycznych, poliamidowych o stopniu retencji całkowitej substancji rozpuszczonej na poziomie 99%. Proces prowadzono w skali laboratoryjnej przy ciśnieniu 2,0 MPa. Badania rozpoczęto od charakterystyki membran RO wyznaczając zależność pomiędzy wielkością strumienia wody dejonizowanej a ciśnieniem. Wyniki przedstawiono na rysunku 68.

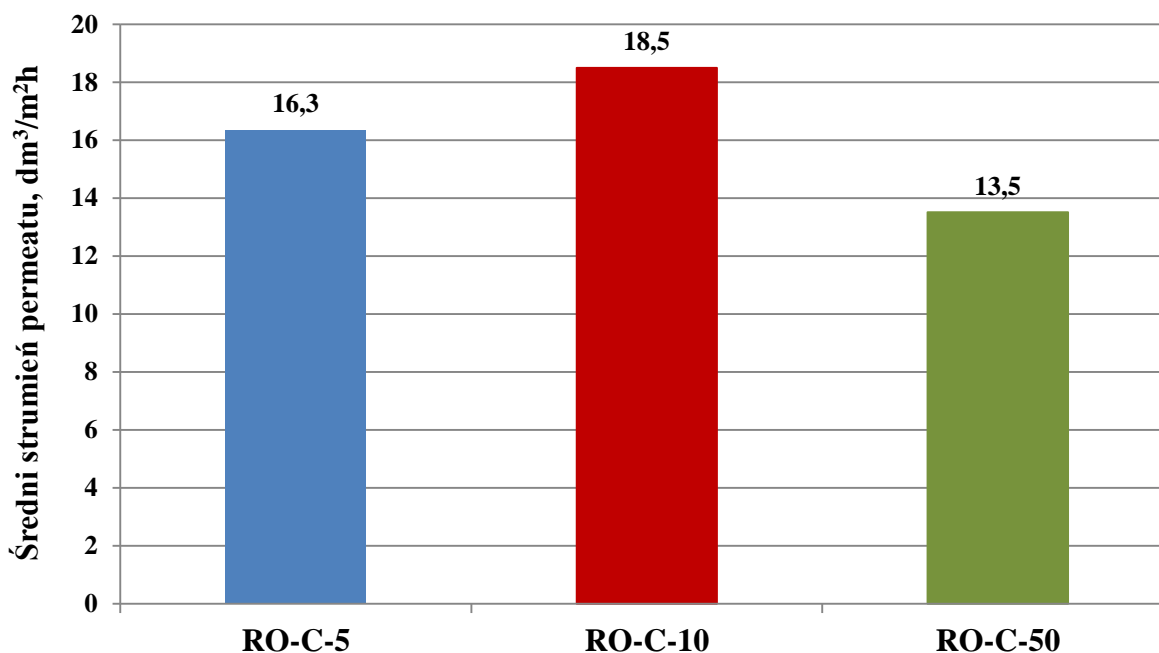
Otrzymane zależności miały charakter liniowy, a wyliczone wartości współczynniki korelacji były bliskie jedności. Średnia wielkość strumienia wody dejonizowanej przy ciśnieniu procesowym tj. 2,0 MPa wynosiła dla wszystkich trzech membran ok. 55 dm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h. Świadczy to o ich w miarę jednakowej strukturze. Po wyznaczeniu charakterystyki membran przystąpiono do oczyszczania filtratów otrzymanych w wyniku ultrafiltracji gnojowicy na membranach ceramicznych. Zmianę wydajności procesów w czasie przedstawiono na rysunku 69, a na rysunku 70 porównano wartości średnie strumieni permeatów otrzymanych w poszczególnych procesach.



Rysunek 68 Zależność wielkości strumienia wody dejonizowanej od ciśnienia wyznaczona dla membran RO wykorzystanych do doczyszczania permeatów po jednostopniowej ultrafiltracji na membranach ceramicznych

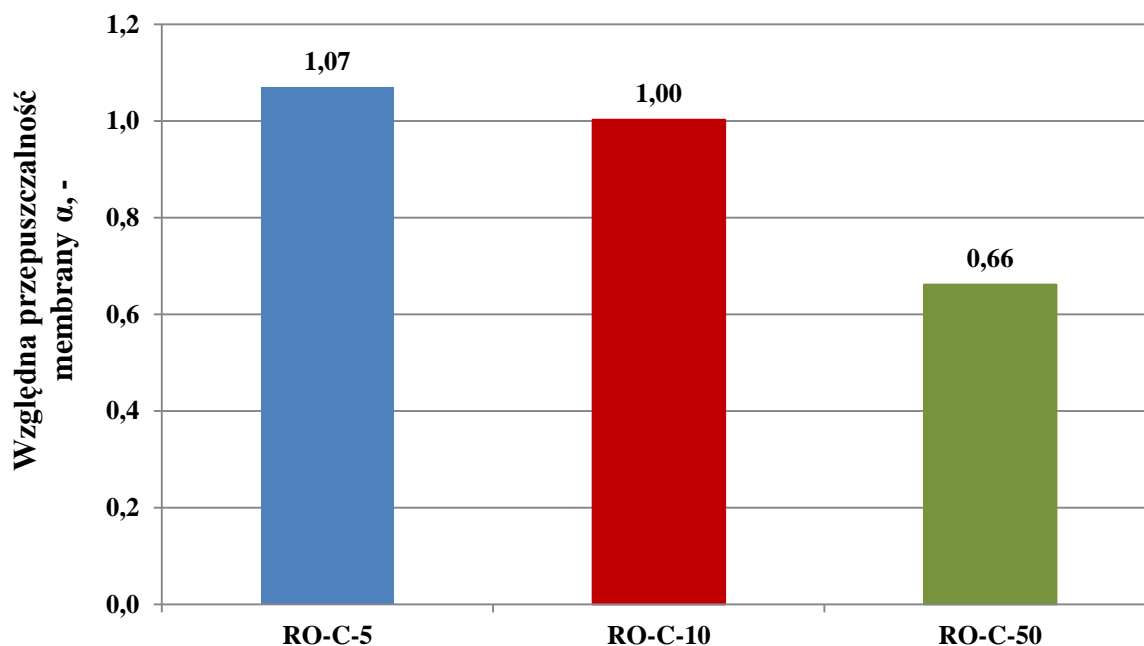


Rysunek 69 Zmiana wydajności podczas procesu doczyszczania permeatów po ultrafiltracji na membranach ceramicznych z użyciem membran RO



Rysunek 70 Średnie wielkości strumieni permeatów otrzymane podczas doczyszczania filtratów po jednostopniowej ultrafiltracji na membranach ceramicznych z wykorzystaniem membran RO

Najwyższą wydajność oraz najkrótszy czas trwania procesu uzyskano podczas doczyszczania filtratu otrzymanego w wyniku ultrafiltracji na membranie UF-C-10 (RO-C-10), zaś wartości najniższe dla membrany UF-C-50. Zjawisko to wytłumaczono formowaniem się placka filtracyjnego na powierzchni membrany oraz właściwościami zanieczyszczeń zawartych w oczyszczanych strumieniach. Podczas doczyszczania filtratu po UF-C-50, który był najbardziej obciążony zanieczyszczeniami doszło do powstania najgrubszego placka filtracyjnego, co generowało dodatkowe opory przepływu, a tym samym znacząco obniżyło wydajność procesu. Niższy strumień permeatu otrzymany podczas filtracji permeatu po UF-C-5 wiązał się zaś z charakterem zanieczyszczeń, jakie były adsorbowane na powierzchni membrany. W celu potwierdzenia powyższych przypuszczeń przeprowadzono badania, podczas których przepuszczono przez nie wodę dejonizowaną o charakterze lekko kwaśnym. Wyniki oznaczeń przedstawiono na rysunku 71 wykorzystując wielkość względnej przepuszczalności membran.



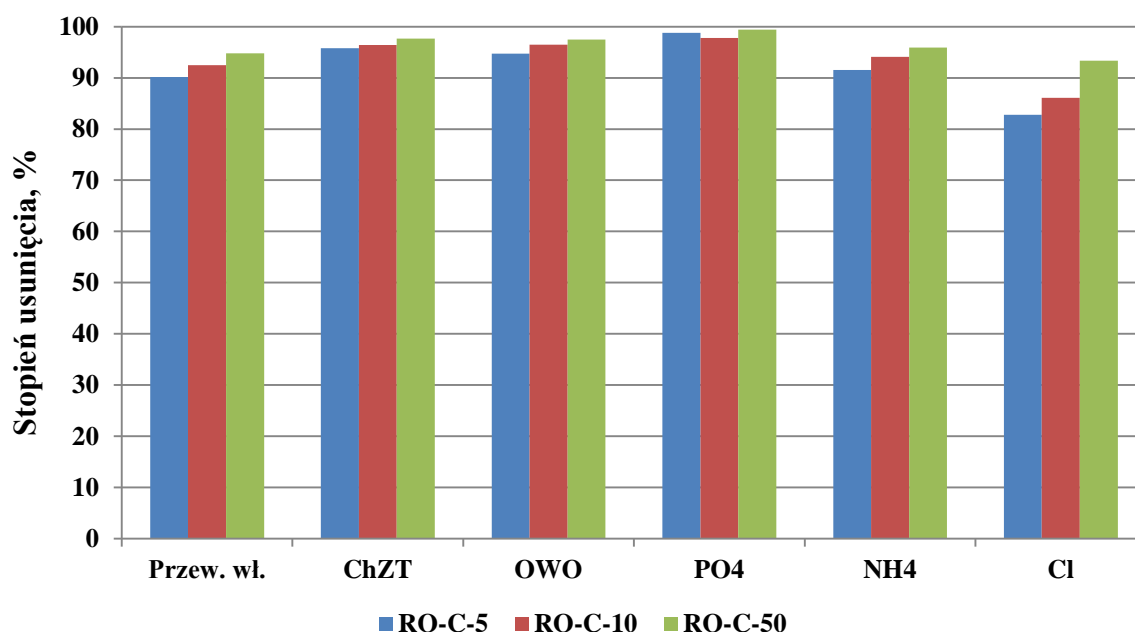
Rysunek 71 Zmiana wydajności membran RO po procesie doczyszczania filtratów po jednostopniowej ultrafiltracji gnojowicy na membranach ceramicznych

Otrzymane wyniki potwierdziły zjawiska zachodzące podczas osmotycznego oczyszczania wstępnie podczyszczonej gnojowicy. Wzrost wydajności membran użytych do doczyszczania filtratu po ultrafiltracji UF-C-5 związany był z charakterem zanieczyszczeń, które zostały zaadsorbowane na powierzchni membrany powodując wzrost hydrofilowości. Znaczące obniżenie wydajności membrany zastosowanej w procesie RO-C-50 potwierdziło obecność zwiększonych oporów przepływu spowodowanych uformowaniem się placka filtracyjnego na jej powierzchni.

W tabeli 22 porównano wielkości wskaźników zanieczyszczeń permeatów otrzymanych podczas doczyszczania filtratów otrzymanych w wyniku jednostopniowej ultrafiltracji gnojowicy z wykorzystaniem membran RO. Na rysunku 72 przedstawiono uzyskane stopnie usunięcia zanieczyszczeń podczas poszczególnych procesów odwróconej osmozy.

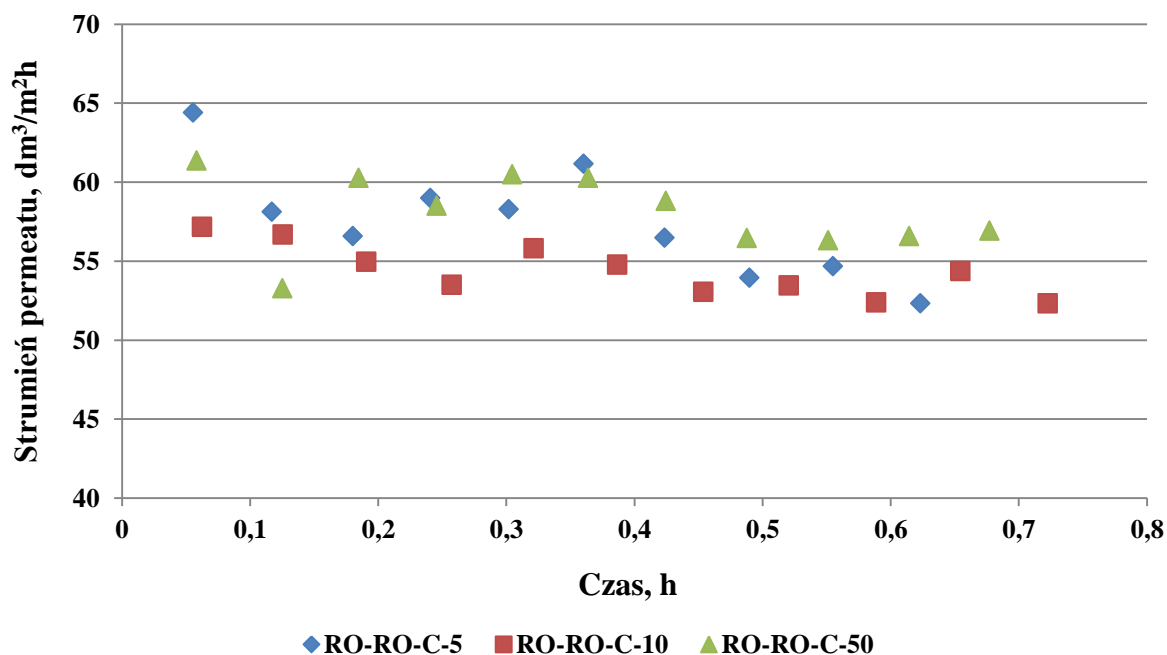
Tabela 22 Wielkości wskaźników zanieczyszczeń permeatów otrzymanych podczas osmotycznego doczyszczania filtratów otrzymanych w wyniku jednostopniowej ultrafiltracji gnojowicy na membranach ceramicznych

Parametr	Jednostka	P <sub>RO-C-5</sub>	P <sub>RO-C-10</sub>	P <sub>RO-C-50</sub>
pH	-	6,10	6,21	6,17
Przew. wł.	mS/cm	1,60	1,31	0,91
ChZT	mg/dm <sup>3</sup>	753	787	543
OWO	mg/dm <sup>3</sup>	202	209	152
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	15	29	8
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	126	109	78
Cl <sup>-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	164	133	67

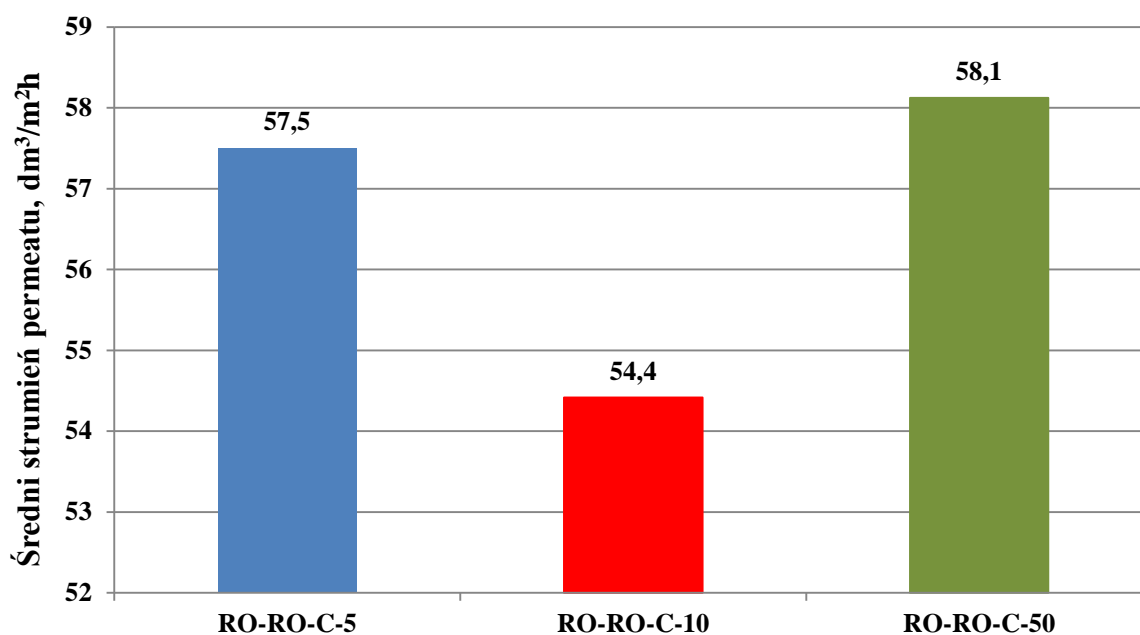


Rysunek 72 Stopnie usunięcia zanieczyszczeń podczas poszczególnych procesów odwróconej osmozy pierwszego stopnia

Pomimo uzyskania wysokich stopni usunięcia wszystkich zanieczyszczeń zawartych w oczyszczanych strumieniach rzędu od 82% (Cl<sup>-</sup>, RO-C-5) do 99% (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, RO-C-50) jakość otrzymanych permeatów nie była zadowalająca. Żaden z końcowych strumieni nie mógł zostać potraktowany jako woda technologiczna nadająca się do ponownego wykorzystania na fermie, w związku z czym przeprowadzono drugi stopień osmotycznego oczyszczania z użyciem tego samego typu membran, co w pierwszym stopniu doczyszczania. Proces realizowano przy ciśnieniu transmembranowym równym 2,0 MPa. Wyniki zmiany wydajności procesu w czasie przedstawiono na rysunku 73, zaś porównanie średnich objętościowych strumieni permeatu na rysunku 74.

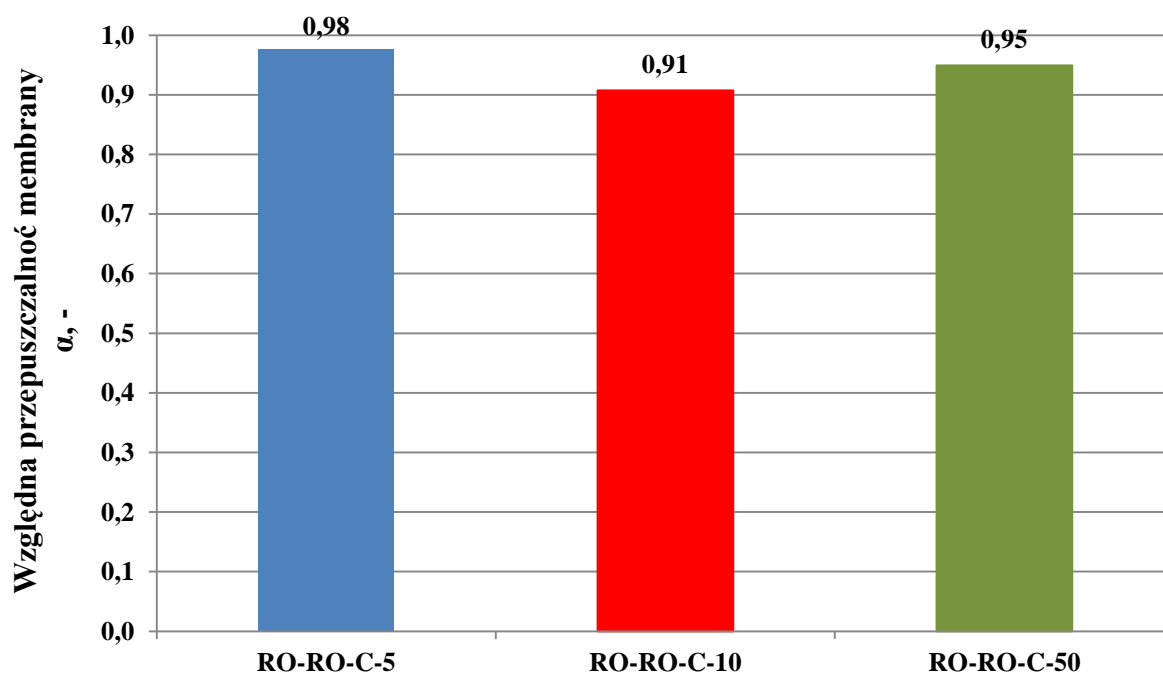


Rysunek 73 Zmiana wydajności podczas drugiego stopnia doczyszczania permeatów po jednostopniowej ultrafiltracji na membranach ceramicznych z użyciem membran RO



Rysunek 74 Wielkości średnich strumieni permeatu uzyskane podczas drugiego stopnia oczyszczania permeatów po jednostopniowej ultrafiltracji gnojowicy na membranach ceramicznych z użyciem membran RO

Uzyskane wydajności procesów były podobne, a wyniki potwierdziły istnienie zależności pomiędzy wielkością strumienia permeatu od właściwości zanieczyszczeń zawartych w nadawie i pH oczyszczanego roztworu. Podobnie, jak w przypadku pierwszego stopnia oczyszczania na RO po zakończeniu procesu zbadano zmianę właściwości membran, a wyniki przedstawiono na rysunku 75.



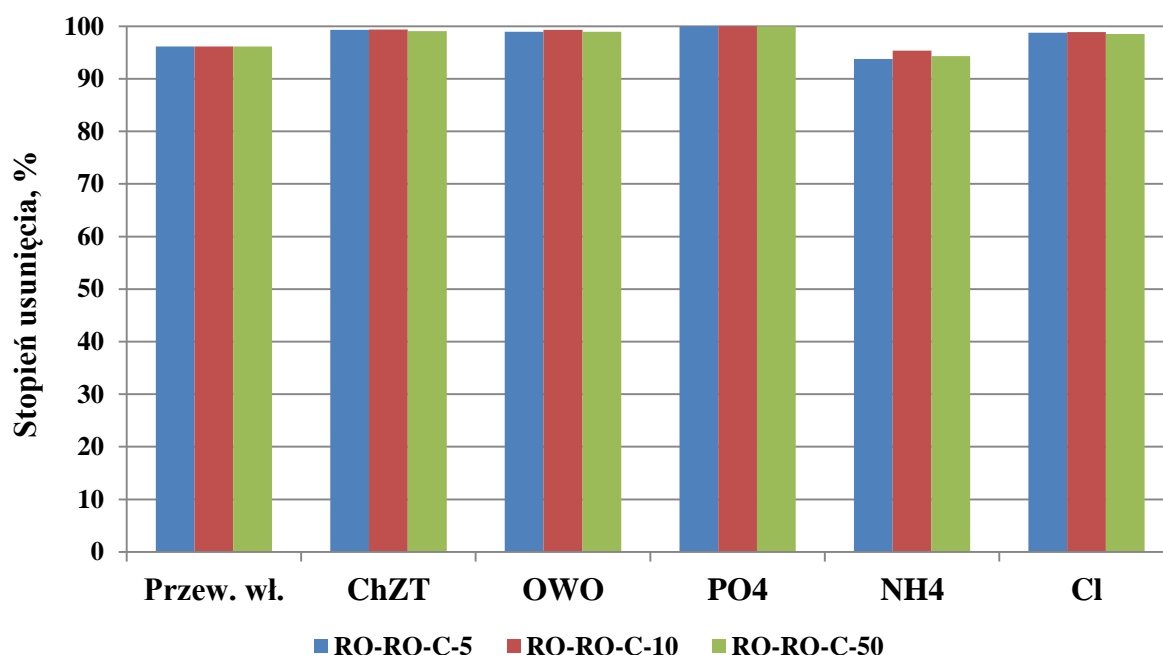
Rysunek 75 Zmiana wydajności membran RO drugiego stopnia zastosowanych w procesie doczyszczania filtratów po jednostopniowej ultrafiltracji gnojowicy na membranach ceramicznych

We wszystkich przypadkach stwierdzono nieznaczny spadek wydajności membran spowodowany odkładaniem się na ich powierzchni zanieczyszczeń. Jako, że otrzymane w wyniku procesu permeaty cechowały się znacznie wyższym pH w odniesieniu do nadawy można przypuszczać, iż na membranie odkładały się substancje o odczynie kwaśnym.

W tabeli 23 przedstawiono parametry oczyszczonych strumieni, zaś na rysunku 76 porównano stopnie retencji zanieczyszczeń uzyskane dla poszczególnych procesów odwróconej osmozy drugiego stopnia.

Tabela 23 Parametry filtratów otrzymanych w wyniku drugiego stopnia doczyszczania permeatów po membranach ceramicznych na membranach RO

Parametr	Jednostka	$P_{RO-RO-C-5}$	$P_{RO-RO-C-10}$	$P_{RO-RO-C-50}$
pH	-	8,65	8,46	8,87
Przew. wł.	$\mu\text{S/cm}$	62,0	50,5	34,9
ChZT	$\text{mg/dm}^3$	<5	<5	<5
OWO	$\text{mg/dm}^3$	2,10	1,45	1,60
$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{mg/dm}^3$	0	0	0
$\text{NH}_4^+$	$\text{mg/dm}^3$	7,84	5,07	4,44
$\text{Cl}^-$	$\text{mg/dm}^3$	2,0	1,5	1,0



Rysunek 76 Stopnie usunięcia zanieczyszczeń podczas poszczególnych procesów odwróconej osmozy drugiego stopnia

We wszystkich przypadkach uzyskano bardzo wysokie stopnie usunięcia zanieczyszczeń w granicach od 94% dla  $\text{NH}_4^+$  do 100% dla  $\text{PO}_4^{3-}$ . Drugi stopień odwróconej osmozy pozwolił na otrzymanie produktu, który może zostać użyty jako bezpieczna sanitarnie woda technologiczna do ponownego wykorzystania na fermie. Ze względu jednak na wysoką zawartość azotu amonowego rzędu ok.  $6 \text{ mg/dm}^3$  permeaty nie mogą zostać zastosowane do spajania zwierząt.

### 3.6. Podsumowanie

Przeprowadzone w skali pilotowej badania oczyszczania gnojowicy trzody chlewnej wykazały iż:

- ciśnienie 0,15 MPa jest wartością krytyczną parametru dla membrany UF-C-50 tzn. że powyżej tej wartości wydajność procesu utrzymuje się na stałym poziomie lub też maleje ze względu na odkładanie się zanieczyszczeń zawartych w oczyszczanym medium w porach i na powierzchni membrany powodujące jej trwałe blokowanie; zastosowanie płukania wstecznego permeatem w trakcie trwania procesu nie wpływało znacząco na wzrost wydajność procesu; proces przebiegał najstabilniej (mniej więcej stałe wartości  $\alpha$ ) podczas filtracji przy ciśnieniu 0,05 MPa, podczas gdy przy wyższych wartościach parametru zauważono postępujący spadek wydajności;
- wraz ze wzrostem ciśnienia transmembranowego podczas ultrafiltracji z użyciem membrany UF-C-10 wzrastała wydajność procesu; zastosowanie płukania wstecznego



permeatem w trakcie trwania procesu miało wpływ na chwilowe przywrócenie wydajności jedynie podczas filtracji przy ciśnieniu 0,15 MPa; podobnie jak w przypadku membrany UF-C-50 stwierdzono najstabilniejszy przebieg procesu przy najniższym zastosowanym ciśnieniu transmembranowym tj. 0,10 MPa;

- wydajność w trakcie trwania całego procesu z użyciem membrany UF-C-5 była bardzo niska i nie przekraczała 7%; zastosowane płukanie wsteczne pozwoliło na przywrócenie wielkości strumienia permeatu obserwowanego na początku procesu; spadek wydajności był spowodowany głównie odkładaniem się zanieczyszczeń na powierzchni membrany;
- w przypadku zastosowania dwustopniowej ultrafiltracji w konfiguracji UF-C-50 i UF-C-5 najwyższą wydajność uzyskano dla najwyższej wartości ciśnienia transmembranowego tj. 0,30 MPa; zaobserwowane w przypadku ciśnień 0,20 i 0,30 MPa samoistnie zachodzące wzrosty wydajności spowodowane odrywaniem się placka filtracyjnego powstającego w czasie filtracji wynikały z turbulentnego przepływu cieczy nad powierzchnią membrany;
- wydajność procesu doczyszczania permeatu po UF-C-10 na membranie UF-C-5 była wysoka, a uzyskane wartości  $\alpha$  wahały się w granicach od 60 do 80%; podobnie jak podczas doczyszczania permeatu po UF-C-50 zauważono samoistnie zachodzące wzrosty wydajności;
- najlepsze efekty chemicznego czyszczenia membran uzyskano dla membrany UF-C-5 wykorzystanej w procesie jednostopniowym, kolejno dla membrany UF-C-50, UF-C-5 wykorzystanej w systemie dwustopniowym, najgorsze zaś dla membrany UF-C-10; w przypadku membrany UF-C-5 dominującą formą foulingu była jego forma odwracalna, w pozostałych zaś przypadkach w większości blokowanie membran miało charakter nieodwracalny;
- najbardziej efektywny pod kątem usunięcia zanieczyszczeń okazał się jednostopniowy proces ultrafiltracji przeprowadzony na najbardziej zwartej membranie tj. UF-C-5;
- dwustopniowy proces oczyszczania gnojowicy z użyciem ceramicznych membran UF pozwolił na doczyszczanie permeatów otrzymanych podczas filtracji na membranach UF-C-50 i UF-C-10, jednak wartości wskaźników zanieczyszczeń uzyskane w końcowych produktach były porównywalne z wartościami uzyskanymi podczas bezpośredniej filtracji gnojowicy na membranie UF-C-5;

- jednostopniowy proces UF z użyciem najbardziej zwartej membrany był wystarczający, a rozszerzenie go o kolejną operację jednostkową stanowiłoby jedynie generowanie dodatkowych kosztów bez wyraźnego wpływu na jakość końcowego produktu oraz wydajność;
- w przypadku procesu RO najwyższą wydajność oraz najkrótszy czas trwania procesu uzyskano podczas doczyszczania filtratu otrzymanego w wyniku ultrafiltracji na membranie UF-10-C, zaś wartości najniższe dla membrany UF-50-C; zjawisko to wytłumaczono formowaniem się placka filtracyjnego na powierzchni membrany oraz właściwościami zanieczyszczeń zawartych w oczyszczanych strumieniach; niższy strumień permeatu otrzymany podczas filtracji permeatu po UF-5-C wiązał się z charakterem zanieczyszczeń, jakie były adsorbowane na powierzchni membrany;
- pomimo uzyskania wysokich stopni usunięcia wszystkich zanieczyszczeń zawartych w oczyszczanych strumieniach rzędu od 82% ( $\text{Cl}^-$ , RO-C-5) do 99% ( $\text{PO}_4^{3-}$ , RO-C-50) jakość permeatów otrzymanych w wyniku jednostopniowego oczyszczania RO nie była zadowalająca, w związku z czym zastosowano dodatkowy proces odwróconej osmozy;
- drugi stopień odwróconej osmozy pozwolił na otrzymanie produktu, który może zostać wykorzystany jako bezpieczna sanitarnie woda technologiczna do ponownego wykorzystania na fermie;

## STATYSTYCZNE OPRACOWANIE WYNIKÓW

Dodatkowym elementem niniejszej pracy było statystyczne opracowanie danych pomiarowych. Ocena histogramów przygotowanych dla wyników doświadczeń potwierdziła ich zgodność z rozkładem normalnym (Gaussa). W związku z tym do oszacowania precyzji oraz dokładności metody można wykorzystać następujące zależności:

Przyjmując, że próba losowa jest ciągiem zmiennych losowych  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , to średnia z próby (średnia arytmetyczna  $\bar{X}$ ) jest wyrażana jako funkcja tych zmiennych:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i$$

gdzie:  $n$  – liczba wykonanych pomiarów,  $\bar{X}$  – średnia arytmetyczna z wszystkich pomiarów,  $x_i$  – wartość rzeczywista  $i$ -tego pomiaru.

Miarą niepewności pojedynczego wyniku pomiaru, która służy oszacowaniu wielkości mierzonej, jest odchylenie standardowe – średni błąd kwadratowy  $S_x$ . Wartość błędu zależy nie tylko od liczby pomiarów, ale także od własności obiektu mierzonego i warunków, w jakich wykonany jest pomiar.

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{(n-1)}}$$

Odchylenie standardowe średniej (średni błąd kwadratowy średniej)  $S_{\bar{X}}$  jest to niepewność przypadkowa średniej arytmetycznej. Wielkość ta pozwala określić o ile i z jakim prawdopodobieństwem wyznaczona wartość średnia  $\bar{X}$  różni się od wartości rzeczywistej  $x_i$ .

$$S_{\bar{X}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n \cdot (n-1)}}$$

Wartość  $S_{\bar{X}}$  określa wielkość przedziału wokół wartości średniej:  $\bar{X} \pm S_{\bar{X}}$ , w którym można oczekiwać wartości rzeczywistej z prawdopodobieństwem  $\alpha_p$ .

$$P(\bar{X} - S_{\bar{X}} \leq x_i \leq \bar{X} + S_{\bar{X}}) = \alpha_p$$

gdzie  $\alpha_p$  oznacza poziom ufności, a  $(\bar{X} - S_{\bar{X}} \leq x_i \leq \bar{X} + S_{\bar{X}})$  to uzyskany dla zmiennej przedział ufności. Przedział ufności odzwierciedla zarówno wielkość badanej grupy jak i zmienność analizowanej cechy wewnątrz grupy. Jest więc wskaźnikiem precyzji wykonanych pomiarów.

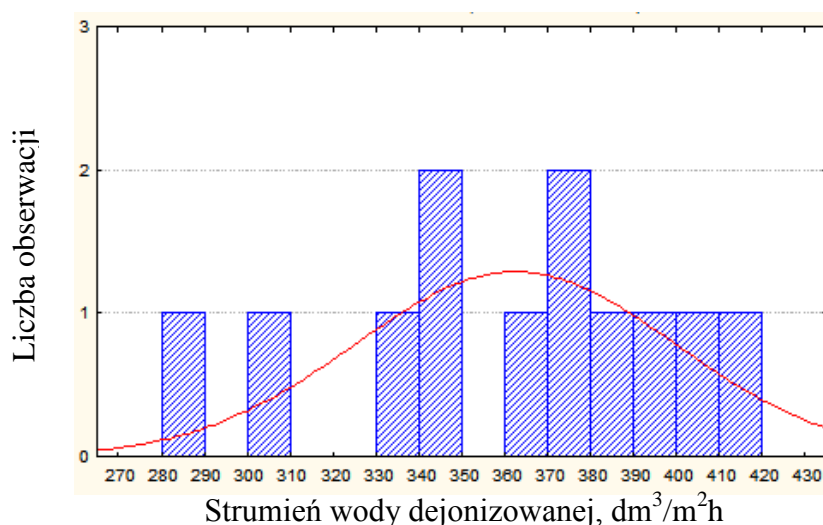
**Opracowanie statystyczne wyników pomiarowych uzyskanych podczas określania charakterystyki stosowanych membran polimerowych: MF-PES-0,1; UF-PVDF-50; UF-PS-15-25; UF-PES-10; UF-PES-5; NF-200; RO-HR; RO-XR; RO-SW oraz wyznaczania parametrów wybranych strumieni procesowych.**

W celu przeprowadzenia analizy statystycznej danych pomiarowych uzyskanych podczas wyznaczania charakterystyk poszczególnych membran wykonano dla każdej z nich po 12 doświadczeń. Wyniki przedstawiono w podpunktach a-e.

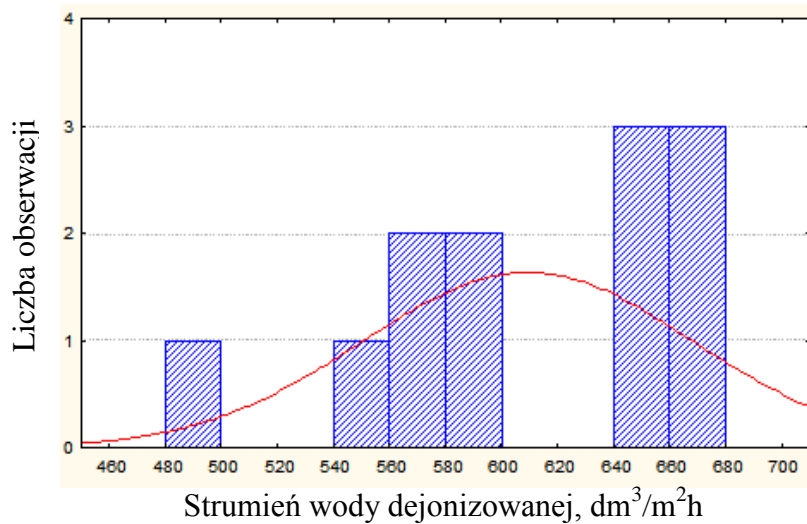
**a) Membrana MF-PES-0,1**

Tabela 24 Wartości poszczególnych wskaźników procesu uzyskane podczas wyznaczania charakterystyki membrany MF-PES-0,1

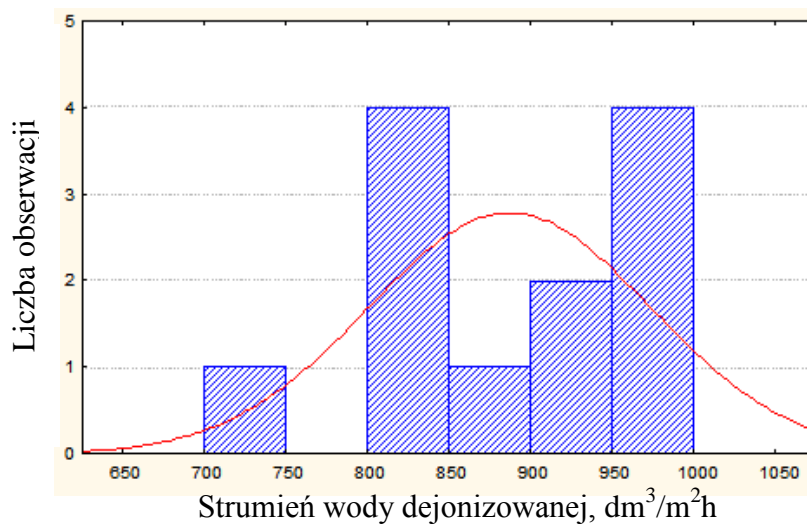
Lp./ ciśnienie, MPa	Strumień wody dejonizowanej, dm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h				
	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
1	290	487	715	996	1204
2	309	553	810	1098	1342
3	395	662	963	1351	1547
4	404	669	960	1319	1569
5	349	590	877	1171	1395
6	364	592	847	1101	1340
7	380	674	946	1268	1578
8	382	644	935	1227	1556
9	339	566	812	1079	1318
10	378	566	959	1307	1569
11	411	658	993	1369	1659
12	344	644	812	1045	1236



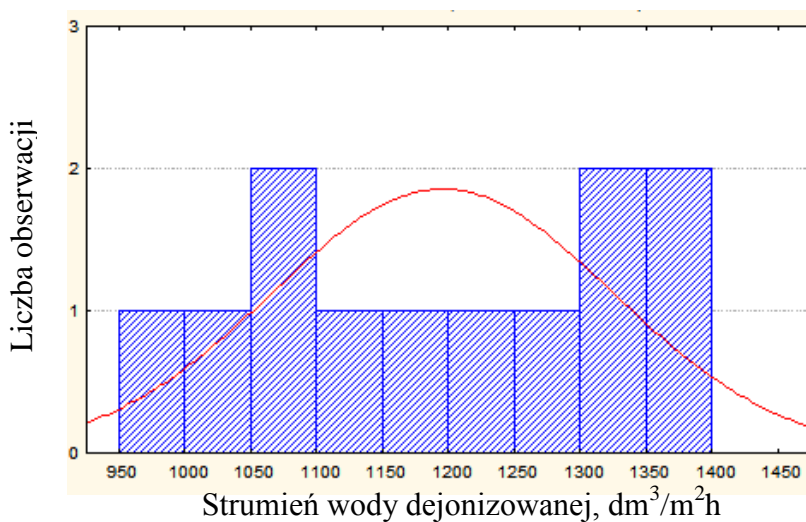
Rysunek 77 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla MF-PES-0,1 przy p=0,10 MPa



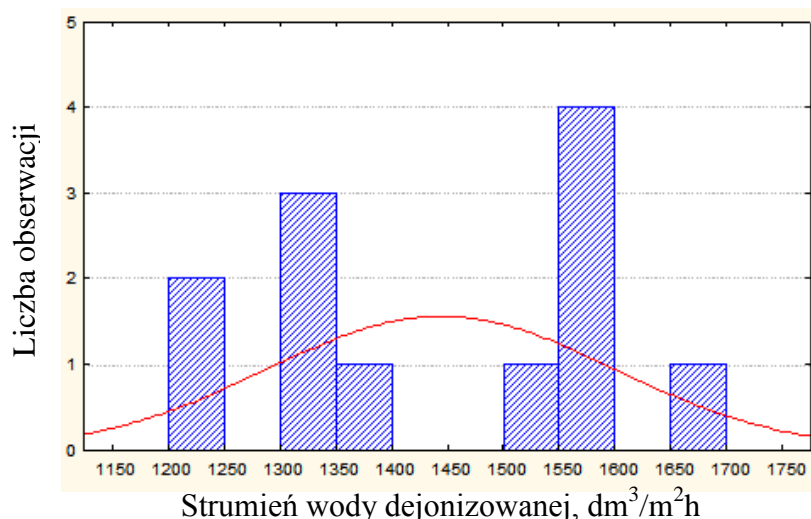
Rysunek 78 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla MF-PES-0,1 przy  $p=0,15$  MPa



Rysunek 79 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla MF-PES-0,1 przy  $p=0,20$  MPa



Rysunek 80 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla MF-PES-0,1 przy  $p=0,25$  MPa



Rysunek 81 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej uzyskanych dla MF-PES-0,1 przy  $p=0,30$  MPa

Tabela 25 Statystyki opisowe rozkładu wyników uzyskanych podczas wyznaczania charakterystyki membrany MF-PES-0,1

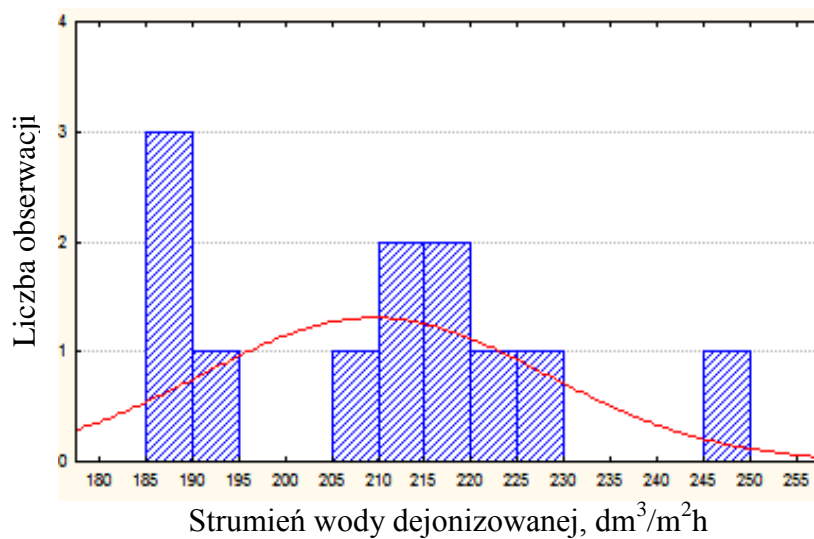
Statystyki opisowe rozkładu wyników	Strumień wody dejonizowanej, $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ Ciśnienie, MPa				
	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
Średnia z próby	362	609	886	1194	1443
Odchylenie standardowe	37	59	86	129	153
Odchylenie standardowe średniej	11	17	25	37	44
Przedział ufności	$362 \pm 11$	$609 \pm 17$	$886 \pm 25$	$1194 \pm 37$	$1443 \pm 44$

Przedstawione wyniki statystyki opisowej dla membrany MF-PES-0,1 pozwalają stwierdzić, że wyznaczone wskaźniki procesu są obarczone jedynie niewielkimi błędami przypadkowymi. Błąd wskaźnika z pojedynczego eksperymentu nie przekraczał 10%, natomiast przy 12 powtórzeniach można było uzyskać błąd średniej na poziomie 3%. Tak niskie wartości błędów i stosunkowo wąskie zakresy przedziałów ufności świadczą o precyzyjnym wykonaniu doświadczeń i dokładności stosowanej metody.

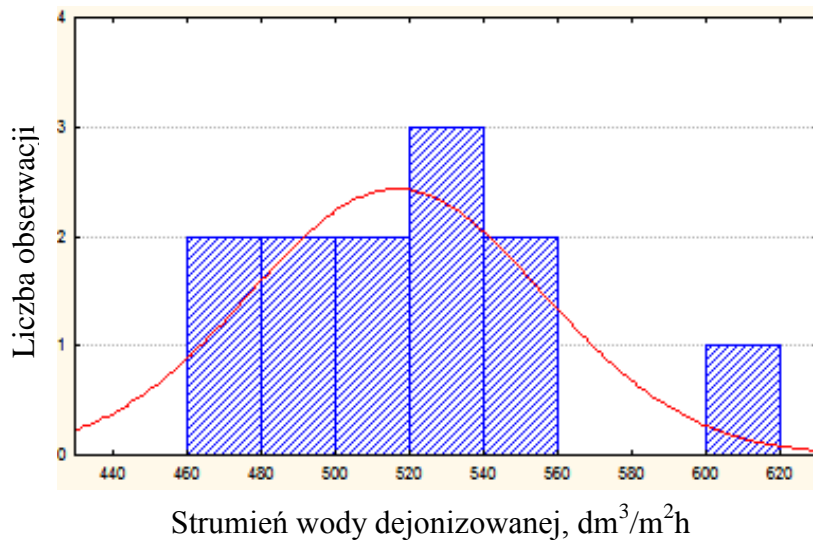
**b) Membrana UF-PVDF-50**

**Tabela 26** Wartości poszczególnych wskaźników procesu uzyskane podczas wyznaczania charakterystyki membrany UF-PVDF-50

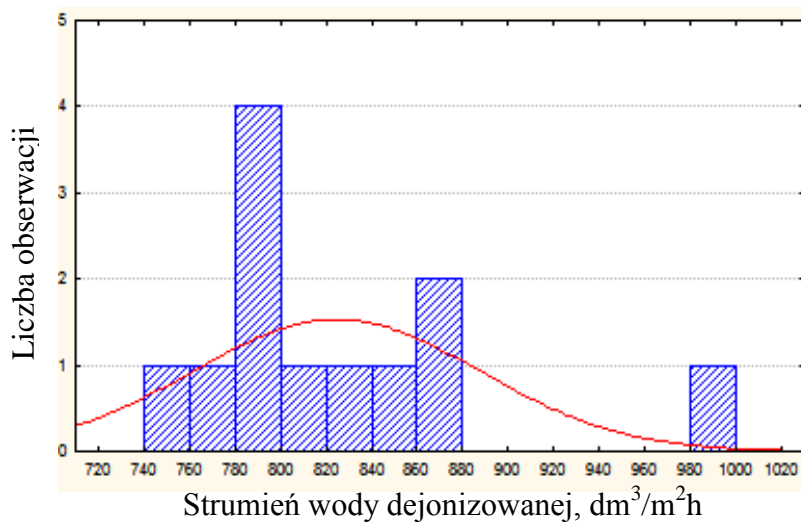
Lp./ ciśnienie, MPa	Strumień wody dejonizowanej, $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$				
	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
1	246	606	982	1333	1569
2	191	488	786	1051	1261
3	226	547	871	1186	1405
4	187	481	784	1065	1342
5	218	528	851	1170	1459
6	220	547	862	1177	1431
7	211	511	808	1109	1358
8	207	527	835	1145	1413
9	186	472	760	1031	1297
10	218	521	796	1094	1346
11	212	501	800	1033	1125
12	190	466	753	974	1174



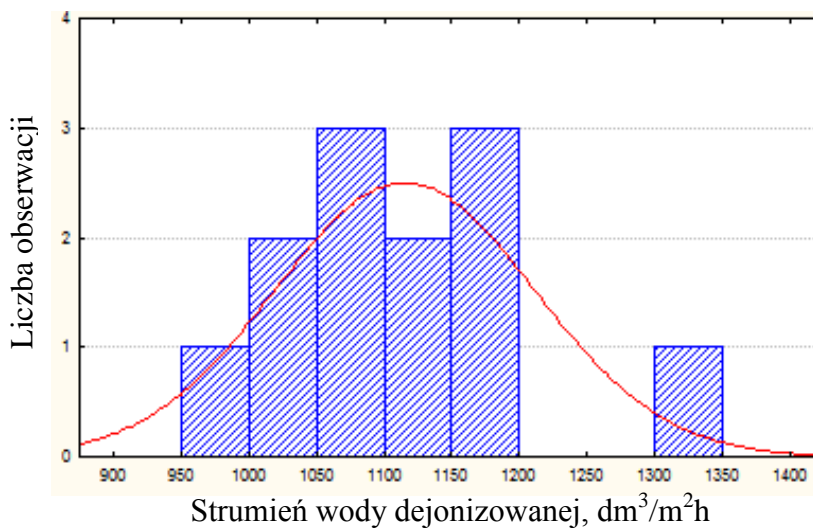
**Rysunek 82** Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PVDF-50 przy  $p=0,10$  MPa



Rysunek 83 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PVDF-50 przy  $p=0,15$  MPa

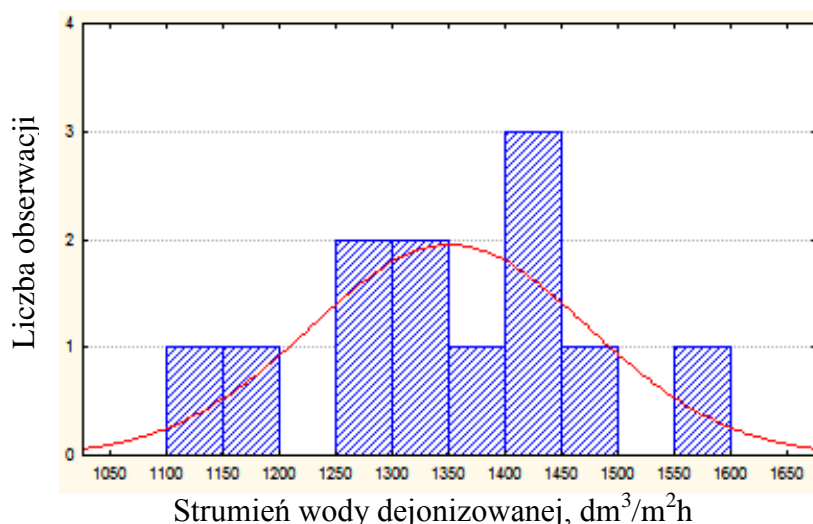


Rysunek 84 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PVDF-50 przy  $p=0,20$  MPa



Rysunek 85 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PVDF-50 przy  $p=0,25$  MPa





Rysunek 86 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PVDF-50 przy  $p=0,30$  MPa

Tabela 27 Statystyki opisowe rozkładu wyników uzyskanych podczas wyznaczania charakterystyki membrany UF-PVDF-50

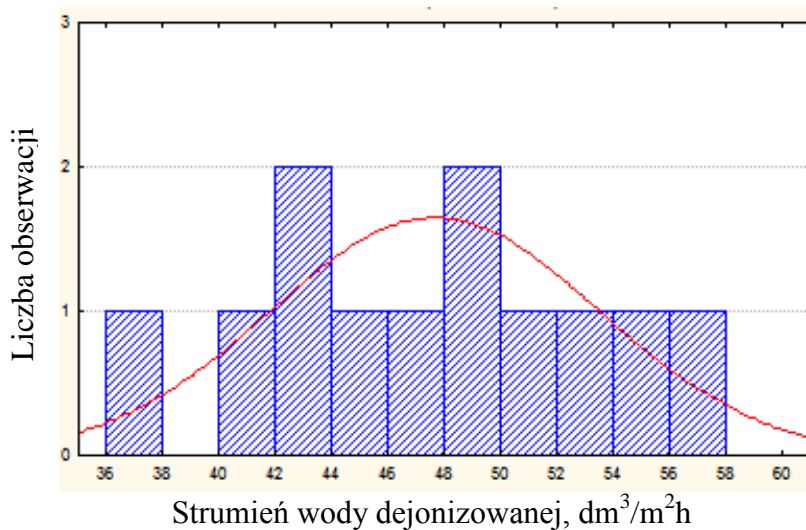
Statystyki opisowe rozkładu wyników	Strumień wody dejonizowanej, $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ Ciśnienie, MPa				
	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
Średnia z próby	209	516	824	1114	1348
Odchylenie standardowe	18	38	60	92	118
Odchylenie standardowe średniej	5	11	17	26	34
Przedział ufności	$209 \pm 5$	$516 \pm 11$	$824 \pm 17$	$1114 \pm 26$	$1348 \pm 34$

Przedstawione wyniki statystyki opisowej dla membrany UF-PVDF-50, podobnie jak w przypadku membrany mikrofiltracyjnej MF-PES-0,1 pozwalają stwierdzić, że wyznaczone wskaźniki procesu są obarczone niewielkimi błędami przypadkowymi. Błąd wskaźnika dla UF-PVDF-50 z pojedynczego eksperymentu nie przekraczał 9%, natomiast przy 12 powtórzeniach błąd średniej wynosił 2%, co potwierdza precyzyjne wykonanie doświadczeń i dokładność stosowanej metody.

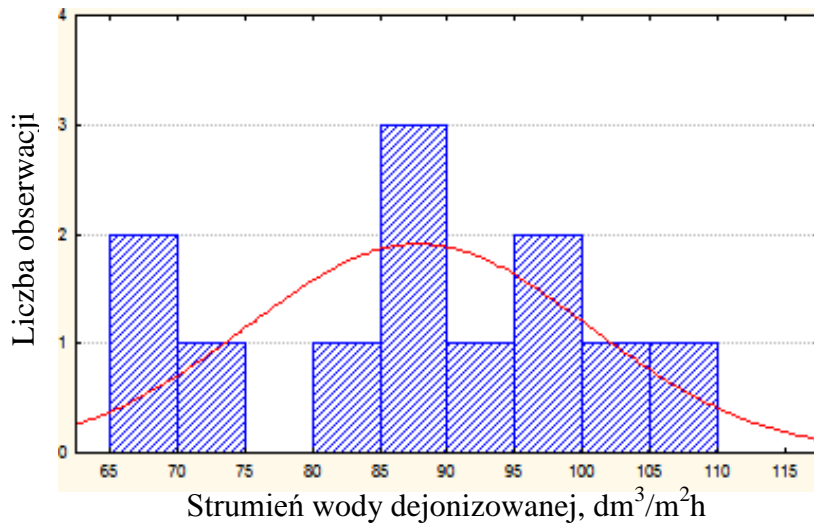
c) Membrana UF-PS-15-25

Tabela 28 Wartości poszczególnych wskaźników procesu uzyskane podczas wyznaczania charakterystyki membrany UF-PS-15-25

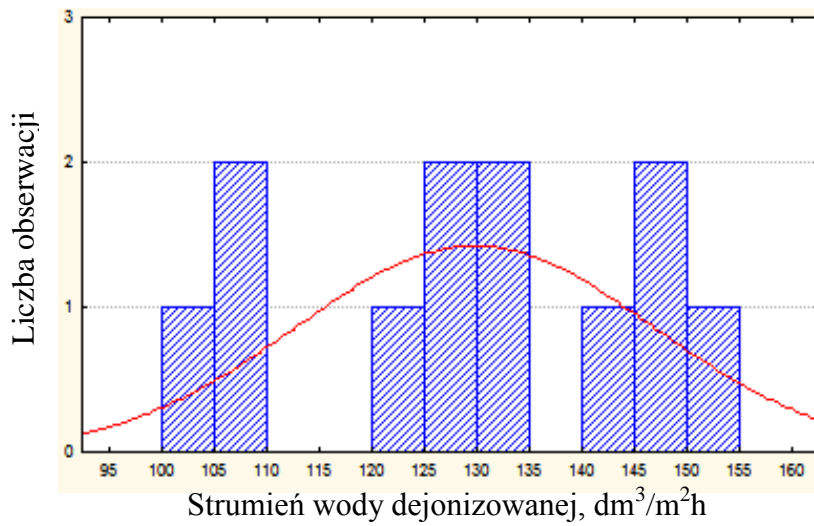
Lp./ ciśnienie, MPa	Strumień wody dejonizowanej, $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$				
	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
1	42	72	109	146	259
2	55	101	151	203	260
3	49	7	128	179	266
4	50	96	143	200	270
5	45	89	127	177	244
6	42	81	121	175	263
7	38	70	102	149	234
8	43	70	110	144	256
9	57	108	150	217	278
10	51	90	134	187	259
11	52	98	150	209	282
12	47	92	132	183	255



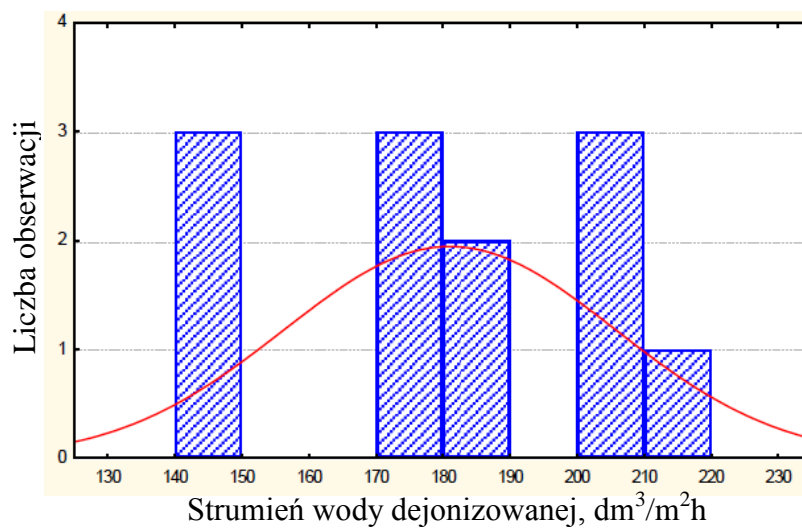
Rysunek 87 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PS-15-25 przy  $p=0,10$  MPa



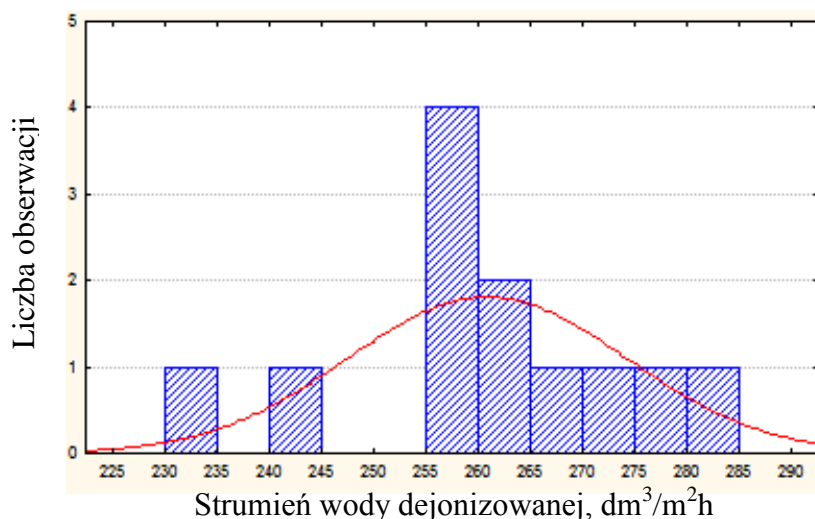
Rysunek 88 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PS-15-25 przy  $p=0,15$  MPa



Rysunek 89 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PS-15-25 przy  $p=0,20$  MPa



Rysunek 90 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PS-15-25 przy  $p=0,25$  MPa



Rysunek 91 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PS-15-25 przy  $p=0,30$  MPa

Tabela 29 Statystyki opisowe rozkładu wyników uzyskanych podczas wyznaczania charakterystyki membrany UF-PS-15-25

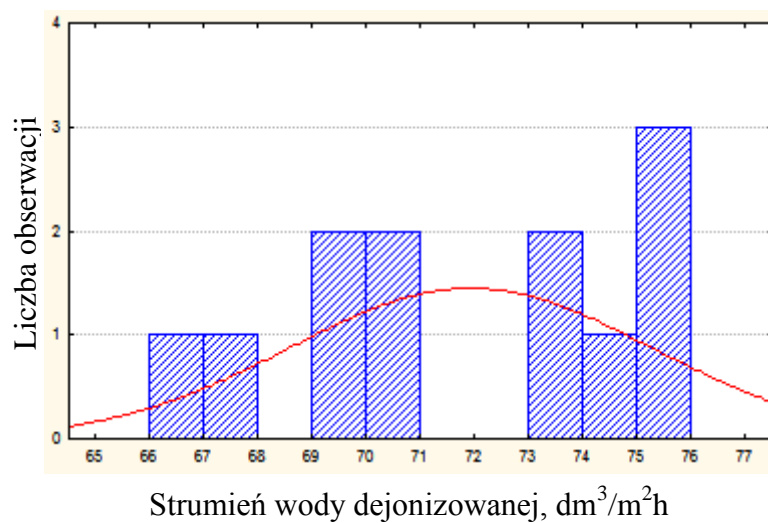
Statystyki opisowe rozkładu wyników	Strumień wody dejonizowanej, $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ Ciśnienie, MPa				
	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
Średnia z próby	48	88	130	181	261
Odchylenie standardowe	6	12	16	24	13
Odchylenie standardowe średniej	2	3	5	7	4
Przedział ufności	$48 \pm 2$	$88 \pm 3$	$130 \pm 5$	$181 \pm 7$	$261 \pm 4$

Wyniki statystyki opisowej dla membrany UF-PS-15-25 pokazują obarczenie wskaźników procesu niewielkimi błędami przypadkowymi. Błąd wskaźnika z pojedynczego eksperymentu wahał się w granicach od 4 do 12% natomiast przy 12 powtórzeniach błąd średniej wynosił 4%, co potwierdza precyzyjne wykonanie doświadczeń i dokładność stosowanej metody.

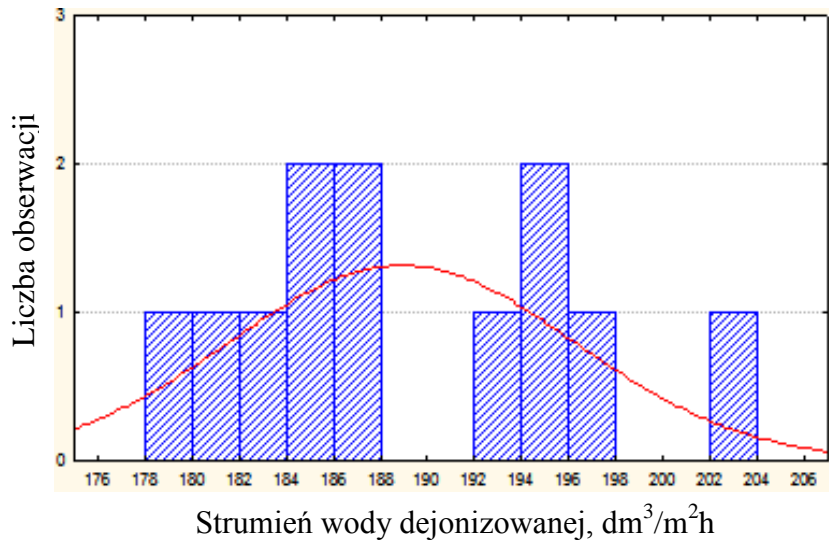
#### d) Membrana UF-PES-10

Tabela 30 Wartości poszczególnych wskaźników procesu uzyskane podczas wyznaczania charakterystyki membrany UF-PES-10

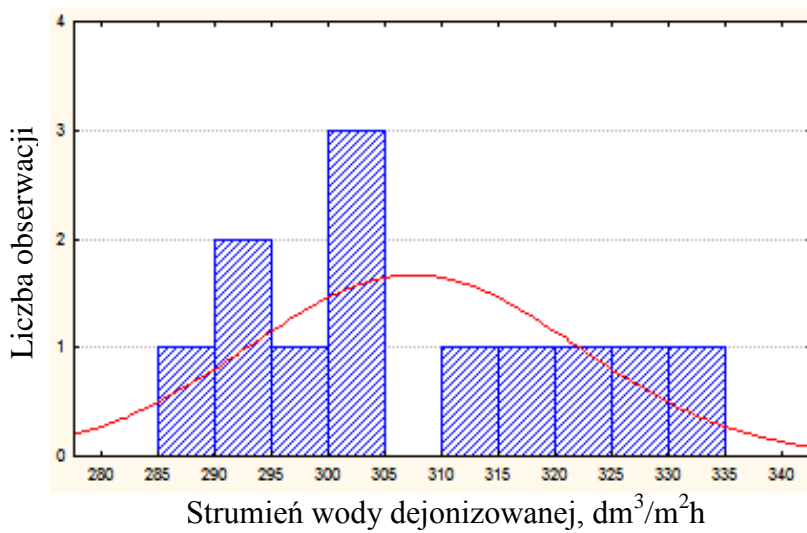
Lp./ ciśnienie, MPa	Strumień wody dejonizowanej, $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$				
	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
1	70	120	178	236	289
2	76	125	202	260	331
3	71	122	185	245	311
4	73	123	185	240	302
5	74	124	197	255	327
6	67	117	193	248	292
7	76	126	195	240	322
8	70	120	183	236	299
9	76	126	186	238	301
10	73	123	194	251	317
11	66	116	181	242	292
12	71	121	187	246	303



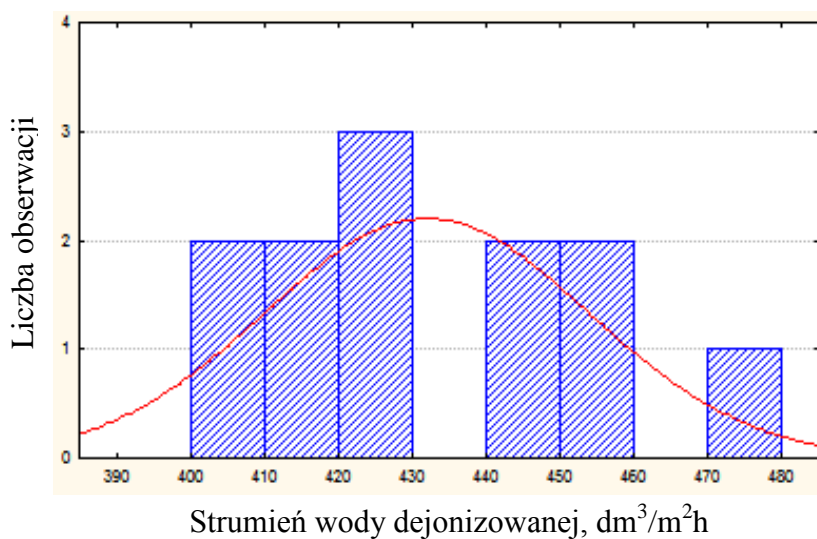
Rysunek 92 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PES-10 przy  $p=0,10$  MPa



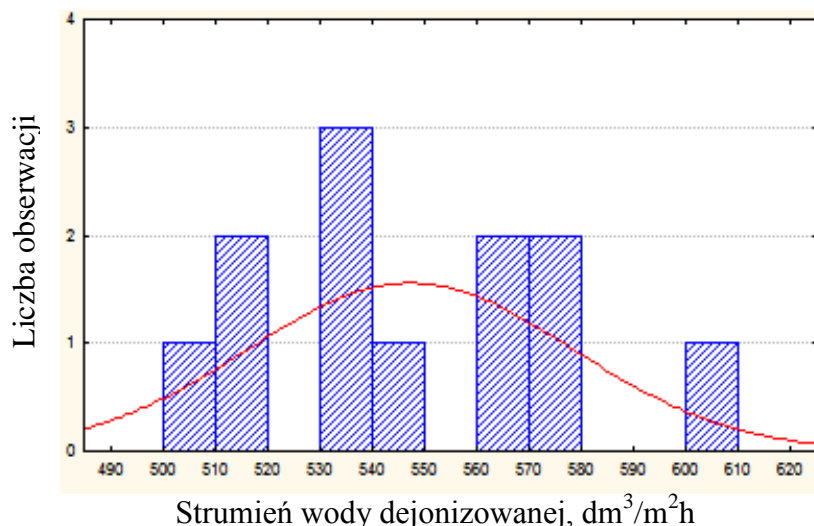
Rysunek 93 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PES-10 przy  $p=0,15$  MPa



Rysunek 94 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PES-10 przy  $p=0,20$  MPa



Rysunek 95 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PES-10 przy  $p=0,25$  MPa



Rysunek 96 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PES-10 przy  $p=0,30$  MPa

Tabela 31 Statystyki opisowe rozkładu wyników uzyskanych podczas wyznaczania charakterystyki membrany UF-PES-10

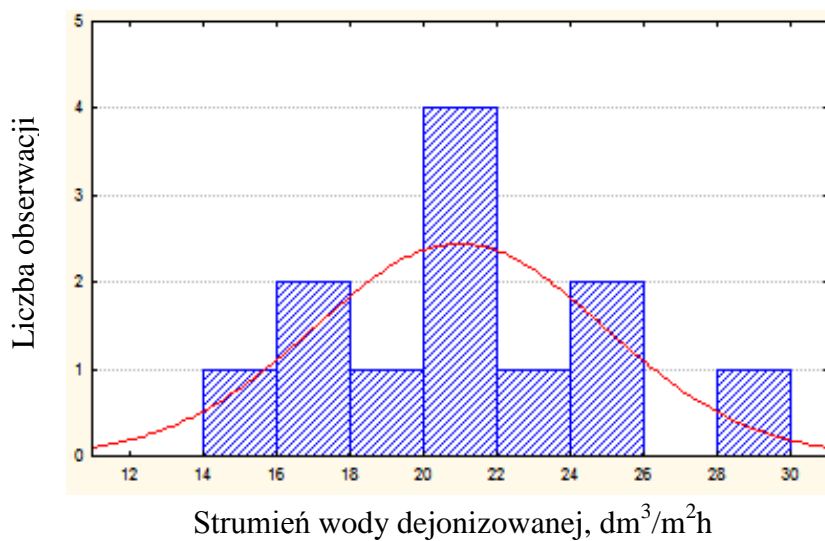
Statystyki opisowe rozkładu wyników	Strumień wody dejonizowanej, $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$				
	Ciśnienie, MPa				
	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
Średnia z próby	72	122	189	245	307
Odchylenie standardowe	3	3	7	7	14
Odchylenie standardowe średniej	1	1	2	2	4
Przedział ufności	72±1	122±1	189±2	245±2	307±4

Wyniki statystyki opisowej dla membrany UF-PES-10 pokazują obarczenie wskaźników procesu niewielkimi błędami przypadkowymi. Błąd wskaźnika z pojedynczego eksperymentu wynosił 4%, podobnie przy 12 powtórzeniach błąd średniej także wynosił 4%, co potwierdza precyzyjne wykonanie doświadczeń i dokładność stosowanej metody.

e) Membrana UF-PES-5

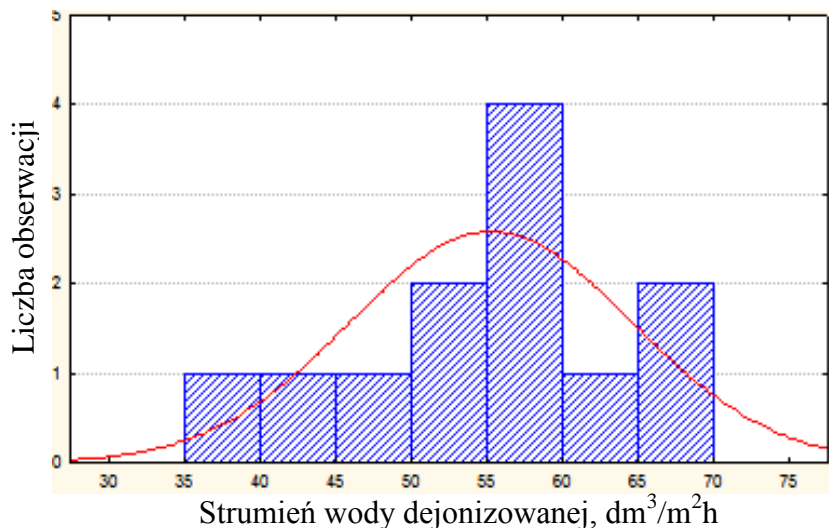
Tabela 32 Wartości poszczególnych wskaźników procesu uzyskane podczas wyznaczania charakterystyki membrany UF-PES-5

Lp./ ciśnienie, MPa	Strumień wody dejonizowanej, $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$				
	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
1	28	43	62	80	101
2	19	40	53	78	88
3	14	35	37	65	62
4	21	39	57	78	94
5	24	33	66	82	111
6	20	35	59	74	96
7	17	31	44	69	74
8	26	42	70	86	113
9	22	37	57	77	92
10	23	39	58	80	98
11	17	33	46	71	77
12	20	36	53	79	89

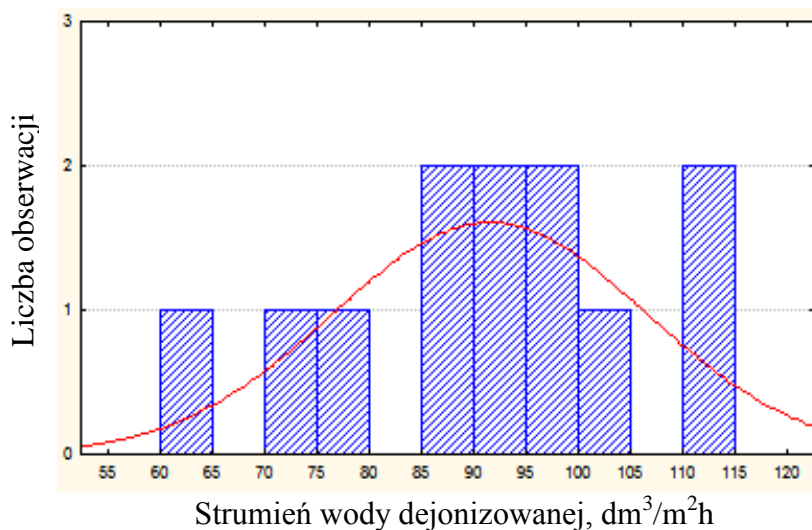


Rysunek 97 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PES-5 przy  $p=0,10$  MPa

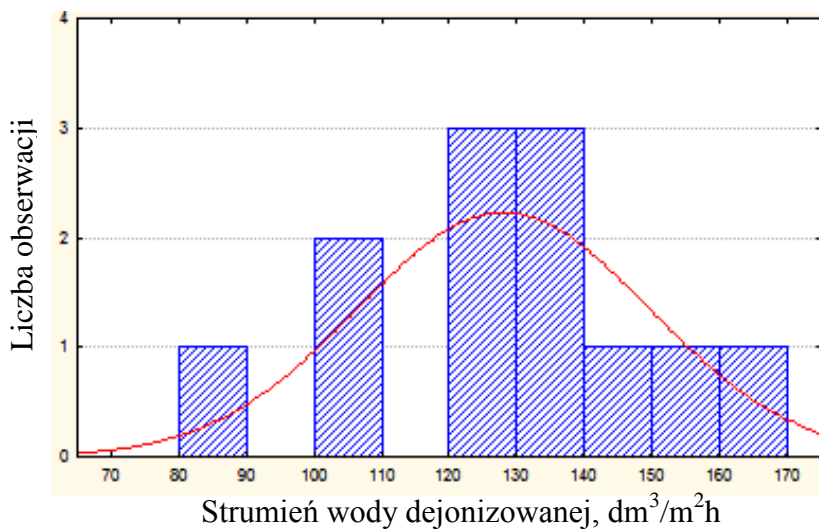




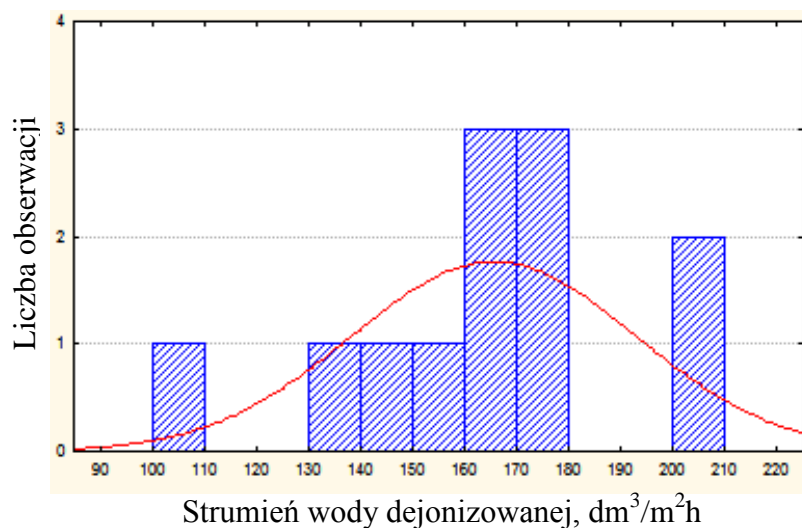
Rysunek 98 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PES-5 przy  $p=0,15$  MPa



Rysunek 99 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PES-5 przy  $p=0,20$  MPa



Rysunek 100 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PES-5 przy  $p=0,25$  MPa



Rysunek 101 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PES-5 przy  $p=0,30$  MPa

Tabela 33 Statystyki opisowe rozkładu wyników uzyskanych podczas wyznaczania charakterystyki membrany UF-PES-5

Statystyki opisowe rozkładu wyników	Strumień wody dejonizowanej, $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ Ciśnienie, MPa				
	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
Średnia z próby	21	37	55	77	91
Odchylenie standardowe	4	4	9	6	14
Odchylenie standardowe średniej	1	1	3	2	4
Przedział ufności	$21\pm 1$	$37\pm 1$	$55\pm 3$	$77\pm 2$	$91\pm 4$

## WNIOSKI

Trudności związane z zagospodarowaniem gnojowicy powstającej podczas wielkoprzemysłowej hodowli zwierząt wynikają zarówno z jej ogromnych ilości jak i właściwości szeregu substancji w niej zawartych. Ponadto, jest to medium charakteryzujące się wysokim stopniem uwodnienia przekraczającym 90%. Możliwość odzysku przynajmniej części wody zawartej w gnojowicy o jakości odpowiedniej do jej ponownego wykorzystania pozwoliłaby na ograniczenie poboru świeżej wody na potrzeby technologiczne fermy. Dodatkowo, uzyskane tym sposobem zmniejszenie objętości gnojowicy pozwoliłoby na jej łatwiejszy i tańszy transport na tereny oddalone od miejsca powstawania, gdzie mogłaby zostać wykorzystana jako nawóz lub substrat do produkcji biogazu.

Jedną z najbardziej obiecujących technologii dających możliwość odzysku wody z gnojowicy jest zastosowanie nisko- i wysokociśnieniowych procesów membranowych. Obecnie techniki te znajdują coraz szersze zastosowanie w technologiach zarówno uzdatniania i odnowy wody jak i oczyszczania ścieków. Ponadto, ich oddziaływanie na oczyszczane media ogranicza się do fizycznej separacji substancji w nich zawartych, co w przypadku gnojowicy jest niewątpliwie dodatkowym atutem.

W niniejszym pracy zastosowano procesy separacji fizycznej (zachodzące naturalnie w gnojowicy sedymentację/flotację, wirowanie i filtrację tkaninową) służące przygotowaniu nadawy do dalszego oczyszczania oraz filtrację membranową do odzysku wody z gnojowicy trzody chlewnej. Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej z wykorzystaniem różnego typu membran polimerowych oraz w skali pilotowej z użyciem membran ceramicznych. W celu uzyskania produktu najlepszej jakości przy zachowaniu zadowalającej wydajności procesu zbadano szereg różnych konfiguracji procesów membranowych. Ponadto, określono wpływ zjawisk niekorzystnych tj. foulingu i polaryzacji stężeniowej na efektywność procesów filtracji membranowej.

Badania przeprowadzone w ramach pracy potwierdzają wysuniętą tezę, iż przy zastosowaniu odpowiedniej konfiguracji procesów membranowych możliwy jest odzysk wody z gnojowicy. Otrzymany w końcowym etapie produkt może zostać zastosowany na fermie jako bezpieczna sanitarnie woda technologiczna do mycia pomieszczeń hodowlanych, zwierząt oraz do podlewania zieleni.

Ponadto, na podstawie uzyskanych wyników możliwe było sformułowanie następujących wniosków:

- naturalne procesy separacji wpływają przede wszystkim na zawartość suchej masy w gnojowicy, a ponadto powodują obniżenie zawartości zanieczyszczeń organicznych oraz fosforanów;
- filtracja tkaninowa cechuje się dużą efektywnością usuwania zanieczyszczeń organicznych oraz suchej masy, jednak wydajność procesu jest wysoce niezadowolająca, na tkaninach formuje się znaczących rozmiarów placki filtracyjny i ulegają one szybkiemu zatykaniu się;
- w przypadku wirowania stwierdzono, że zarówno prędkość jak i czas trwania procesu nie zmieniają rzędu wielkości zmniejszenia zawartości suchej masy w cieczy nadosadowej; uznano, że powinien być on prowadzony przez 30 minut przy prędkości 4000 obr./min;
- największą wydajnością podczas wyznaczania charakterystyk membran MF i UF wykorzystywanych w badaniach w skali pilotowej wykazała się membrana MF-PES-0,1, najmniejszą zaś UF-PES-5; membrana UF-PS-15-25, cechowała się pośrednią wydajnością pomiędzy membranami UF-PES-10 a UF-PES-5 pomimo największego spośród wymienionych membran *cut off*; zjawisko to mogło być spowodowane zarówno większą hydrofobowością PS w odniesieniu do PES jak i porowatością membrany;
- w przypadku membran MF-PES 0,1, UF-PVDF-50 i UF-PES-10 zarówno polimer membranotwórczy, graniczna masa molowa jak i ciśnienie nie miały znaczącego wpływu na średnią wydajność procesu; różnice zaobserwowano dopiero w przypadku membran UF-PS-15-25 i UF-PES 5 kDa, przy czym w przypadku pierwszej zjawisko to wynikało z właściwości PS, w drugim zaś większy wpływ miało *cut off* membrany;
- procesy MF i UF prowadzone na membranach polimerowych wpływały przede wszystkim na usunięcie fosforanów, zanieczyszczeń organicznych oraz suchej masy z oczyszczanego medium; najniższe wartości stopni usunięcia uzyskano dla membrany MF-PES-0,1, najwyższe zaś dla membrany UF-PES-5;
- biorąc pod uwagę wydajność, podatność membran na blokowanie, a także jakość filtratu najlepszym procesem okazała się ultrafiltracja prowadzona na membranie UF-PES-10 przy ciśnieniu 0,15 MPa;
- proces NF prowadzony przy ciśnieniu 1,0 MPa charakteryzował się wydajnością porównywalną z procesem z użyciem membrany RO-SW (przy  $p=3,0$  MPa);

w przypadku ciśnienia 3,0 MPa największą wydajność uzyskano dla procesu nanofiltracji, a w przypadku membran RO dla membrany RO-HR;

- filtry otrzymane w wyniku pierwszego stopnia oczyszczania na membranach NF i RO cechowały się niską jakością i wymagały dodatkowego oczyszczenia;
- najlepszą opcją dwustopniowego oczyszczania wysokociśnieniowego była konfiguracja z użyciem membran RO-HR i RO-XR.
- na wydajność procesów NF i RO miało wpływ przede wszystkim zjawisko polaryzacji stężeniowej, a nie foulingu membran, o czym świadczą wartości względnych przepuszczalności membran większe od jedności uzyskane w odniesieniu do strumienia wody dejonizowanej mierzonego po procesie;
- zanieczyszczenia zawarte w gnojowicy powodowały zmianę właściwości stosowanych membran NF i RO, a dokładniej wzrost ich hydrofilowości; prawdopodobnie podczas filtracji oczyszczanego medium substancje w nim zawarte zostały zaadsorbowane na powierzchni membran i zmodyfikowały jej powierzchnię
- podczas filtracji na membranach ceramicznych najbardziej efektywny pod kątem usunięcia zanieczyszczeń okazał się jednostopniowy proces ultrafiltracji przeprowadzony na membranie UF-C-5
- najlepsze efekty chemicznego czyszczenia membran uzyskano dla membrany UF-C-5 wykorzystanej w procesie jednostopniowym, kolejno dla membrany UF-C-50, UF-C-5 wykorzystanej w systemie dwustopniowym, najgorsze zaś dla membrany UF-C-10; w przypadku membrany UF-C-5 dominującą formą foulingu była jego forma odwracalna, w pozostałych zaś przypadkach w większości blokowanie membran miało charakter nieodwracalny.
- proces oczyszczania permeatów otrzymanych podczas filtracji na UF-C-50 i UF-C-10 na membranach UF-C-5 pozwolił na ich doczyszczenie, jednak wartości wskaźników zanieczyszczeń uzyskane w końcowych produktach były porównywalne z wartościami uzyskanymi podczas bezpośredniej filtracji gnojowicy na membranie UF-C-5;
- najwyższą wydajność oraz najkrótszy czas trwania procesu uzyskano podczas doczyszczenia na drodze RO filtratu otrzymanego w wyniku ultrafiltracji na membranie UF-10-C, zaś wartości najniższe dla membrany UF-50-C, co wytłumaczono formowaniem się placka filtracyjnego na powierzchni membrany oraz właściwościami zanieczyszczeń zawartych w oczyszczanych strumieniach.

- dwustopniowe doczyszczanie z użyciem RO permeatów po MF i UF pozwoliło na otrzymanie produktu, który może zostać wykorzystany jako bezpieczna sanitarnie woda technologiczna do ponownego wykorzystania na fermie
- wyniki statystyki opisowej dla polimerowych membran MF i UF pokazują obarczenie wskaźników procesu niewielkimi błędami przypadkowymi, co potwierdza precyzyjne wykonanie doświadczeń i dokładność stosowanej metody.

## SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1 Lokalizacja wielkoprzemysłowych ferm trzody chlewnej w Polsce [44].....	9
Rysunek 2 Lokalizacja wielkoprzemysłowych ferm drobiu w Polsce [44].....	10
Rysunek 3 Typy gnojowicy w zależności od kryterium klasyfikacji.....	11
Rysunek 4 Lokalizacja biogazowni rolniczych w Polsce (znaczniki zielone – biogazownie istniejące; znaczniki żółte – biogazownie w budowie) [14] .....	24
Rysunek 5 Struktury membran: a – membrana porowata; b – membrana nieporowata; c – membrana ciekła [15].....	28
Rysunek 6 Morfologie membran: a – membrana symetryczna; b – membrana integralnie asymetryczna; c – membrana kompozytowa [7].....	29
Rysunek 7 Schemat konstrukcji modułu płytowo-ramowego [15].....	32
Rysunek 8 Schemat budowy modułu spiralnego [15].....	33
Rysunek 9 Schemat konstrukcji modułu rurowego [15].....	33
Rysunek 10 Schemat rozwiązań konstrukcyjnych dla modułu kapilarnego: (a) roztwór zasilający do wnętrza kapilar, (b) roztwór zasilający na zewnątrz kapilar [15].....	34
Rysunek 11 Schemat konfiguracji modułów z włóknami kanalikowymi: (a) roztwór zasilający podawany do wnętrza włókien; (b) roztwór zasilający podawany do wnętrza włókien [15]	34
Rysunek 12 Graficzne zobrazowanie zjawiska polaryzacji stężeniowej [15].....	35
Rysunek 13 Schemat działania systemu VSEP [60] .....	44
Rysunek 14 Ferma hodowlana trzody chlewnej – studzienka retencyjna, (laguna), hale hodowlane .....	49
Rysunek 15 Schemat laboratoryjnej instalacji do prowadzenia filtracji membranowej KMS Cell CF1 firmy KOCH Membrane Systems .....	54
Rysunek 16 Fotografia instalacji laboratoryjnej do prowadzenia filtracji membranowej KMS Cell CF1 firmy KOCH Membrane Systems .....	54
Rysunek 17 Schemat instalacji pilotowej do prowadzenia niskociśnieniowych procesów membranowych firmy PALL Poland .....	55
Rysunek 18 Fotografia instalacji pilotowej do prowadzenia niskociśnieniowych procesów membranowych firmy PALL Poland .....	55
Rysunek 19 Ultrafiltracyjne membrany ceramiczne – przekrój poprzeczny oraz fotografia...	57
Rysunek 20 Fotografia przedstawiająca surową gnojowicę oraz ciecz nadosadową.....	58
Rysunek 21 Stopień usunięcia OWO uzyskany podczas separacji zanieczyszczeń na tkaninach filtracyjnych .....	59

Rysunek 22 Stopień usunięcia suchej masy uzyskany podczas separacji zanieczyszczeń na tkaninach filtracyjnych .....	60
Rysunek 23 Stan wybranych tkanin filtracyjnych przed i po procesie filtracji gnojowicy wraz z otrzymanymi filtratami .....	60
Rysunek 24 Wpływ prędkości obrotowej na stopień usunięcia OWO dla poszczególnych czasów trwania procesu.....	61
Rysunek 25 Wpływ czasu wirowania na stopień usunięcia OWO dla poszczególnych prędkości obrotowych .....	62
Rysunek 26 Wpływ prędkości obrotowej na stopień usunięcia suchej masy dla poszczególnych czasów trwania procesu .....	62
Rysunek 27 Wpływ czasu wirowania na stopień usunięcia suchej masy dla poszczególnych prędkości wirowania .....	63
Rysunek 28 Charakterystyka polimerowych membran MF i UF– zależność wielkości objętościowego strumienia wody dejonizowanej od ciśnienia .....	65
Rysunek 29 Przebieg procesu filtracji na membranie MF-PES-0,1 przy różnych ciśnieniach transmembranowych .....	66
Rysunek 30 Przebieg procesu filtracji na membranie UF-PVDF-50 przy różnych ciśnieniach transmembranowych .....	67
Rysunek 31 Przebieg procesu filtracji na membranie UF-PS-15-25 przy różnych ciśnieniach transmembranowych .....	68
Rysunek 32 Przebieg procesu filtracji na membranie UF-PES-10 przy różnych ciśnieniach transmembranowych .....	68
Rysunek 33 Przebieg procesu filtracji na membranie UF-PES-5 przy różnych ciśnieniach transmembranowych .....	69
Rysunek 34 Wielkości objętościowego strumienia permeatu w zależności od ciśnienia transmembranowego uzyskane podczas filtracji gnojowicy na polimerowych membranach niskociśnieniowych .....	70
Rysunek 35 Wielkości względnej przepuszczalności membrany oznaczone dla strumienia permeatu w zależności od ciśnienia transmembranowego uzyskane podczas filtracji gnojowicy na polimerowych membranach niskociśnieniowych.....	71
Rysunek 36 Wielkości względnej przepuszczalności membrany oznaczone dla strumienia wody dejonizowanej w zależności od ciśnienia transmembranowego uzyskane po filtracji gnojowicy na polimerowych membranach niskociśnieniowych.....	72



Rysunek 37 Stopnie usunięcia wskaźników zanieczyszczeń w filtratach uzyskanych na drodze MF i UF (w odniesieniu do stężenia zanieczyszczeń w cieczy nadosadowej z wirowania)...	74
Rysunek 38 Charakterystyka membran NF i RO – zależność wielkości objętościowego strumienia wody dejonizowanej od ciśnienia.....	75
Rysunek 39 Przebieg procesu filtracji na membranie NF-200 przy różnych ciśnieniach transmembranowych .....	76
Rysunek 40 Przebieg procesu filtracji na membranie RO-HR przy różnych ciśnieniach transmembranowych .....	77
Rysunek 41 Przebieg procesu filtracji na membranie RO-XR przy ciśnieniu transmembranowym 3,0 MPa .....	78
Rysunek 42 Przebieg procesu filtracji na membranie RO-SW przy ciśnieniu transmembranowym 3,0 MPa .....	78
Rysunek 43 Porównanie średnich wydajności procesów NF i RO .....	79
Rysunek 44 Porównanie wartości względnych przepuszczalności membran uzyskanych podczas filtracji wysokociśnieniowej na membranach polimerowych .....	79
Rysunek 45 Stopnie usunięcia wskaźników zanieczyszczeń uzyskane w procesach wysokociśnieniowego doczyszczania filtratów po procesach niskociśnieniowych (w odniesieniu do jakości permeatu po UF-PES-10).....	81
Rysunek 46 Charakterystyka membran RO-XR stosowanych w drugim stopniu oczyszczania wysokociśnieniowego (RO-XR-2) i ich porównanie z membranami RO-XR stosowanymi w pierwszym stopniu (RO-XR-1). .....	82
Rysunek 47 Przebieg procesu oczyszczania filtratu po NF-200 na membranie RO-XR przy różnych ciśnieniach transmembranowych.....	83
Rysunek 48 Przebieg procesu oczyszczania filtratu po RO-HR na membranie RO-XR przy różnych ciśnieniach transmembranowych.....	83
Rysunek 49 Przebieg procesu oczyszczania filtratu po RO-XR-1 na membranie RO-XR-2 przy różnych ciśnieniach transmembranowych .....	84
Rysunek 50 Przebieg procesu oczyszczania filtratu po RO-SW na membranie RO-XR przy różnych ciśnieniach transmembranowych.....	85
Rysunek 51 Porównanie wielkości średnich strumieni permeatów uzyskanych podczas drugiego stopnia wysokociśnieniowego oczyszczania gnojowicy na membranie RO-XR .....	86
Rysunek 52 Porównanie wielkości średnich względnych przepuszczalności membrany uzyskanych podczas drugiego stopnia wysokociśnieniowego oczyszczania gnojowicy na membranie RO-XR .....	86

Rysunek 53 Stopnie usunięcia zanieczyszczeń uzyskane w drugim stopniu oczyszczania wysokociśnieniowego na membranie RO-XR (w odniesieniu do parametrów odpowiedniej nadawy uzyskanej w wyniku pierwszego stopnia oczyszczania – tabela 18).....	88
Rysunek 54 Wielkości względnej przepuszczalności membran w odniesieniu do strumieni permeatu oraz wody dejonizowanej uzyskanego po procesie otrzymanych podczas pierwszego stopnia oczyszczania wysokociśnieniowego.....	89
Rysunek 55 Wielkości względnej przepuszczalności membran w odniesieniu do strumieni permeatu oraz wody dejonizowanej uzyskanego po procesie otrzymanych podczas drugiego stopnia oczyszczania wysokociśnieniowego.....	89
Rysunek 56 Względna przepuszczalność membrany UF-C-50 oraz czas trwania procesu uzyskane dla różnych wartości ciśnienia transmembranowego .....	95
Rysunek 57 Średnie wartości względnej przepuszczalności membrany UF-C-50 uzyskane dla różnych wartości ciśnienia transmembranowego.....	95
Rysunek 58 Względna przepuszczalność membrany UF-C-10-CN oraz czas trwania procesu uzyskane dla różnych wartości ciśnienia transmembranowego .....	97
Rysunek 59 Średnie wartości względnej przepuszczalności membrany UF-C-10-CN uzyskane dla różnych wartości ciśnienia transmembranowego.....	97
Rysunek 60 Względna przepuszczalność membrany, czas trwania procesu oraz średnie $\alpha$ uzyskane dla membrany UF-C-5.....	98
Rysunek 61 Względna przepuszczalność membrany UF-C-5 oraz czas trwania procesu uzyskane dla różnych wartości ciśnienia transmembranowego podczas filtracji permeatu po UF-C-50 .....	99
Rysunek 62 Średnie wartości względnej przepuszczalności membrany UF-C-5 uzyskane podczas filtracji permeatu z UF-C-50 dla różnych wartości ciśnienia transmembranowego	100
Rysunek 63 Względna przepuszczalność membrany, czas trwania procesu oraz średnie $\alpha$ uzyskane dla membrany UF-C-5 podczas doczyszczania permeatu po UF-C- 10 .....	101
Rysunek 64 Wydajność membran przed i po procesie filtracji cieczy nadosadowej oraz po płukaniu chemicznym .....	102
Rysunek 65 Wydajność membran przed i po procesie filtracji permeatów UF-C-50 i UF-C-10 oraz po płukaniu chemicznym.....	102
Rysunek 66 Stopnie usunięcia zanieczyszczeń w filtratach uzyskane podczas jednostopniowej ultrafiltracji gnojowicy na membranach ceramicznych (w odniesieniu do stężenia zanieczyszczeń w cieczy nadosadowej).....	103

Rysunek 67 Stopnie usunięcia zanieczyszczeń w filtratach uzyskane podczas dwustopniowej ultrafiltracji gnojowicy na membranach ceramicznych .....	105
Rysunek 68 Zależność wielkości strumienia wody dejonizowanej od ciśnienia wyznaczona dla membran RO wykorzystanych do doczyszczania permeatów po jednostopniowej ultrafiltracji na membranach ceramicznych .....	106
Rysunek 69 Zmiana wydajności podczas procesu doczyszczania permeatów po ultrafiltracji na membranach ceramicznych z użyciem membran RO .....	106
Rysunek 70 Średnie wielkości strumieni permeatów otrzymane podczas doczyszczania filtratów po jednostopniowej ultrafiltracji na membranach ceramicznych z wykorzystaniem membran RO .....	107
Rysunek 71 Zmiana wydajności membran RO po procesie doczyszczania filtratów po jednostopniowej ultrafiltracji gnojowicy na membranach ceramicznych .....	108
Rysunek 72 Stopnie usunięcia zanieczyszczeń podczas poszczególnych procesów odwróconej osmozy pierwszego stopnia.....	109
Rysunek 73 Zmiana wydajności podczas drugiego stopnia doczyszczania permeatów po jednostopniowej ultrafiltracji na membranach ceramicznych z użyciem membran RO.....	110
Rysunek 74 Wielkości średnich strumieni permeatu uzyskane podczas drugiego stopnia oczyszczania permeatów po jednostopniowej ultrafiltracji gnojowicy na membranach ceramicznych z użyciem membran RO .....	110
Rysunek 75 Zmiana wydajności membran RO drugiego stopnia zastosowanych w procesie doczyszczania filtratów po jednostopniowej ultrafiltracji gnojowicy na membranach ceramicznych.....	111
Rysunek 76 Stopnie usunięcia zanieczyszczeń podczas poszczególnych procesów odwróconej osmozy drugiego stopnia.....	112
Rysunek 77 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla MF-PES-0,1 przy $p=0,10$ MPa .....	116
Rysunek 78 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla MF-PES-0,1 przy $p=0,15$ MPa .....	117
Rysunek 79 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla MF-PES-0,1 przy $p=0,20$ MPa .....	117
Rysunek 80 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla MF-PES-0,1 przy $p=0,25$ MPa .....	117
Rysunek 81 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej uzyskanych dla MF-PES-0,1 przy $p=0,30$ MPa.....	118

Rysunek 82 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PVDF-50 przy $p=0,10$ MPa .....	119
Rysunek 83 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PVDF-50 przy $p=0,15$ MPa .....	120
Rysunek 84 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PVDF-50 przy $p=0,20$ MPa .....	120
Rysunek 85 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PVDF-50 przy $p=0,25$ MPa .....	120
Rysunek 86 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PVDF-50 przy $p=0,30$ MPa .....	121
Rysunek 87 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PS-15-25 przy $p=0,10$ MPa .....	122
Rysunek 88 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PS-15-25 przy $p=0,15$ MPa .....	123
Rysunek 89 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PS-15-25 przy $p=0,20$ MPa .....	123
Rysunek 90 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PS-15-25 przy $p=0,25$ MPa .....	123
Rysunek 91 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PS-15-25 przy $p=0,30$ MPa .....	124
Rysunek 92 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PES-10 przy $p=0,10$ MPa .....	125
Rysunek 93 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PES-10 przy $p=0,15$ MPa .....	126
Rysunek 94 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PES-10 przy $p=0,20$ MPa .....	126
Rysunek 95 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PES-10 przy $p=0,25$ MPa .....	126
Rysunek 96 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PES-10 przy $p=0,30$ MPa .....	127
Rysunek 97 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PES-5 przy $p=0,10$ MPa .....	128
Rysunek 98 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PES-5 przy $p=0,15$ MPa .....	129

Rysunek 99 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PES-5 przy $p=0,20$ MPa.....	129
Rysunek 100 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PES-5 przy $p=0,25$ MPa.....	129
Rysunek 101 Histogram rozkładu uzyskany dla wielkości strumienia wody dejonizowanej zmierzonych dla UF-PES-5 przy $p=0,30$ MPa.....	130

## SPIS TABEL

Tabela 1 Właściwości fizyczno-chemiczne gnojowic bydlęcej oraz świńskiej [55] .....	12
Tabela 2 Zawartość makro i mikroelementów w gnojowicy w zależności od gatunku zwierząt i etapu hodowli [52] .....	17
Tabela 3 Wartość równoważnika nawozowego w zależności od terminu stosowania nawozu [58] .....	22
Tabela 4 Wartości równoważników nawozowych NPK z nawozów naturalnych [58] .....	22
Tabela 5 Uzysk biogazu z poszczególnych typów odchodów zwierzęcych oraz procentową zawartość metanu [14] .....	24
Tabela 6 Klasyfikacja procesów membranowych według rodzaju siły napędowej [15] .....	30
Tabela 7 Charakterystyka ciśnieniowych procesów membranowych [15,111] .....	31
Tabela 8 Wyniki badań zastosowania niskociśnieniowych procesów membranowych do oczyszczania różnego typu gnojowic zwierzęcych .....	40
Tabela 9 Wyniki badań zastosowania procesu odwróconej osmozy do oczyszczania różnego typu gnojowic .....	41
Tabela 10 Szczegółowy plan badań niskociśnieniowego oczyszczania gnojowicy przeprowadzonego w skali laboratoryjnej .....	51
Tabela 11 Szczegółowy plan badań wysokociśnieniowego doczyszczania gnojowicy prowadzonego w skali laboratoryjnej .....	51
Tabela 12 Szczegółowy plan badań filtracji gnojowicy przeprowadzonych w skali pilotowej .....	52
Tabela 13 Charakterystyka membran polimerowych stosowanych podczas badań w skali laboratoryjnej .....	56
Tabela 14 Charakterystyka ultrafiltracyjnych membran ceramicznych .....	57
Tabela 15 Porównanie parametrów gnojowicy surowej i cieczy nadosadowej po sedymentacji/flotacji wraz ze stopniem usunięcia .....	58
Tabela 16 Parametry filtratów otrzymanych podczas filtracji tkaninowej z użyciem materiałów firmy YAGRA .....	59
Tabela 17 Wartości wskaźników zanieczyszczeń w filtratach otrzymanych podczas procesów MF i UF prowadzonych w skali laboratoryjnej .....	74
Tabela 18 Jakość permeatów otrzymanych w wyniku oczyszczania filtratu po UF-PES-10 na membranach NF i RO .....	80

Tabela 19 Jakość permeatów otrzymanych w wyniku drugiego stopnia wysokociśnieniowego doczyszczania gnojowicy .....	87
Tabela 20 Wartości wskaźników zanieczyszczeń w filtratach uzyskanych podczas jednostopniowej ultrafiltracji gnojowicy na membranach ceramicznych .....	103
Tabela 21 Wartości wskaźników zanieczyszczeń w filtratach uzyskanych podczas dwustopniowej ultrafiltracji gnojowicy na membranach ceramicznych .....	104
Tabela 22 Wielkości wskaźników zanieczyszczeń permeatów otrzymanych podczas osmotycznego doczyszczania filtratów otrzymanych w wyniku jednostopniowej ultrafiltracji gnojowicy na membranach ceramicznych .....	109
Tabela 23 Parametry filtratów otrzymanych w wyniku drugiego stopnia doczyszczania permeatów po membranach ceramicznych na membranach RO .....	111
Tabela 24 Wartości poszczególnych wskaźników procesu uzyskane podczas wyznaczania charakterystyki membrany MF-PES-0,1 .....	116
Tabela 25 Statystyki opisowe rozkładu wyników uzyskanych podczas wyznaczania charakterystyki membrany MF-PES-0,1 .....	118
Tabela 26 Wartości poszczególnych wskaźników procesu uzyskane podczas wyznaczania charakterystyki membrany UF-PVDF-50 .....	119
Tabela 27 Statystyki opisowe rozkładu wyników uzyskanych podczas wyznaczania charakterystyki membrany UF-PVDF-50 .....	121
Tabela 28 Wartości poszczególnych wskaźników procesu uzyskane podczas wyznaczania charakterystyki membrany UF-PS-15-25 .....	122
Tabela 29 Statystyki opisowe rozkładu wyników uzyskanych podczas wyznaczania charakterystyki membrany UF-PS-15-25 .....	124
Tabela 30 Wartości poszczególnych wskaźników procesu uzyskane podczas wyznaczania charakterystyki membrany UF-PES-10 .....	125
Tabela 31 Statystyki opisowe rozkładu wyników uzyskanych podczas wyznaczania charakterystyki membrany UF-PES-10 .....	127
Tabela 32 Wartości poszczególnych wskaźników procesu uzyskane podczas wyznaczania charakterystyki membrany UF-PES-5 .....	128
Tabela 33 Statystyki opisowe rozkładu wyników uzyskanych podczas wyznaczania charakterystyki membrany UF-PES-5 .....	130

## LITERATURA

1. Amon B., Kryvoruchko V., Amon T., Zechmeister-Boltenstern S., Methane, nitrous oxide and ammonia emissions during storage and after application of dairy cattle slurry and influence of slurry treatment, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2006, 112, 153-162
2. Arogo J., Westerman P.W., Heber A.J., A review of ammonia emissions from confined swine feeding operations, *Transactions of ASAE*, 2003, 46, 805-817
3. Arogo J.; Westerman P.W.; Heber A.J.; Robarge W.P.; Classen J.J.; Ammonia in animal production – review. ASABE, Annual International Meeting, St Joseph, MI, 2001
4. Awadalla F.T., Striez C.; Lamb K., Removal of ammonium and nitrate ions from mine effluents by membrane technology, *Separation Science and Technology*, 1994, 29, 485-495
5. Bacchin P., Aimar P., Field R.W., Critical and sustainable fluxes review: theory, experiments and applications, *Journal of Membrane Science*, 2006, 281, 42-69
6. Baltic Green Belt, <http://balticgreenbelt.org.pl/>, dostęp 30.09.2012
7. Baker R., *Membrane Technology and Applications*, 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley and Sons, West Sussex, 2012
8. Banach M., Kowalski Z., Kwaśny J., Kompost na bazie odpadów hodowli trzody chlewnej – ocena właściwości nawozowych, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 2011, 13, 3, 1-20
9. Barrow J.T., Van Horn H.H., Anderson D.L., Nordstedt R.A., Effect of Fe and Ca additions to dairy wastewaters on solids and nutrients removal by sedimentation, *Applied Engineering in Agriculture*, 1997, 13, 259-267
10. Battistoni P., De Angelis A., Prisciandaro M., Boccadoro R., Bolzonella D., P removal from anaerobic supernatants by struvite crystallization: long term validation and process modeling, *Water Research*, 2002, 36, 1927-1938
11. Beline F., Martinez J., Nitrogen transformations during biological aerobic treatment of pig slurry: effect of intermittent aeration on nitrous oxide emissions, *Bioresource Technology*, 2002, 83, 225-228
12. Beline F., Martinez J., Marol C., Guiraud G., Nitrogen transformations during anaerobically stored N-15-labelled pig slurry, *Bioresource Technology*, 1998, 64, 83-88



13. Bilstad T., Madland M., Espedal E., Hanssen P.H., Membrane separation of raw and anaerobically digested pig manure, *Water Science and Technology*, 1992, 25, 19-26
14. Biogaz i biogazownie w Polsce, [www.portalbiogazowy.pl](http://www.portalbiogazowy.pl), dostępne 30.09.2012
15. Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K., Techniki membranowe w ochronie środowiska, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1997
16. Bodzek M., Konieczny K., Kwiecińska A., Application of membrane processes in drinking water treatment – state of art, *Desalination and Water Treatment*, 2011, 35, 164-184
17. Bohdziewicz J., Kuglarz M., Produkty uboczne produkcji zwierzęcej jako źródło energii odnawialnej, *Proceedings of ECOpole*, 2009, 3, 421-425
18. Bril J., Salomons W., Chemical composition of animal manure: a modeling approach, *Netherlands Journal of Agricultural Science*, 1990, 38, 333-351
19. Buelma G., Dube R., Turgeon N., Pig manure treatment by organic bed biofiltration. *Desalination*, 2008, 231, 97-304.
20. Burns R.T., Moody L.B., Celen I., Buchanan J.R., Optimization of phosphorus precipitation from swine manure slurries to enhance recoveries, *Water Science and Technology*, 2003, 48, 139-146
21. Burton C.H., Turner C., *Manure Management: Treatment Strategies for Sustainable Agriculture*, 2<sup>nd</sup> Edition, Research Institute, UK, 2003
22. Canh T.T., Aarnink A.J.A., Mroz Z., Jongbloed A.W., Schrama J.W., Verstegen M.W.A., Influence of electrolyte balance and acidifying calcium salts in the diet of growing-finishing pigs on urinary pH, slurry pH and ammonia volatilization from slurry, *Livestock Production Science*, 1998, 56, 1-13
23. Cebula J., Biogas purification by sorption techniques, *Architecture Civil Engineering Environment*, 2009, 2, 95-103
24. Cebula J., Biogaz – odnawialne źródło energii, X Sympozjum Podstawy proekologiczne u progu XXI wieku, Sułów k. Milicza, 28 września 2008
25. Cebula J., Biogaz rolniczy, Konwent Burmistrzów i Wójtów Śląskiego Związku Gmin i Powiatów, Świerklaniec, 2007
26. Cebula J., Latocha L., Biogazownie rolnicze elementem gospodarczego wykorzystania pozostałości z produkcji rolniczej oraz rozwoju rozproszonej energetyki odnawialnej, dostępne 23.09.2012 na [http://www.czwa.odr.net.pl/x\\_download/BIOGAZOWNIE\\_ROLNICZE\\_KATOWICE-2005.pdf](http://www.czwa.odr.net.pl/x_download/BIOGAZOWNIE_ROLNICZE_KATOWICE-2005.pdf)

27. Chapuis-Lardy L., Fiorini J., Toth J., Dou Z., Phosphorus concentration and solubility in dairy feces: variability and affecting factors, *Journal of Dairy Science*, 2004, 87, 4334-4341
28. Cheryan M., *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Technomic Publication, Lancaster, 1998
29. Choi E., Yun Z., Chung T.H., Strong nitrogeus and agrowatwater: current technological overview and future directions, *Water Science and Technology*, 2004, 49, 1-5
30. Christensen M.L., Hjorth M., Keiding K., Characterization of pig slurry with reference to flocculation and separation, *Water Research*, 2009, 43, 773-783
31. Conn K.L., Topp E., Lazarovits G., Factors influencing the concentration of volatile fatty acids, ammonia and other nutrients in stored liquid pig manure, *Journal of Environmental Quality*, 2007, 36, 440-447
32. Converse J.C., Karthikeyan K.G., Nutrient and solids separation of flushed dairy manure by gravity settling, *Applien Engineering in Agriculture*, 2004, 20, 503-507
33. Dao T.H., Daniel T.C., Particulate and dissolved phosphorus chemical separation and phosphorus release from treated dairy manure, *Journal of Environmental Quality*, 2002, 81, 1388-1398
34. Dach J., Jakość gnojowicy: od czego zależy, *Bydło*, 2008, 4, 26-29
35. DeBusk J.A., Arogo Ogejo J., Knowlton K.F., Love N.G., Chemical phosphorus removal from separated flushed dairy manure, *Applied Engineering in Agriculture*, 2008, 24, 499-506
36. Estevez Rodriguez M.D., Gomez del Puerto A.M., Montealegre Melendez M.I., Adamsen A.P.S., Gullov P., Sommer S.G., Separation of phosphorus from pig slurry using chemical additives, *Applied Engineering in Agriculture*, 2005, 21, 739-742
37. Fordham A.W., Schwertmann U., Composition and reactions of liquid manure with particular reference to phosphate I. Analytical composition and reaction with poorly crystalline iron oxide, *Journal of Environmental Quality*, 1977, 6, 133-136
38. Fordham A.W., Schwertmann U., Composition and reactions of liquid manure with particular reference to phosphate II. Solid phase components, *Journal of Environmental Quality*, 1977, 6, 136-140
39. Fordham A.W., Schwertmann U., Composition and reactions of liquid manure with particular reference to phosphate III. pH-buffering capacity and components, *Journal of Environmental Quality*, 1977, 6, 140-144

40. Fotyma M., Mercik S., *Chemia Rolna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1995
41. Fugere R., Mameri N., Gallot J.E., Comeau Y., Treatment of pig farm effluents by ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, 2005, 255 , 225-231
42. Fugol M., Szlachta J., Zasadność używania kiszonki z kukurydzy i gnojowicy świńskiej do produkcji biogazu, *Inżynieria Rolnicza*, 2010, 1, 119, 169-174
43. Gregory J., Fundamentals of flocculation, *Critical Reviews in Environmental Control*, 1989, 19, 185-229
44. Gungor K., Karthikeyan K.G., Probable phosphorus solid phases and their stability in anaerobically digested pig manure, *Transactions of ASAE*, 2005, 48, 1509-1520
45. GUS, *Charakterystyka gospodarstw rolnych w 2007r.*, Warszawa, 2008
46. Han I.K., Lee J.H., Piao X.S., Li D.F., Feeding and management system to reduce environmental pollution in swine production: review, *Asian-Australasian Journal of Animal Science*, 2001, 14, 432-444
47. Hansen M.N., Henriksen K., Sommer S.G., Observations of production and emission of greenhouse gases and ammonia during storage of solids separated from pig slurry: effects of covering, *Atmospheric Environment*, 2006, 40, 4172-4181
48. Henze M., Harremoes P., la Cour Jansen J., Arvin E., Treatment plants for phosphorus removal, w: *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes*, Springer, Berlin, 1997, 311-351
49. Hjorth M., Christensen M.L., Evaluation of methods to determine the flocculation optimum at manure separation, *Transactions of ASABE*, 2008, 51, 2093-2103
50. Hjorth M., Christensen M.L., Christensen K.V., Flocculation, coagulation and precipitation of manure affecting three separation techniques, *Bioresource Technology*, 2008, 99, 8598-8604
51. Hjorth M., Nielsen A.M., Nyord T., Hansen M.N. Nissen P., Sommer S.G., Nutrient value, odour emission and energy production of manure as influenced by anaerobic digestion and separation, *Agronomy for Sustainable Development*, 2009, 29, 329-338
52. Hjorth M., Christensen K.V., Christensen M.L., Sommer S.G., Solid-liquid separation of animal slurry in theory and practice. A review, *Agronomy for Sustainable Development*, 2010, 30, 153-180
53. Huang G.F., Wu Q.T., Wong J.W.C., Nagar B.B., Transformation of organic matter during co-composting of pig manure with sawdust, *Bioresource Technology*, 2006, 97, 1834-1842

54. Hughes D., Field R.W., Crossflow filtration of washed and unwashed yeast suspensions at constant shear under nominally sub-critical conditions, *Journal of Membrane Science*, 2006, 280, 89-98
55. Hus S., *Chemia wody, ścieków i gnojowicy*, Wydawnictwo Akademii Rolniczej, Wrocław, 1995
56. Husted S., Jensen L.S., Storgaard Jorgensen S., Reducing ammonia loss from cattle slurry by the use of acidifying additives: the role of the buffer system, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1991, 57, 335-349
57. Instytut Mineralnych Materiałów Budowlanych, *Pozyskiwanie i energetyczne wykorzystanie biogazu rolniczego. Część I – proces technologiczny*, Opole, 2007
58. Jadczyzyn T., *Planowanie nawożenia w gospodarstwie z wykorzystaniem programu NawSald, Studia i raporty IUNG-PIB, Systemy wspomagania decyzji w zrównoważonej produkcji roślinnej*, 2009, 16, 14
59. Japenga J., Harmsen K., Determination of mass balances and ionic balances in animal manure, *Netherlands Journal of Agricultural Science*, 1990, 38, 353-367
60. Johnson G., Culkin B., Stowella L., *Membrane filtration of manure wastewater*, dostępne na dzień 20.09.2012 na [www.vsep.com](http://www.vsep.com)
61. Juang R.S., Chiou C.H., Feasibility of the use of polymer assisted membrane filtration for brackish water softening, *Journal of Membrane Science*, 2001, 187, 119-127
62. Kirchmann H., Witter E., Ammonia volatilization during aerobic and anaerobic manure decomposition, *Plant Soil*, 1989, 115, 35-41
63. Klomfas G., Konieczny K., Fouling phenomena in unit and hybrid processes for potable water treatment, *Desalination*, 2004, 163, 311-322
64. Konieczny K., Kwiecińska A., The treatment of manure with the use of pressure-driven membrane techniques, *Journal "Architecture, Civil Engineering, Environment – ACEE"*, 2010, 3 (2), 93-96
65. Konieczny K., Kwiecińska A., Gworek B., The recovery of water from slurry produced in high density livestock farming with the use of membrane processes, *Separation and Purification Technology*, 2011, 80, 490-498
66. Koyuncy I., Topacik D., Celik M.S., Sarikaya H.Z., Application of the membrane technology to control ammonia in surface water, *Water Science and Technology, Water Supply*, 2001, 1, 117-124
67. Krieter J., Evaluation of different pig production systems including economic, welfare and environmental aspects, *Archives Animal Breeding*, 2002, 45, 223-235

68. Kutera J., *Gospodarka gnojowicą*, Wydawnictwo Akademii Rolniczej, Wrocław, 1994
69. Kwiecińska A., Konieczny K., *Oczyszczanie gnojowicy z zastosowaniem technik membranowych*, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Polska Inżynieria Środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej, Tom I, Lublin, 2009, 58, 147-151
70. Kwiecińska A., Konieczny K., *Recovery of Industrial water from pig slurry by means of membrane techniques*, Proceedings of ECOpole, 2011, 5 (1), 61-65
71. Kwiecińska A., Konieczny K., *Recovery of industrial water from pig slurry by means of membrane techniques*, Ecological chemistry and Engineering A, 2011, 18 (12), 1743-1750
72. Kwiecińska A., Konieczny K., *Zastosowanie procesów membranowych w gospodarce gnojowicą*, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska, tom 1, 2012, 95, 355-364
73. Kwiecińska A., Konieczny K., *Wykorzystanie procesów membranowych w zagospodarowaniu strumieni odpadowych z wielkoprzemysłowej hodowli zwierząt*, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Polska Inżynieria Środowiska – Prace, tom 2, 2012, 100, 247-256
74. Landry H., Lague C., Roberge M., *Physical and rheological properties of manure products*, Applied Engineering in Agriculture, 2004, 20, 277-288
75. Lee S.M., Jung J.Y., Chung Y.C., *Novel method for enhancing permeate flux of submerged membrane system in two-phase anaerobic reactor*, Water Research, 2001, 35, 471-477
76. Lens P., Hamelers B. *Resource recovery and reuse in organic solid waste management*. London: IWA Publishing; 2004.
77. Lyklema J., *Water at interfaces: a colloid chemical approach*, Journal of Colloid and Interface Science, 1977, 58, 242
78. Marszałek M., Banach M., Kowalski Z., *Utylizacja gnojowicy na drodze fermentacji metanowej i tlenowej – produkcja biogazu i kompostu*, Chemia Czasopismo Techniczne, 2011, 2, 143-158
79. Martinez J., Burton C.H., Sneath R.W., Farrent J.W., *A study of the potential contribution to aerobic treatment processes for pig slurry*, Journal of Agricultural Engineering Research, 1995, 61, 87-96

80. Masse D.I., Croteau F., Masse L., The fate of crop nutrients during digestion of swine manure in psychrophilic anaerobic sequencing batch reactors, *Bioresource Technology*, 2007, 98, 2819-2823
81. Masse L., Masse D.I., Beaudette V., Muir M., Size distribution and composition of particles in raw and anaerobically digested swine manure, *Transactions of the ASAE*, 2005, 48, 1943-1949
82. Masse L., Masse D.I., Pellerin Y., The use of membranes for the treatment of manure: a critical review, *Biosystem Engineering*, 2007, 98, 371-380
83. Melse R.W., Verdoes N., Evaluation of four farm-scale systems for the treatment of liquid pig manure, *Biosystems Engineering*, 2005, 92, 47-57
84. Meyer D., Ristow P.L., Lie M., Particle size and nutrient distribution in fresh dairy manure, *Applied Engineering in Agriculture*, 2007, 23, 113-117
85. Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi, Ministerstwo Środowiska, Kodeks Dobrej Praktyki Rolniczej, Wydanie III, Warszawa, 2004
86. Moller H.B., Lund I. Sommer S.G., Solid-liquid separation of livestock slurry: efficiency and cost, *Bioresource Technology*, 2000, 74, 223-229
87. Moller H.B., Sommer S.G., Ahring B.K., Separation efficiency and particle size composition in relation to manure type and storage condition, *Bioresource Technology*, 2002, 85, 189-196
88. Moller H.B., Ahring B.K., Sommer S.G., Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure, *Biomass Bioenergy*, 2004, 26, 485-495
89. Mondor M., Masse L., Ippersiel D., Mamarche F., Masse D.I., Use of electro dialysis and reverse osmosis for the recovery and concentration of ammonia from swine manure, *Bioresource technology*, 2008, 99, 7363-7368
90. Nahm K.H., Environmental effects of chemical additives used in poultry litter and swine manure, *Critical Review in Environmental Science and Technology*, 2005, 35, 487-513
91. Narębska A., *Membrany i membranowe techniki rozdzielania*, Wydawnictwo UMK, Toruń, 1997
92. Nozhevnikova A.N., Kotsyurbenko O.R., Parshina S.N., Anaerobic manure treatment under extreme temperature conditions, *Water Science and Technology*, 1999, 40, 215-221

93. Oenema O., Bannink A., Sommer S.G., Velthof G., Gaseous nitrogen emission from livestock farming system, w: Nitrogen in the Environment: Sources, Problems and Management, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2001, 255-289
94. Pawełczyk A., Muraviev D., Zintegrowana technologia oczyszczania ciekłych odpadów z hodowli trzody chlewnej, Przemysł Chemiczny, 2003, 82, 2-4
95. Peinemann K.V., Pereira Nunes S., Membranes for water treatment: Volume 4, Willey-VCH, Weinheim, 2010
96. Pfeiffer A., The influence of phytase in phosphorus-reduced diets on the amount of P-excretion in the case of fattening pigs and estimations of the amount of P-excretion based on P-concentration in feces respectively, Z. Zuchtungsk., 1995, 67, 147-157
97. Pieters J.G., Neukermans G.J., Clanbeen B.A., Farm-scale membrane filtration of sow slurry, Journal of Agricultural Engineering Research, 1999, 73, 403-409
98. Poulsen H.D., Phosphorus utilization and excretion in pig production, Journal of Environmental Quality, 2000, 29, 24-27
99. Romaniuk W., Ekologiczne systemy gospodarki obornikiem i gnojowicą, Instytut Budownictwa, Mechanizacji i Elektryfikacji Rolnictwa, Warszawa, 2000
100. Ros M., Garcia C., Hernandez T., A full scale study of treatment of pig slurry by composting: kinetic changes in chemical and microbial properties, Waste Management, 2006, 26, 108-118
101. Shin J.H., Lee S.M, Jung J.Y., Chung Y.C., Noh S.H., Enhanced COD and nitrogen removals for the treatment of swine wastewater by combining submerged membrane bioreactor (MBR) and anaerobic upflow bed filter (AUFB) reactor, Process Biochemistry, 2005, 40, 3769 – 3776
102. Sommer S.G., Husted S., The chemical buffer system in raw and digested animal slurry, Journal of Agricultural Science, 1995, 124, 45-53
103. Sommer S.G., Husted S., A simple model of pH in pig slurry, Journal of Agricultural Science, 1995, 124, 447-453
104. Sommer S.G., Hutchings N.J., Ammonia emission from field-applied manure and its reduction: invited paper, European Journal of Agronomy, 2001, 15, 1-15
105. Sommer S.G., Mathanpal G., Dass T.T., A simple biofilter for treatment of pig slurry in Malaysia, Environmental Technology, 2005, 26, 303-312
106. Sommer S.G., Zhang G.Q., Bannink A., Chadwick D., Hutchings N.J., Misselbrook T., Menzi H., Ni J.Q., Oenema O. Webb J., Monteny G.J., Algorithms

- determining ammonia emission from livestock houses and manure stores, *Advanced Agronomy*, 2006, 89, 261-335
107. Sommer S.G., Petersen S.O., Sorensen P., Poulsen H.D., Moller H.B., Greenhouse gas emission and nitrogen turnover in stored liquid manure, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2007, 78, 27-36
  108. Sommer S.G., Maahn M., Poulsen H.D., Hjorth M., Sehested J., Interactions between phosphorus feeding strategies for pig and dairy cows and separation efficiency of slurry, *Environmental Technology*, 2008, 29, 75-80
  109. Thomsen I.K., C and N transformation in <sup>15</sup>N cross-labelled ruminant manure during anaerobic and aerobic storage, *Bioresource Technology*, 2000, 72, 267-274
  110. Thorneby L., Persson K., Tragardh G., Treatment of liquid effluents from dairy cattle and pigs using reverse osmosis, *Journal of Agricultural Engineering Research*, 1999, 73, 159-170
  111. Van Der Bruggen B., Vandecasteele C., Van Gestel T., Doyen W., Leysen R., A review of pressure driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production, *Environmental Progress*, 2003, 22, 46-56
  112. Vasan S.S., Field R.W., On maintaining consistency between the film model and the profile of the concentration polarization layer, *Journal of Membrane Science*, 2006, 279, 434-438
  113. Vavilin V.A., Lokshina L.Y., Rytov S.V., Kotsyurbenko O.R., Nozhewnikova A.N., Modelling low-temperature methane production from cattle manure by an acclimated microbial community, *Bioresource Technology*, 1998, 63, 159-171
  114. Viau J. M., Normandin Y., Study on tertiary treatment by reverse osmosis of the effluent from the pilot station of St-Elzéar for swine manure treatment, *Ministre de l'Environnement et de la Faune du Québec*, Qc, Canada, 1990
  115. Witter E., Kirchmann H., Effects of addition of calcium and magnesium salts on ammonia volatilization during manure decomposition, *Plant Soil*, 1989, 115, 53-58
  116. Yamagashi T., Padmasiri S.I., Fitch M., Norddahl B., Raskin L., Morgenroth E., Influence of cleaning frequency and membrane history on fouling in an anaerobic membrane bioreactor, *Desalination*, 2007, 207, 153-166
  117. Yetilmezsoy K., Sapci-Zengin Z., Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166, 260-269



118. Zhang R.H., Yang P., Pan Z., Wolf T.D., Turnbull J.H., Treatments of swine wastewater with biological conversion, filtration and reverse osmosis: a laboratory study, *Transactions of the ASAE*, 2004, 47, 243-250
119. Zhang J., Padmasiri S. I., Fitch M., Norddahl B., Raskin L., Morgenroth E., Influence of cleaning frequency and membrane history on fouling in an anaerobic membrane bioreactor. *Desalination*, 2007, 207, 153–166
120. Zitomer D.H., Bachman T.C., Vogel D.S., Thermophilic anaerobic digester with ultrafilter for solids stabilization, *Water Science and Technology*, 2005, 52, 525-530