

Krystyna KONIECZNY, Anna KWIECIŃSKA

Instytut Inżynierii Wody i Ścieków  
Politechnika Śląska w Gliwicach

## ODZYSK WODY Z GNOJOWICY TRZODY CHLEWNEJ Z ZASTOSOWANIEM PROCESÓW MEMBRANOWYCH

### THE RECOVERY OF WATER FROM PIG SLURRY WITH THE USE OF MEMBRANE PROCESSES

*The huge amount of slurry produced on high density industrial farms requires special utilization methods. Those applied nowadays are insufficient to manage the total amount of the slurry. According to the high water content in the slurry its recovery with the use of pressure driven membrane processes can be considered. Such a solution enables the production of useable water for the further reuse on farms with the production of concentrated fertilizing streams. The aim of this study was to determine the applicability of two step ultrafiltration/two step reverse osmosis processes recover usable water from pig slurry. The impact of the pressure on the process capacity was investigated and the quality of final filtrates was established. The study revealed that ultrafiltration of the slurry with the use of UF10 membrane at 0,15 MPA is more efficient than UF5 at 0,30 MPA. It also had a better impact on the proceeding reverse osmosis process.the capacities of UF was law, while for both RO processes it was acceptable the quality of finally produced permeate was very satisfactory and the applied treatment system enabled the recovery of water that could be successfully reused on farms.*

## 1. Wprowadzenie

Ogromne ilości gnojowicy powstającej na wielkoprzemysłowych farmach hodowli zwierząt wymagają specjalnych metod utylizacji. W Polsce rocznie powstaje ok. 70 mln m<sup>3</sup> gnojowicy. Obecnie jest ona głównie wykorzystywana jako nawóz oraz substrat do produkcji biogazu rolniczego bądź kompostu. Metody te wystarczają jednak na zagospodarowanie ok. 30% całkowitej ilości gnojowicy. Pozostała część traktowana jest jako ściek i wymaga nieraz nieatrakcyjnych ekonomicznie i technologicznie metod oczyszczania [1,2].

Gnojowica jest płynną mieszaniną odchodów zwierzęcych oraz wody technologicznej zużywanej na jej splukiwanie. Jej właściwości fizyczno-chemiczne są zmienne i zależne od wielu czynników. Dotyczy to głównie rodzaju hodowanych zwierząt, ich wieku, sposobu karmienia, metody prowadzenia hodowli, ale także ilości wody zużywana na splukiwanie a nawet warunków atmosferycznych. W tabelach 1 i 2 przedstawiono wpływ różnych czynników na właściwości fizyczno-chemiczny gnojowicy [3].

Zawarte w gnojowicy związki fosforu oraz potasu mają cenną wartość nawozową porównywalną do właściwości nawozów mineralnych. Występujące w niej związki azotu również są cenne, ale ich wartość rolnicza jest niższa niż ta prezentowana przez nawozy sztuczne. Niedostosowanie dawek nawozu do potrzeb roślin niesie za sobą poważne zagrożenia takie jak strata składników odżywczych oraz przedostawanie się gnojowicy do wód powierzchniowych czy podziemnych. Ponadto może wystąpić przesolenie gleby, jej zatrucie metalami ciężkimi i spadek stopnia napowietrzenia. Obserwuje się także lokalne wzrosty emisji odorów i amoniaku. Kolejnym problemem są koszty związane z wywozem gnojowicy do miejsca utylizacji [4].

Tab. 1. Wpływ rodzaju i wieku zwierząt na skład fizyczno-chemiczny gnojowicy

Tab. 1. The impact of type and age of animals on physico-chemical properties of slurry

Oznaczenia	Średnia zawartość w % świeżej masy							
	bydło				trzoda chlewna			
	cielęta	jałówki	bukaty	krowy mleczne	prosięta	warchlaki	maciory	tuczniaki
pH	7,30	7,60	7,90	7,90	7,10	6,60	6,70	6,80
ciężar właściwy	1,00	1,02	1,02	1,02	1,00	1,01	1,00	1,01
C ogólny	3,99	4,80	4,82	2,07	0,47	1,72	2,00	3,35
P ogólny	0,12	0,15	0,14	0,04	0,02	0,07	0,10	0,12
N ogólny	0,50	0,45	0,68	0,25	0,20	0,40	0,43	0,57

Tab. 2. Wpływ żywienia trzody chlewnej na skład fizyczno-chemiczny gnojowicy

Tab. 2. The impact of pig feeding on the physico-chemical properties of slurry

Oznaczenia	Średnia zawartość w % świeżej masy	
	tucz ziemniakami	tucz zbożem
pH	6,90	6,70
ciężar właściwy	1,02	1,00
C ogólny	3,12	3,77
P ogólny	0,11	0,14
N ogólny	0,53	0,65

Gnojowica jest obiektem niezwykle dynamicznym, a w jej składzie na skutek różnych przemian, głównie mikrobiologicznych, zachodzą ciągle zmiany. Około 70% azotu zawartego w gnojowicy występuje w formie rozpuszczonej w większości jako  $\text{NH}_4^+$ . Część składnika jest tracona na skutek ulatniania się jako  $\text{NH}_3$  przy  $\text{pK}_a=9,25$  lub

podczas przemian mikrobiologicznych w formie tlenków azotu lub też  $N_2$ . Całkowite straty azotu w formie gazowej mogą sięgać od 10 do 30%. Fosfor występuje w gnojowicy w ponad 80% w formie rozpuszczonej w postaci ortofosforanów. Zawartość tej frakcji zmienia się w czasie przechowywania tj. w świeżej gnojowicy jest ona najwyższa i osiąga maksymalne wartości, po czym jej stężenie maleje [5].

Pełne rolnicze wykorzystanie gnojowicy jest ograniczone przez regulacje prawne. Możliwości zastosowania gnojowicy jako nawozu są określone w Ustawie o Nawozach i Nawożeniu z dn.10.07.2007 (Dz.U. 2007 nr 147 poz. 1033) oraz w Kodeksie Dobrej Praktyki Rolnej. Ilość gnojowicy, jaka może zostać wprowadzona do gleby zależy obecnie od zawartości azotu, którego dawka nie może przekroczyć 170kgN/ha/rok. Ponadto, gnojowicy nie można wywozić na pola w okresie od początku listopada do końca lutego. To zaś skutkuje obowiązkiem budowania na terenie fermy specjalnych zbiorników magazynujących tak zwanych lagun, których konstrukcje są wymagające technologicznie, a to wiąże się z ponoszeniem wysokich kosztów [6,7].

Utylizacja gnojowicy jest możliwa głównie w okolicach jej powstawania, gdyż jej transport na dalsze odległości jest nieopłacalny. Problemem jest tutaj ogromna objętość odpadu związana z wysokim stopniem jego uwodnienia, mogącym przekraczać 99%. Rozwiązaniem mogłoby być zmniejszenie zawartości wody z gnojowicy z jednoczesnym jej odzyskiem, aby nadawała się ona do ponownego wykorzystania. Takie założenie może zostać spełnione w przypadku zastosowania nisko oraz wysokociśnieniowych procesów membranowych, znajdujących coraz szersze zastosowanie zarówno podczas uzdatniania i odnowy wody jak i oczyszczania ścieków.

Do ciśnieniowych procesów membranowych zalicza się mikrofiltrację, ultrafiltrację, nanofiltrację oraz odwróconą osmozę. Pod wpływem przyłożonego ciśnienia cząsteczki większe od rozmiarów porów membrany zostają zatrzymywane po stronie nadawy, zaś rozpuszczalnik oraz cząstki mniejsze przechodzą do permeatu. Oprócz rozmiarów porów zdolność separacyjną membrany określa się także przy użyciu wartości granicznej masy molowej tzw. cut off. Jest to masa molowa modelowych związków zatrzymywanych przez membranę w 90%. Procesy mikro oraz ultrafiltracji stosowane są głównie do separacji koloidów, drobnych zawiesin, wielkocząsteczkowych związków organicznych, ale także do usunięcia komórek mikroorganizmów. Nanofiltracja i odwrócona osmoza umożliwiają zaś separację małowcząsteczkowych związków organicznych oraz soli nieorganicznych [8,9].

Podczas prowadzenia procesów membranowych obserwuje się spadek wydajności filtracji w czasie. Może on być spowodowany przez szereg zjawisk, które powodują zwiększanie się oporów filtracyjnych, ale do najważniejszych należą polaryzacja stężeniowa oraz fouling. Zjawisko polaryzacji stężeniowej powoduje tworzenie się w bezpośrednim sąsiedztwie membrany warstwy granicznej roztworu, którego stężenie przewyższa średnie stężenie roztworu poddawanego separacji, Zjawisko foulingu zaś spowodowane jest odkładaniem się zanieczyszczeń zarówno w porach membrany jak i na jej powierzchni [10].

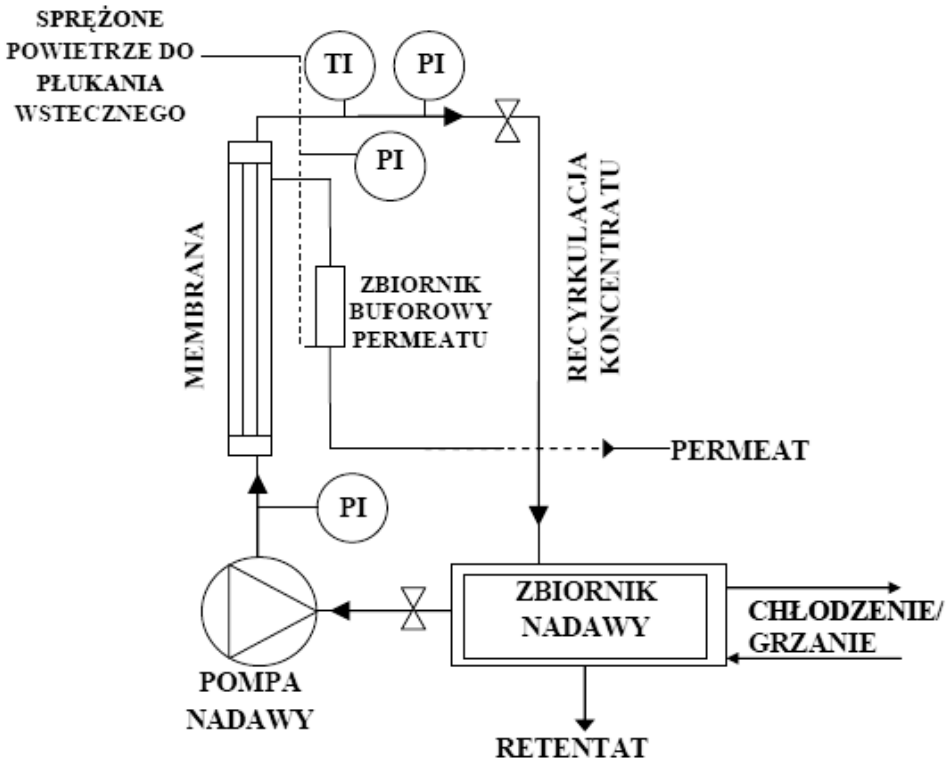
Zastosowanie procesów membranowych do odzysku wody z gnojowicy jest zadaniem niezwykle wymagającym. Wymaga doboru zarówno odpowiedniego typu membran, jak i warunków prowadzenia procesu oraz konfiguracji poszczególnych operacji jednostkowych. Ważne jest także przygotowanie nadawy do procesu. Ponadto, jako że proponowane procesy mają charakter jedynie fizyczny, cenne właściwości nawozowe gnojowicy nie są utracone, a dodatkowo ich całkowite wykorzystanie staje się łatwiejsze.

## 2. Cel i metodyka badań

Celem przeprowadzonych badań było określenie przydatności procesów ultrafiltracji/dwustopniowej odwróconej osmozy do odzysku wody z gnojowicy trzody chlewnej.

Próbę gnojowicy świńskiej o objętości  $1\text{ m}^3$  pobrano ze studzienki retencyjnej będącej elementem instalacji przepompowującej gnojowicę do basenu magazynującego. W ten sposób uzyskano możliwie najświeższy surowiec do badań.

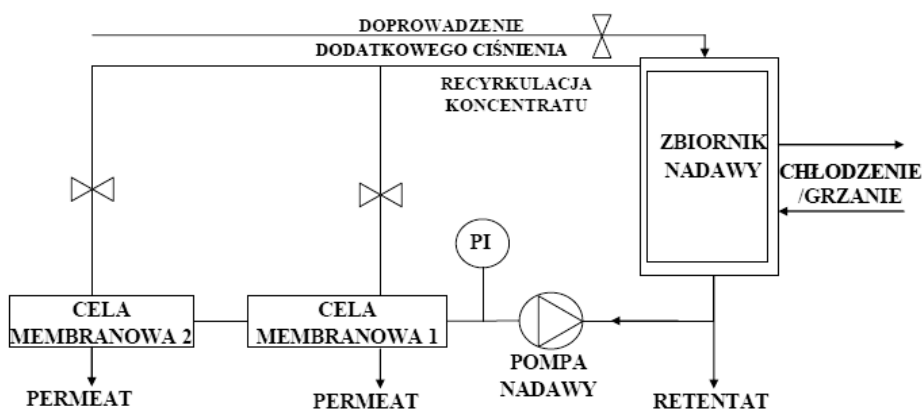
Do przygotowania nadawy przed wprowadzeniem jej na moduł membranowy zastosowano naturalnie procesy separacji zachodzące w gnojowicy tj. sedymentację oraz flotację. Otrzymaną ciecz nadosadową skierowano na pilotową instalację membranową firmy PALL. Urządzenie wyposażone w rurowy moduł membranowy o powierzchni  $0,2\text{ m}^2$  umożliwiło prowadzenie procesu w systemie krzyżowym (ang. *cross flow*). Schemat instalacji przedstawiono na rys.1. Zastosowano membrany ultrafiltracyjne ceramiczne o średnicy porów  $10\text{ nm}$  (UF10) oraz  $5\text{ nm}$  (UF5) firmy PALL.



Rys. 1. Schemat instalacji pilotowej do niskociśnieniowych procesów membranowych firmy PALL

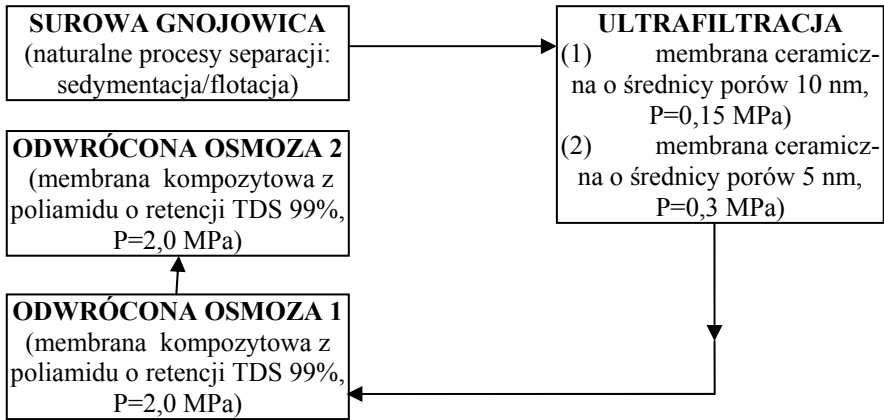
Fig. 1. The scheme of the pilot scale installation for low pressure membrane processes by PALL

W celu przeprowadzenia pierwszej ultrafiltracji w module membranowym umieszczono membranę o średnicy porów 10 nm, a do zbiornika nadawy wiano 12 dm<sup>3</sup> gnojowicy. Proces prowadzono przy ciśnieniu 0,15 MPa do momentu uzyskania 6 dm<sup>3</sup> filtratu. Następnie urządzenie przepłukano wodą, a w module membranowym umieszczono membranę o średnicy porów 5 nm, a do zbiornika nadawy wiano świeżą 12 dm<sup>3</sup> porcję gnojowicy. Drugi proces ultrafiltracji prowadzono przy ciśnieniu 0,3 MPa również do momentu odzyskania 50% początkowej objętości nadawy w postaci permeatu. Zbadano także wpływ zastosowania płukania wstecznego podczas procesu na wydajność membran. Następnie podczyszczoną gnojowicę kierowano do doczyszczania z wykorzystaniem dwustopniowej odwróconej osmozy. Procesy prowadzono w laboratoryjnej instalacji membranowej Cell CF1 firmy KOCH Membrane Systems. Urządzenie wyposażone było w zbiornik nadawy o objętości 0,5 dm<sup>3</sup> i cele membranową pozwalającą na zainstalowanie membrany płaskiej o powierzchni rozdziału 28 cm<sup>2</sup>. Filtrację również prowadzono w systemie krzyżowym. Schemat instalacji przedstawiono na rys. 2. W badaniach wykorzystano membrany poliamidowe o retencji całkowitej substancji rozpuszczonej 99%. Pierwszy stopień doczyszczania prowadzono do momentu odzyskania 50% objętości nadawy w postaci filtratu, drugi zaś do 55%. Schemat procesu odzyskiwania wody z gnojowicy przedstawiono na rys.3.



Rys.2. Schemat laboratoryjnej instalacji do filtracji membranowej Cell CF1 firmy KOCH Membrane Systems

Fig.2. The scheme of the laboratory installation for membrane filtration Cell CF1 by KOCH Membrane systems



Rys.3. Schemat procesu oczyszczania gnojowicy świńskiej

Fig. 3. The scheme of the pig slurry treatment process

Przed rozpoczęciem procesu oczyszczania gnojowicy membrany charakteryzowano poprzez wyznaczenie zależności pomiędzy objętościowym strumieniem wody dejonizowanej a ciśnieniem transmembranowym  $\Delta P$ . Dla membran ultrafiltracyjnych wartość parametru zmieniano w zakresie od 0,1 do 0,3 MPa, a dla membran osmotycznych w zakresie od 1,0 do 3,0 MPa.

Po zakończeniu filtracji gnojowicy wyznaczono wpływ polaryzacji stężeniowej oraz foulingu na wydajność procesu oraz właściwości membran. W tym celu wyznaczono poprocesowy objętościowy strumień wody dejonizowanej, ale tylko przy ciśnieniu, jakie zastosowano do filtracji gnojowicy. Ponadto określono wartości względnej przepuszczalności  $\alpha$  membrany zarówno dla procesu filtracji gnojowicy ( $\alpha_p$ ) jak i dla wody dejonizowanej po procesie ( $\alpha_w$ ) zgodnie z równaniami (1) oraz (2):

$$\alpha_p = \frac{J_p}{J_0} \quad (1)$$

$$\alpha_w = \frac{J_w}{J_0} \quad (2)$$

gdzie:

$\alpha_p$  – względna przepuszczalność membrany podczas procesu filtracji gnojowicy

$\alpha_w$  – względna przepuszczalność membrany podczas filtracji wody dejonizowanej po procesie oczyszczania gnojowicy

$J_p$  – objętościowy strumień permeatu mierzony podczas procesu filtracji gnojowicy

$J_w$  – objętościowy strumień wody dejonizowanej mierzony po procesie oczyszczania gnojowicy

$J_0$  – objętościowy strumień wody dejonizowanej mierzony dla czystej membrany

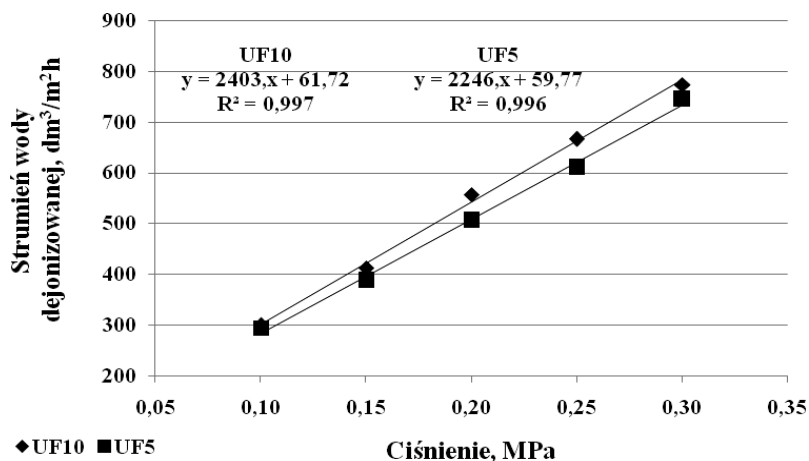
Kolejnym etapem badań było określenie właściwości strumieni procesowych. W tym celu oznaczono wartości następujących parametrów: pH, przewodność właściwą, stężenie węgla organicznego, jonów amonowych, chlorkowych i fosforanowych (V), ChZT oraz zawartość suchej masy. Poziom pH oraz przewodność właściwą mierzono przy użyciu miernika laboratoryjnego model CPC-551 wyposażonego w odpowiednie elektrody. Stężenie węgla organicznego oznaczono na analizatorze Multi N/C firmy Jena Analytik. Do określenia stężeń jonów chlorkowych i fosforanowych wykorzystano chromatograf jonowy firmy Dionex, zaś do jonów amonowych oraz ChZT zastosowano metodykę firmy Hach Lange. Zawartość suchej masy określono klasyczną metodą temperaturową w 105°C.

### 3. Wyniki i dyskusja

#### 3.1. Wyznaczenie charakterystyki membran

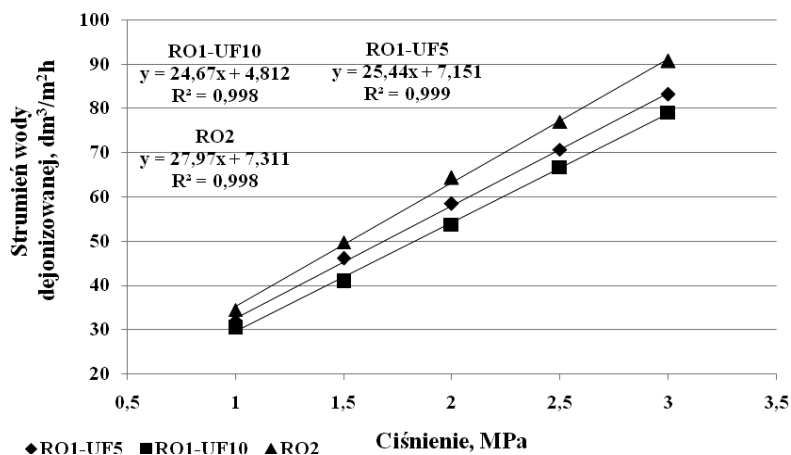
Na rys. 4a i 4b przedstawiono zależności wielkości strumienia wody dejonizowanej od ciśnienia transmembranowego dla wszystkich stosowanych membran.

Stwierdzono, że wyznaczone zależności w przypadku wszystkich membran mają charakter liniowy, a otrzymane współczynniki korelacji były na poziomie ponad 0,99.



Rys.4a. Zależność pomiędzy wielkością strumienia wody dejonizowanej a ciśnieniem transmembranowym dla membran UF10 i UF5

Fig. 4a. The dependence of the deionized water flux on transmembrane pressure for ultrafiltration membranes



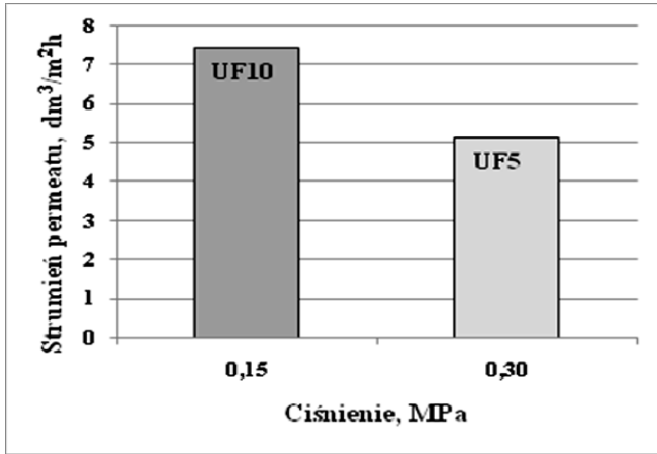
Rys. 4b. Zależność pomiędzy wielkością strumienia wody dejonizowanej a ciśnieniem transmembranowym dla membran osmotycznych (RO1-UF10 membrana osmotyczna 1go stopnia użyta do doczyszczania permeatu po UF10; RO1-UF5 membrana osmotyczna 1go stopnia użyta do doczyszczania permeatu po UF5; RO2 - membrana osmotyczna użyta w 2gim stopniu oczyszczania

Fig. 4b. The dependence of the deionized water flux on transmembrane pressure for ultrafiltration membranes for osmotic membranes (RO1-UF10-membrane used in the first step polishing of UF10 permeate; RO1-UF5 – membrane used in the first step polishing of UF5 permeate; RO2 – membrane used in second step polishing)

### 3.2. Ultrafiltracja

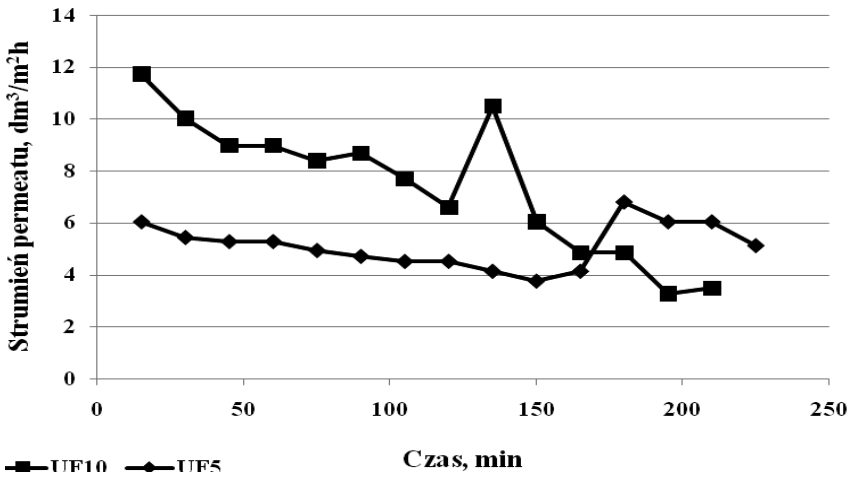
Na rys. 5 przedstawiono średnie wielkości objętościowego strumienia permeatu otrzymane dla membran ultrafiltracyjnych, zaś na rys. 6 pokazano zmianę wydajności procesów ultrafiltracyjnych w czasie.





Rys. 5. Średnie strumienie permeatu otrzymane dla obu typów membran ultrafiltracyjnych

Fig. 5. The average permeate fluxes obtained for both ultrafiltration membrane types



T

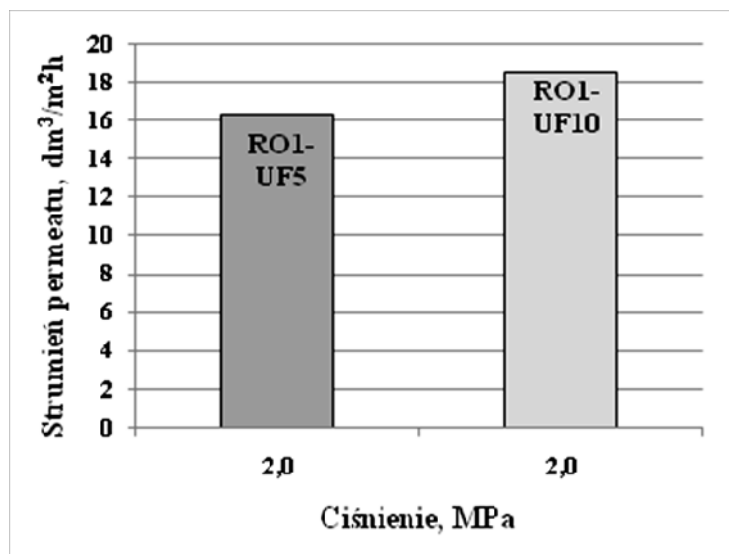
Rys. 6. Zmiana objętościowego strumienia permeatu w czasie procesu ultrafiltracji gnojowicy na membranach UF10 i UF5

Fig. 6. The change of volumetric permeate flux observed during pig slurry ultrafiltration on UF10 and UF5 membranes

Zaobserwowano, że pomimo zastosowania wyższego ciśnienia transmembranowego objętościowy strumień permeatu dla membrany UF5 jest niższy niż dla membrany UF10. Obie wielkości strumieni były niezadowalające i utrzymywały się na poziomie ok.  $10 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ . Zastosowane w czasie procesu płukanie wsteczne permeatem (z ang. *backflushing*) dało lepszy efekt podczas filtracji z UF5 i pozwoliło na znaczne przywrócenie początkowej wydajności, a w przypadku UF10 spadek strumienia postępował. Należy przypuszczać, że odkładanie się zanieczyszczeń na membranie UF5 miało w większym stopniu charakter powierzchniowy, podczas gdy na membranie UF10 znaczącą rolę miała penetracja porów. Obliczono także wartości względnej przepuszczalności membrany i dla UF10 wartość parametru wyniosła 0,018 a dla UF5 0,007. Oznacza to, że w przypadku bardziej zwartej membrany zjawiska polaryzacji stężeniowej oraz foulingu miały większy wpływ na wydajność procesu.

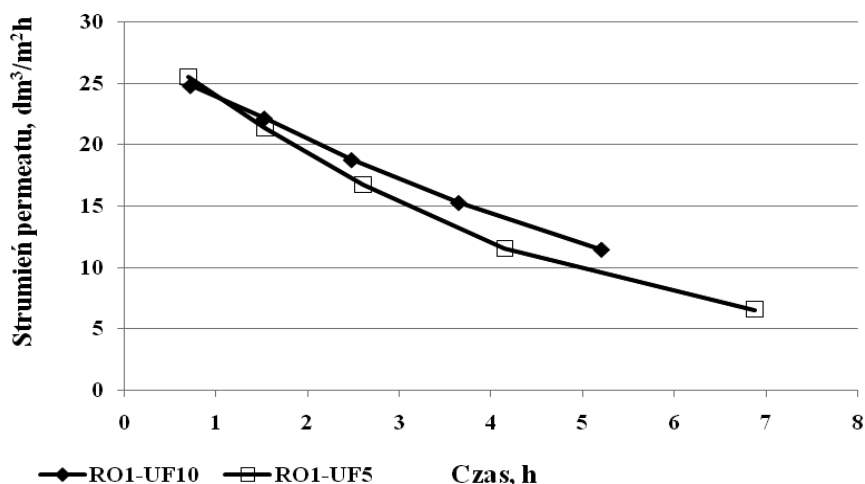
### 3.3. Pierwszy stopień odwróconej osmozy

Na rys.7 porównano średnie objętościowe strumienie permeatu otrzymane podczas doczyszczania filtratów ultrafiltracyjnych z wykorzystaniem odwróconej osmozy, zaś na rys.8 przedstawiono zmianę wydajności procesów w czasie.



Rys.7. Średnie strumienie permeatu otrzymane dla membran osmotycznych 1<sup>go</sup> stopnia doczyszczania

Fig. 7. The average permeate fluxes obtained for 1<sup>st</sup> step reverse osmosis membranes



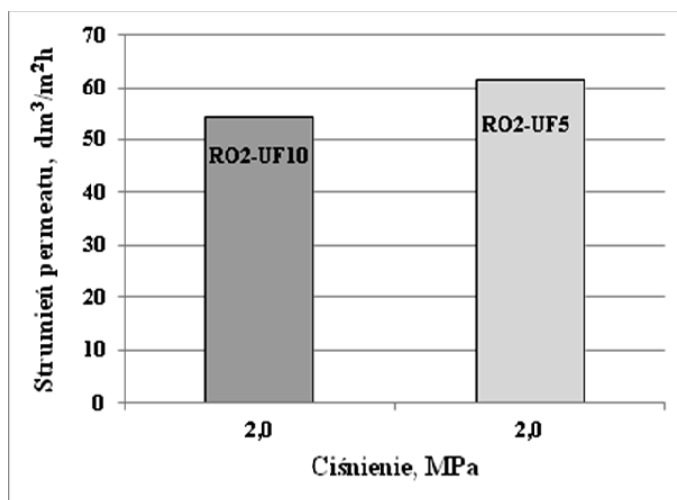
Rys.8. Zmiana objętościowego strumienia permeatu w czasie 1go stopnia odwróconej osmozy

Fig. 8. The change of volumetric permeate flux observed during 1st step reverse osmosis process

Zaobserwowano, że strumień permeatu uzyskany podczas doczyszczania filtratu z UF10 był wyższy niż dla UF5. Wynikało to prawdopodobnie z wytworzeniem się placka filtracyjnego na powierzchni membrany, którego opór nie miał znaczącego wpływu na wydajność procesu, sam zaś placek tworzył dodatkową barierę separacyjną. Porównano także wartości względnych przepuszczalności membran, które wynosiły dla membrany UF10 0,28, a dla UF5 0,23, co potwierdza obecność dodatkowego mechanizmu separacji w przypadku RO1-UF10. Również czas trwania RO1-UF10 był ok. 2 godziny krótszy niż RO1-UF5.

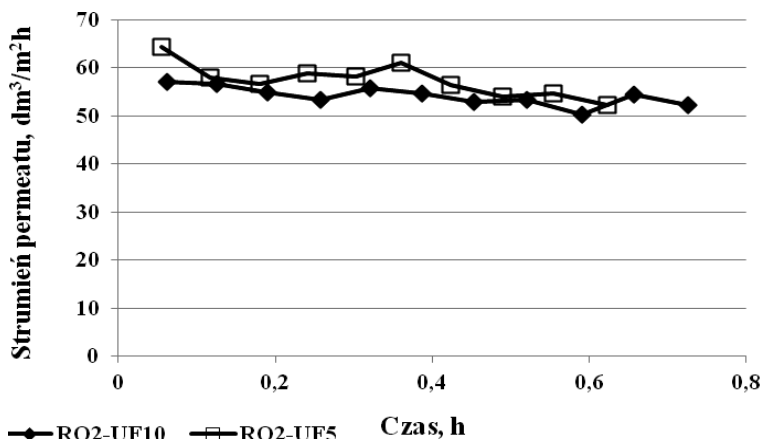
### 3.4. Drugi stopień odwróconej osmozy

Na rys. 9 porównano wielkości średnich strumieni permeatu uzyskanych podczas drugiego stopnia doczyszczania gnojowicy z wykorzystaniem odwróconej osmozy, zaś na rys. 10 przedstawiono zmianę strumienia permeatu w czasie.



Rys.9. Średnie strumienie permeatu otrzymane dla membran osmotycznych 2go stopnia doczyszczania

Fig. 9. The average permeate fluxes obtained for 2nd step reverse osmosis membranes



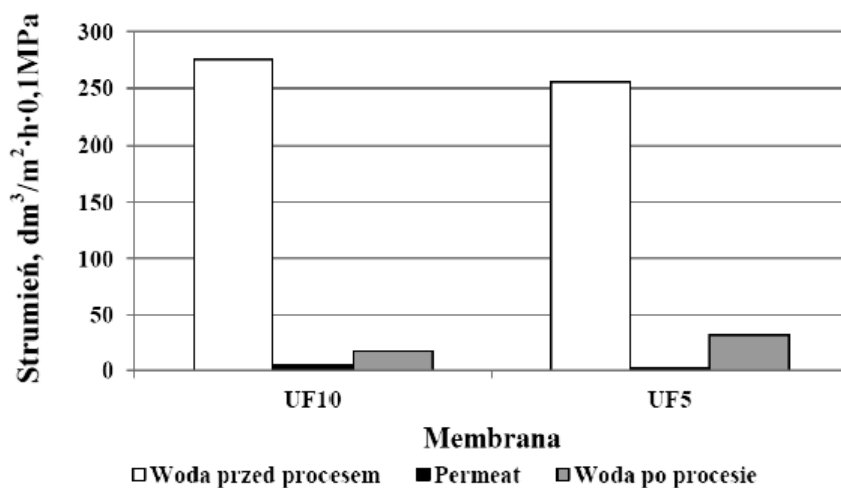
Rys.10. Zmiana objętościowego strumienia permeatu w czasie 2<sup>go</sup> stopnia odwróconej osmozy

Fig. 10. The change of volumetric permeate flux observed during 2<sup>nd</sup> step reverse osmosis process

Odwrotnie jak w przypadku pierwszego stopnia doczyszczania większy objętościowy strumień permeatu uzyskano podczas procesu RO2-UF5. Było to prawdopodobnie spowodowane tym, że dodatkowy mechanizm separacji obserwowany podczas RO1-UF10 pozwolił na zatrzymanie cząstek, które nie zostały usunięte podczas RO1-UF5. W związku z czym, substancje te zostały zatrzymane dopiero podczas RO2-UF5 i w tym wypadku stanowiły warstwę ochronną dla membrany. To przypuszczenie zdają się potwierdzać wartości względnej przepuszczalności membrany, która dla RO2-UF5 wyniosła 0,89, a dla RO2-UF10 0,84. Ponadto stwierdzono, że spadek wielkości strumienia w czasie był niewielki, a wydajność membran była zadowalająca.

### 3.5. Polaryzacja stężeniowa i fouling membran

Spadek wydajności procesu w trakcie jego trwania jest zależny od oporów filtracji. Na ich sumę składają się: opór membrany, opór warstwy polaryzacyjnej i opór foulingu. Opór membrany można określić na podstawie wyznaczenia zależności strumienia wody dejonizowanej od ciśnienia. Opór warstwy polaryzacyjnej wynika z właściwości oczyszczanego medium i można go określić jako różnicę pomiędzy wielkością strumienia permeatu otrzymanego podczas procesu a wielkością strumienia wody dejonizowanej mierzoną po procesie. Natomiast opór foulingu (zarówno odwracalnego jak i nieodwracalnego) stanowi różnica pomiędzy wydajnością membrany dla wody dejonizowanej określona przed i po procesie [11]. Na rys.11 porównano wielkości strumieni wody dejonizowanej przed procesem, permeatu oraz wody dejonizowanej po procesie otrzymane dla membran ultrafiltracyjnych (wartości podano w przeliczeniu na jednostkę ciśnienia, czyli dla 0,1 MPa).

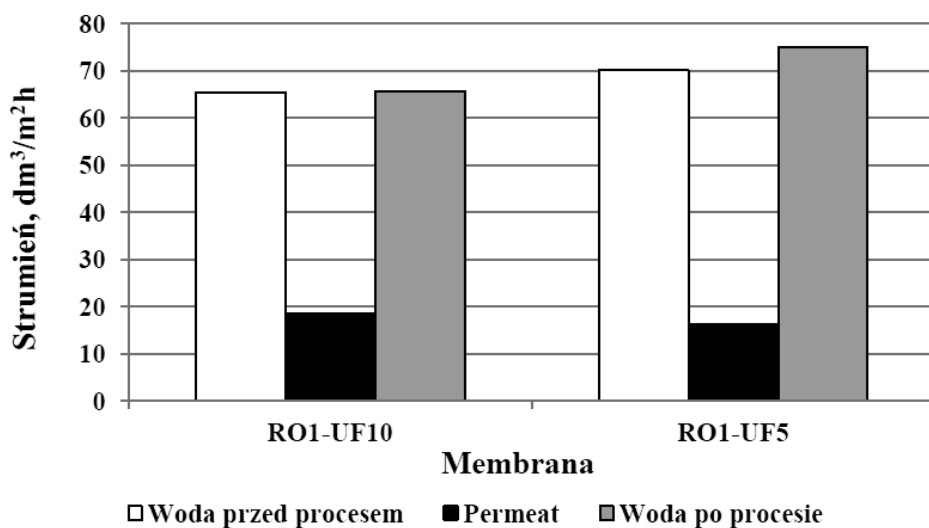


Rys.11. Porównanie strumieni wody dejonizowanej przed procesem, permeatu oraz wody dejonizowanej po procesie otrzymanych dla membran ultrafiltracyjnych

Fig. 11. The comparison of fluxes of deionized water before the process, permeate and deionized water after process obtained for ultrafiltration membranes

Stwierdzono, że na wydajność procesów ultrafiltracji duży wpływ miał zarówno fouling membran, jak i polaryzacja stężeniowa. Strumień wody mierzony po procesie był 94% niższy niż ten mierzony przed procesem dla membrany UF10, zaś dla membrany UF 5 spadek wynosił 88%. Zjawisko polaryzacji stężeniowej skutkowało dodatkowym obniżeniem strumienia permeatu o 70% dla membrany UF10 i o 95% dla membrany odniesieniu do strumienia wody mierzzonego po procesie. W związku z tym ustalono, że naturalne procesy separacji zachodzące w gnojowicy nie były wystarczająco efektywną metodą przygotowania nadawy do filtracji membranowej i należałoby zastosować dodatkowy proces np. wirowania bądź filtracji tkaninowej.

Na rys. 12 porównano strumienie wody dejonizowanej przed procesem, permeatu oraz wody dejonizowanej po procesie uzyskane dla membran osmotycznych pierwszego stopnia doczyszczania.



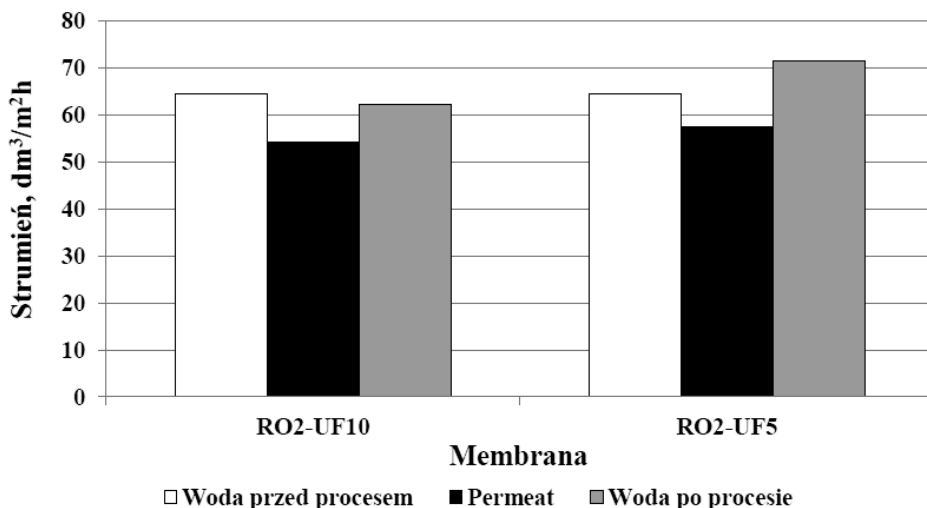
Rys. 12. Porównanie strumieni wody dejonizowanej przed procesem, permeatu oraz wody dejonizowanej po procesie otrzymanych dla membran osmotycznych 1<sup>go</sup> stopnia

Fig. 12. The comparison of fluxes of deionized water before the process, permeate and deionized water after process obtained for 1<sup>st</sup> step osmotic membranes

Zaobserwowano, że wpływ na wydajność procesów odwróconej osmozy pierwszego stopnia doczyszczania miało głównie zjawisko polaryzacji stężeniowej. Spowodowało ono spadek wydajności o 21% w przypadku membrany RO1-UF5 i 28% dla membrany RO1-UF10. Ponadto stwierdzono, że wartość strumienia wody dejonizowanej mierzzonego po procesie była nieco wyższa niż ta mierzona przed procesem, a wzrost ten wyniósł ok. 1% dla RO1-UF10 i 6% dla RO1-UF5. Potwierdziło to wcześniejsze założenie uformowania się łatwo wymywanego placka filtracyjnego na membranie RO1-UF10, który stanowił warstwę ochronną. Jego brak w przypadku membra-

ny RO1-UF5 spowodował prawdopodobnie adsorpcję zanieczyszczeń (organicznych i/lub nieorganicznych) na powierzchni membrany, co skutkowało zmianą jej właściwości (wzrost hydrofilowości).

Na rys. 13 porównano strumień wody dejonizowanej przed procesem, permeatu oraz wody dejonizowanej po procesie uzyskane podczas drugiego stopnia doczyszczania gnojowicy z użyciem procesu odwróconej osmozy.



Rys. 13. Porównanie strumieni wody dejonizowanej przed procesem, permeatu oraz wody dejonizowanej po procesie otrzymanych dla membran osmotycznych 2<sup>go</sup> stopnia przy  $\Delta P=2,0\text{MPa}$

Fig. 13. The comparison of fluxes of deionized water before the process, permeate and deionized water after process obtained for 2<sup>nd</sup> step osmotic membranes at  $\Delta P=2,0\text{MPa}$

W przypadku drugiego stopnia odwróconej osmozy zjawiska polaryzacji stężeniowej i foulingu praktycznie nie miały wpływu na wydajność procesu. Ponadto, również zaobserwowano modyfikację powierzchni membran podczas RO2-UF5.

### 3.6. Jakość filtratów

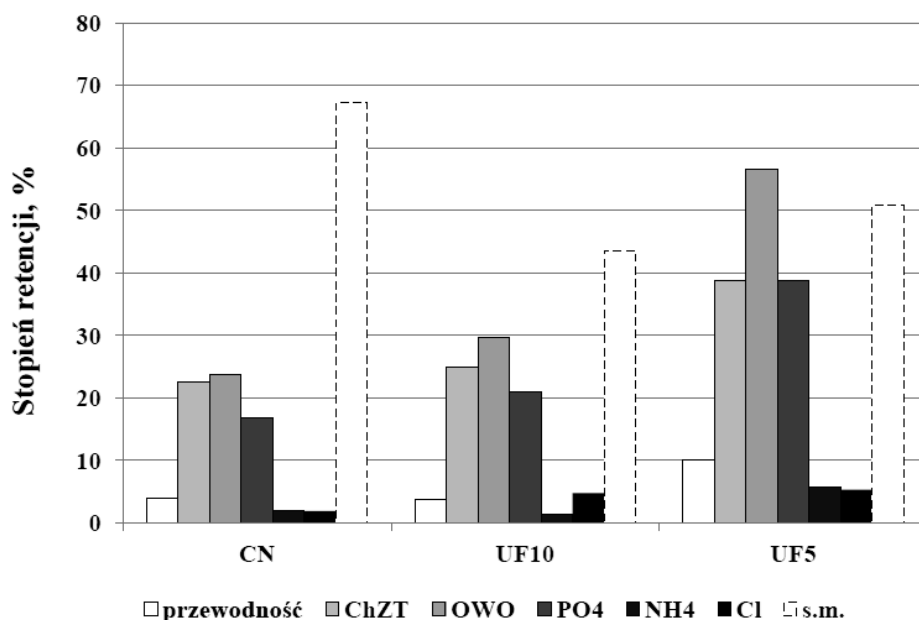
W tabeli 3 podano wartości wskaźników zanieczyszczeń oznaczone w kolejnych oczyszczanych strumieniach, zaś na rys. 14a-c przedstawiono stopnie retencji zanieczyszczeń uzyskane dla poszczególnych procesów oczyszczania.

Tab. 3. Wartości wskaźników zanieczyszczeń zmierzone w oczyszczanych strumieniach

Tab. 3. The values of impurities indicators determined in treated process streams

Parametr	S	CN	UF10	UF5	RO1-UF10	RO1-UF5	RO2-UF10	RO2-UF5
pH	5,98	6,08	6,24	6,37	6,29	6,47	7,46	8,65
Przew., mS/cm	18,80	18,09	17,42	16,28	1,31	1,60	0,05	0,06
ChZT, g/dm <sup>3</sup>	38,0	29,4	22,1	18,0	0,8	1,0	<0,005	<0,005
OWO, mg/dm <sup>3</sup>	11508	8779	6173	3821	209	202	1	2
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , mg/dm <sup>3</sup>	695	578	458	354	7	5	0	0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , mg/dm <sup>3</sup>	2550	2500	2467	2360	155	178	5	8
Cl <sup>-</sup> , mg/dm <sup>3</sup>	1022	1004	956	951	133	164	2	2
sucha masa, g/dm <sup>3</sup>	41,75	13,68	7,72	6,74	n/a	n/a	n/a	n/a

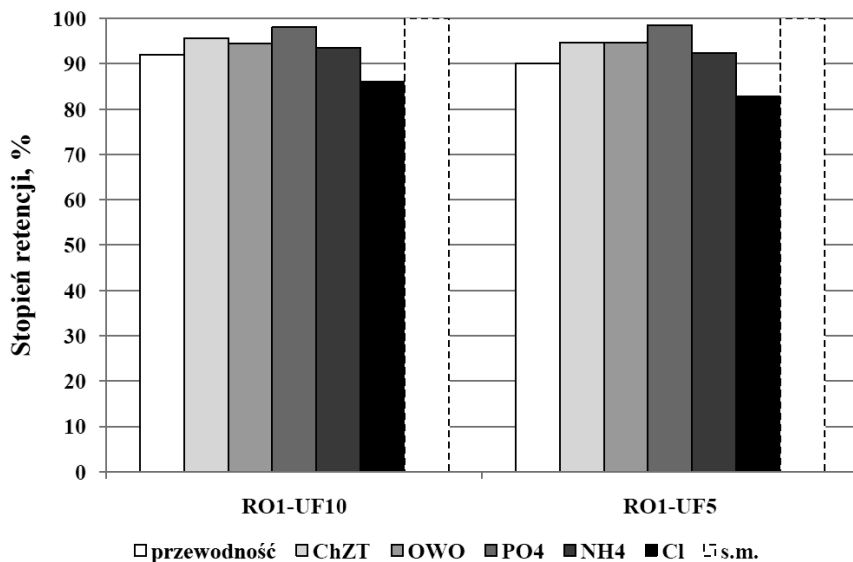
S – surowa gnojowica, CN – ciecz nadosadową, UF10 – filtrat po UF10, UF5 – filtrat po UF5, RO1-UF10 – permeat po RO1-UF10, RO1-UF5 – permeat po RO1-UF5, RO2-UF10 – permeat po RO2-UF10, RO2-UF5 – permeat po RO2-UF5



Rys. 14a. Stopnie retencji uzyskane podczas wstępnego oczyszczania i ultrafiltracji gnojowicy

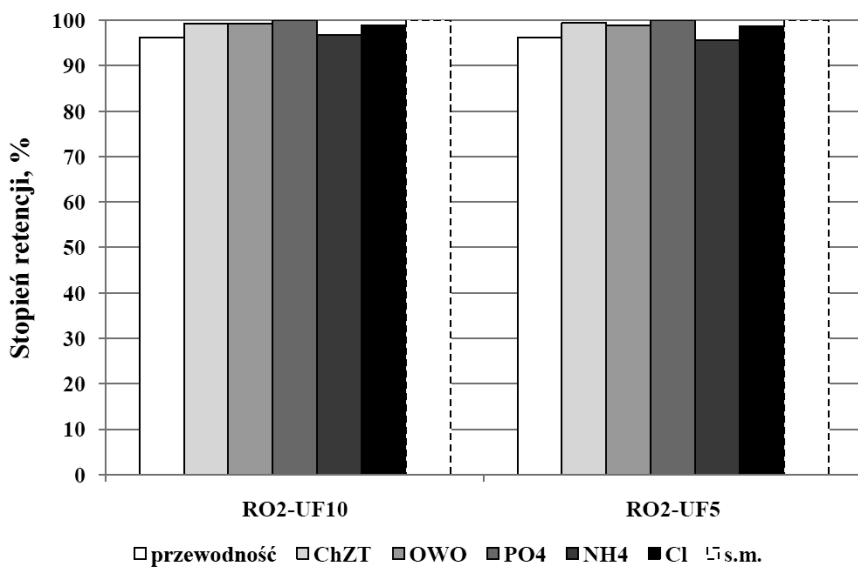
Fig. 14a. Retention rates obtained during preliminary treatment and ultrafiltration of the slurry





Rys. 14b. Stopnie retencji uzyskane podczas pierwszego stopnia odwróconej osmozy

Fig. 14b. Retention rates obtained during 1<sup>st</sup> step reverse osmosis



Rys. 14c. Stopnie retencji uzyskane podczas drugiego stopnia odwróconej osmozy

Fig. 14c. Retention rates obtained during 2<sup>nd</sup> step reverse osmosis

Procesy wstępnej separacji oraz ultrafiltracji wpłynęły głównie na usunięcie zanieczyszczeń organicznych, zawartość których wyrażono jako ChZT oraz OWO. Znacząco zmniejszyła się także ilość suchej masy. Proces prowadzony na membranie UF5 okazał się bardziej efektywny niż ten z użyciem UF10, a uzyskane stopnie retencji były średnio 15-20% wyższe.

Pomimo wysokich stopni retencji wszystkich zanieczyszczeń mieszczących się w granicach od 82-98% uzyskanych zarówno dla RO1-UF10 jak i RO1-UF5 jakość otrzymanego permeatu nie była niesatysfakcjonująca. Drugi stopień doczyszczania pozwolił na otrzymanie wody o parametrach pozwalających na jej ponowne wykorzystanie na farmie, a uzyskane stopnie retencji wahały się w granicy 96-100%.

#### 4. Wnioski

Przeprowadzono badania sprawdzające możliwość zastosowania procesów ultrafiltracji i dwustopniowej odwróconej osmozy do odzysku użytecznej technologicznie wody z gnojowicy trzody chlewnej.

Badania wykazały, że naturalne procesy separacji zanieczyszczeń zachodzące w gnojowicy nie były metodą wystarczającą do przygotowania nadawy do procesu ultrafiltracji. Należałoby zastosować dodatkowo wirowanie bądź filtrację na tkaninach. Zarówno przy filtracji na membranach UF 10 nm oraz UF 5 nm uzyskany strumień permeatu był niezadowolający, a zjawiska polaryzacji stężeniowej oraz foulingu miały znaczny wpływ na wydajność procesu. Permeat z ultrafiltracji doczyszczano z wykorzystaniem dwustopniowej odwróconej osmozy z wykorzystaniem membran kompozytowych poliamidowych o stopniu retencji całkowitej zawartości substancji rozpuszczonych 99%. Uzyskany podczas doczyszczania filtratu z UF10 strumień permeatu był wyższy niż dla UF5. Wynikało to prawdopodobnie z tworzenia się placka filtracyjnego na powierzchni membrany, którego opór nie miał znaczącego wpływu na wydajność procesu, sam zaś placek tworzył dodatkową barierę separacyjną. Na wydajność procesów odwróconej osmozy pierwszego stopnia doczyszczania miało głównie zjawisko polaryzacji stężeniowej. Podczas prowadzenia drugiego stopnia doczyszczania większy objętościowy strumień permeatu uzyskano podczas procesu RO2-UF5. Ponadto stwierdzono, że spadek wielkości strumienia w czasie był niewielki, a wydajność membran była zadowalająca. Zaobserwowano także zmianę właściwości membran osmotycznych spowodowaną prawdopodobnie adsorpcją zanieczyszczeń organicznych i/lub nieorganicznych na powierzchni membrany.

Procesy wstępnej separacji oraz ultrafiltracji wpłynęły głównie na usunięcie zanieczyszczeń organicznych wyrażonych jako ChZT oraz OWO. Znacząco zmniejszyła się także zawartość suchej masy. Pomimo wysokich stopni retencji wszystkich zanieczyszczeń mieszczących się w granicach od 82-98% uzyskanych dla membran osmotycznych pierwszego stopnia jakość otrzymanego permeatu nie była satysfakcjonująca. Drugi stopień doczyszczania pozwolił na otrzymanie wody o parametrach pozwalających na jej ponowne wykorzystanie na farmie.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2012 jako projekt badawczy nr N N523 559038 pt. „Ekologiczne zagospodarowanie gnojowicy z wykorzystaniem technik membranowych”.

## Bibliografia

- [1] Masse L., Masse D.I. and Pellerin Y. The use of membranes for the treatment of manure: a critical review, *Biosystems Engineering*, 2007, 98 371-380.
- [2] GUS, Charakterystyka gospodarstw rolnych w 2007r., Informacje i Opracowania Statystyczne, Warszawa, 2008
- [3] Kutera J. Gospodarka gnojowicą. Wydawnictwo Akademii Rolniczej we Wrocławiu, Wrocław, 1994
- [4] Hjorth M., Christensen K.V. and Christensen M.L. and Sommer S.G. Solid-liquid separation of animal slurry in theory and practice. A review, *Agronomy for sustainable development*, 2010, 30 153-180
- [5] Moset V., Cambra-Lopez M., Estelles F., Torres A.G. and Cerisuelo A. Evolution of chemical composition and gas emissions from aged pig slurry during outdoor storage with and without prior solid separation, *Biosystem Engineering*, 2012, 111 2-10.
- [6] Ustawa o Nawozach i Nawożeniu z dn.10.07.2007 (Dz.U. 2007 nr 147 poz. 1033)
- [7] Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi, Ministerstwo Środowiska, Kodeks Dobrej Praktyki Rolniczej, Warszawa, 2004
- [8] Konieczny K., Kwiecińska A. and 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 (3) 490-498
- [9] Bodzek M., Bohdziewicz J. and Konieczny K. Techniki membranowe w ochronie środowiska, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1997
- [10] Van der Bruggen B., Vandecasteele C., Gestel T.V., Doyen W. and Leysen R. A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production, *Environmental Prog.ress*, 2003, 22 46-56
- [11] Peinemann K.V. and Pereira-Nunes S, Membranes for the life sciences. Volume 4: Membranes for Water Treatment, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2011

