

Stefan Wieczorek

Instytut Budownictwa, Mechanizacji i Elektryfikacji Rolnictwa

Pomorskie Centrum Badań w Gdańsku

BADANIA PROCESU ADSORPCJI AMONIAKU ZAWARTEGO W MIESZANINIE GAZÓW ZNAD POWIERZCHNI GNOJOWICY

Streszczenie

Zaprezentowano kolejne wyniki pracy badawczej wykonywanej w PCB IBMER w Gdańsku, dotyczącej redukcji emisji gazowego amoniaku pochodzenia rolniczego z wykorzystaniem procesu adsorpcji na wybranym, biodegradowalnym adsorbencie organicznym pochodzenia roślinnego. Stanowią one efekt etapu badań, którego celem była weryfikacja skuteczności adsorpcji amoniaku wyznaczonej w badaniach laboratoryjnych (dla gazowej mieszaniny wzorcowej amoniak/powietrze) z wynikami uzyskanymi w naturalnych warunkach mieszaniny zanieczyszczeń gazowych znad powierzchni gnojowicy. Jako materiału filtracyjnego w procesie adsorpcyjnego oczyszczania powietrza z amoniaku używano kory sosnowej – najbardziej efektywnego spośród testowanych biodegradowalnych adsorbentów pochodzenia roślinnego.

Słowa kluczowe: gazy znad powierzchni gnojowicy, emisja amoniaku, adsorpcja, kora sosnowa

Wstęp

W literaturze naukowej i technicznej dotyczącej inżynierii rolniczej można wyodrębnić kilka podstawowych kierunków prowadzonych badań i wdrożeń ich wyników, których celem jest zmniejszenie strat azotu w formie amoniaku emitowanego ze źródeł rolniczych. Proponowane są przede wszystkim metody ograniczania emisji amoniaku z budynków inwentarskich przez zmiany ich rozwiązań konstrukcyjnych i systemów chowu zwierząt [Nawrocki, Myczko 1998; Jugowar 2002; Arogo i in. 2003; Myczko 2003], modyfikację strategii żywienia zwierząt gospodarskich [Myczko, Piotrowski 2000; Jelinek i in. 2004] oraz stosowanie instalacji filtracyjnych (biologicznych - biofiltrów i chemicznych - „płuczek kwaśnych”) [Sheridan i in. 2002; Hansen 2003; Kastner i in. 2004]. Z miejsc przechowywania nawozów naturalnych, zmniejszenie emisji zanieczyszczeń gazowych można uzyskać przez właściwe projektowanie i wykonawstwo zbiorników na płynne odchody zwierzęce [Pietrzak 2001; Hörnig i in. 2001; Van Caenegem i in. 2005], modyfikację gnojowicy i gnojówki (separacja, beztlenowa fermentacja, obróbka elektrochemiczna i in.) [Müller

i in. 1990; Galler 1992; Termeer i in. 1993; Romaniuk 2004], a w przypadku obornika prawidłowe przygotowanie miejsca jego składowania i formowania przyzmu [Bernal i in. 1993; Luo i in. 2004, Dokument referencyjny... 2005]. Znaczące ograniczenie emisji amoniaku można uzyskać na etapie transportu i aplikacji nawozów naturalnych stosując m.in. rozlewacze, aplikatory, iniekcję wysokociśnieniową, urządzenia nawadniające, szybką inkorporację [Kodeks Dobrej... 2002; Dokument referencyjny... 2005].

Publikowane wyniki prac nie wykazały, aby którąkolwiek z metod zmniejszenia emisji amoniaku można uznać za rozwiązującą problem zanieczyszczenia środowiska. Amoniak jest zanieczyszczeniem „wędrującym” przez wszystkie kolejne etapy chowu zwierząt: od obiektu inwentarskiego – miejsca „produkcji” odchodów, poprzez niezbędny etap ich magazynowania, aż do naturalnej utylizacji – aplikacji do gleby. Z tego względu należy uznać, że znaczące ograniczenie emisji amoniaku do otaczającego środowiska przez główne źródło emisji, którym są procesy związane z chowem zwierząt, możliwe jest jedynie przez kompleksowe działania różnymi metodami.

Ponadto stwierdzono, że techniki, które ograniczają emisję NH_3 , zmniejszają też emisję innych lotnych zanieczyszczeń gazowych emitowanych ze źródeł rolniczych, powodując zmniejszenie uciążliwości wynikających z rozprzestrzeniania się przykrych zapachów [Ullman 2005]. Jednak brak w literaturze danych nt. ilościowych korelacji tych zależności.

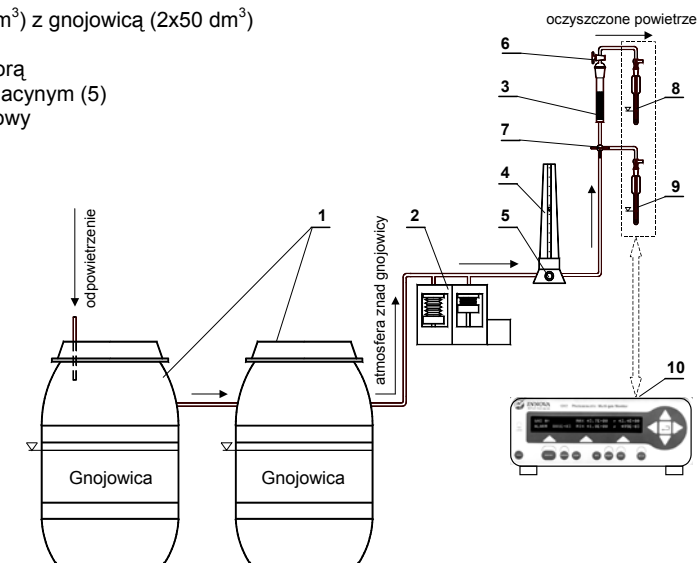
W Pomorskim Centrum Badań (PCB) IBMER w Gdańsku prowadzone są prace, w których do redukcji emisji gazowego amoniaku pochodzenia rolniczego wykorzystuje się jeden z procesów fizycznych – adsorpcję na wybranym, biodegradowalnym adsorbencie organicznym pochodzenia roślinnego [Wieczorek, Stężyła 2004, 2005; Wieczorek 2006, 2007]. Przeprowadzone badania i analiza efektywności adsorpcji amoniaku na wybranych adsorbentach, takich jak: słoma, plewy, siano, kory z drewna iglastego i liściastego, wykazały, że najwyższą skutecznością charakteryzuje się rozdrobniona kora sosnowa.

Celem pracy, której fragment dotyczący weryfikacji wyników badań laboratoryjnych w warunkach rzeczywistych prezentuje niniejszy artykuł, jest wytypowanie spośród znanych biodegradowalnych adsorbentów pochodzenia roślinnego najskuteczniejszego z nich, jako materiału filtracyjnego w procesie oczyszczania powietrza z amoniaku – głównego zanieczyszczenia gazowego procesu produkcji zwierzęcej oraz empiryczne wyznaczenie parametrów procesu adsorpcji, umożliwiającej radykalne zmniejszenie jego emisji do atmosfery. Zastosowany do procesu filtracji i wzbogacony w azot adsorbent, po osiągnięciu założonego stopnia nasycenia amoniakiem, będzie kompostowany i stosowany jako nawóz naturalny.

Warunki badań

Badania adsorpcji amoniaku na korze sosnowej w warunkach rzeczywistych przeprowadzono za pomocą zestawu pomiarowego przedstawionego na rysunku 1.

- 1 - pojemniki PCW (2x110 dm³) z gnojowicą (2x50 dm³)
- 2 - pompa mieszkowa
- 3 - kolumna adsorpcyjna z korą
- 4 - rotametr z zaworem regulacyjnym (5)
- 6 - zawór odcinający przelotowy
- 7 - zawór 2/3-drożny
- 8, 9 - absorbery „kwaśne”
- 10 - analizator gazów



Rys. 1. Schemat zestawu pomiarowego do badań procesu adsorpcji amoniaku z atmosfery nad powierzchnią gnojowicy

Fig. 1. Scheme of measuring set for testing ammonia adsorption from above the slurry surface

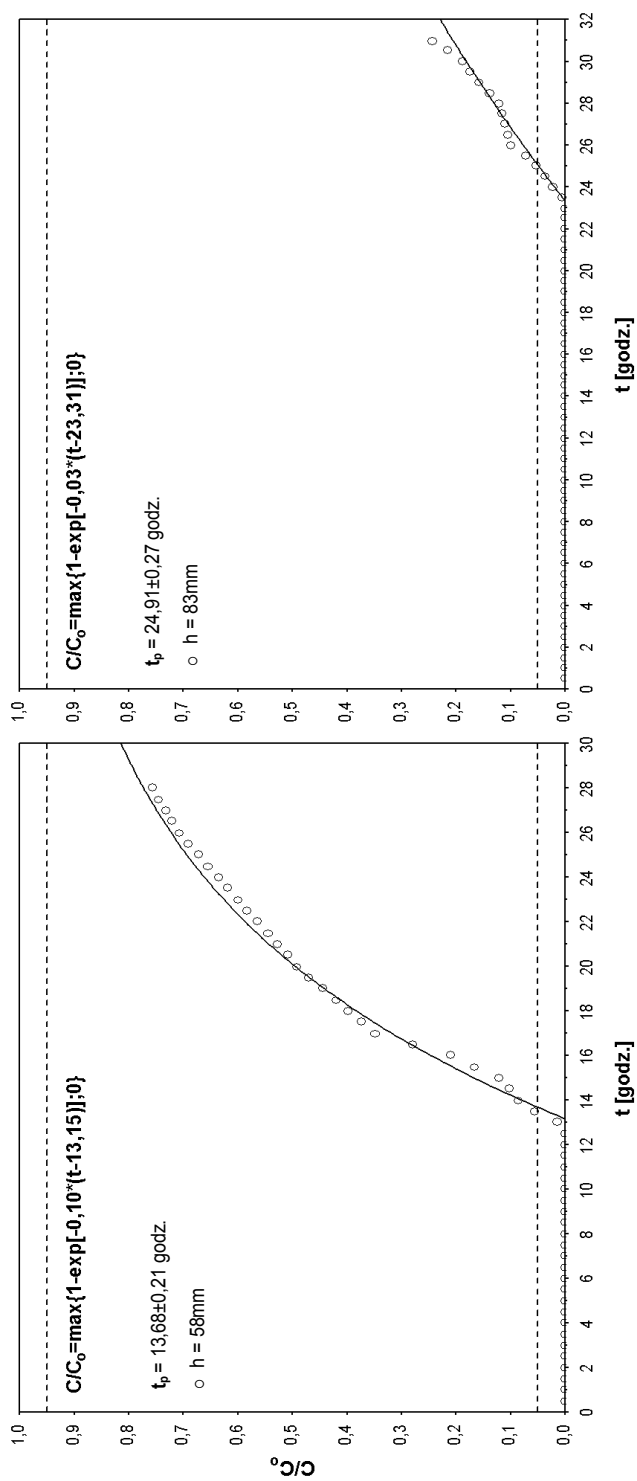
Warunki przeprowadzenia pomiarów:

- | | |
|---|--|
| – gnojowica bydlęca (pH) | 7,6 |
| – temperatura adsorpcji (K) | 293±1 |
| – stężenie NH _{3(G)} (g·m ⁻³) | 230÷260·10 ⁻³ ±8·10 ⁻³ |
| – objętościowe natężenie przepływu fazy gazowej (dm ³ ·h ⁻¹) | 9,5±0,1 |
| – wysokość złoża adsorbentu (mm) | 58, 83±1 |
| – masa adsorbentu (g) | 5,70; 8,10±0,05 |
| – stopień rozdrobnienia kory | frakcji F-1 |

Szczegóły dotyczące stosowanej metodyki badawczej przedstawiono we wcześniejszych publikacjach [Wieczorek, Stężyła 2004; Wieczorek 2008].

Wyniki badań i ich omówienie

Wyniki badań zaprezentowano w formie wykresów $C/C_0 = f(t)$ na rysunku 2, gdzie: C_0 - stężenie amoniaku przed kolumną adsorpcyjną, C - stężenie amoniaku po przejściu przez złożo adsorpcyjne kory, t - czas procesu adsorpcji.



Rys. 2. Wykres zależności stosunku stężenia amoniaku C/C_0 w gazowej mieszaninie nad powierzchnią gnojowicy od czasu adsorpcji t dla ziła kory sosnowej
 Fig. 2. Diagram of ammonia concentration ratio C/C_0 in gas mixture from above the slurry surface depending on adsorption time (t) for pine bark bed

Zgodnie z kryterium cytowanym w literaturze [Paderewski 1999; Gérard, Barthélemy 2003; Netpradit i in. 2004], jako moment decydujący o zakończeniu „eksploatacji” złoża sorpcyjnego przyjęto czas jego przebiccia (t_p), tj. czas, kiedy stosunek C/C_0 monitorowanych wartości stężeń amoniaku przekroczy wartość 0,05.

Uzyskane wyniki badań procesu adsorpcji amoniaku z gazowej mieszaniny wzorcowej i z mieszaniny gazów znad powierzchni gnojowicy na filtrze adsorpcyjnym, charakteryzują się podobną dynamiką zmian stężenia NH_3 mierzonych przed i po przejściu przez złożo kory sosnowej [Wieczorek 2007]. Ilościowej oceny wpływu pozostałych gazów obecnych w odorach pochodzenia rolniczego na efektywność procesu adsorpcji amoniaku dokonano przez porównanie masy zatrzymanego zanieczyszczenia na złożach sorpcyjnych o porównywalnych wysokościach i takim samym stopniu rozdrobnienia kory, przez które przepuszczano mieszaninę gazów znad powierzchni gnojowicy oraz amoniak z gazowej mieszaniny wzorcowej.

Takie porównanie pozwala w sposób pośredni ocenić wpływ pozostałych gazów znad powierzchni gnojowicy na efektywność adsorpcji amoniaku na korze. Przy wzroście czasu kontaktu gazów znad powierzchni gnojowicy ze złożem adsorpcyjnym, wynikającym ze zwiększania wysokości złoża kory, masa zaadsorbowanego amoniaku w porównaniu z wynikami uzyskanymi w warunkach stosowania gazowej mieszaniny wzorcowej, jest względnie niższa. Może to świadczyć o tym, że w bardziej korzystnych warunkach kinetycznych (dłuższym czasie kontaktu faz) następuje wzrost udziału w blokowaniu aktywnych centrów adsorpcyjnych kory innych, obecnych w mieszaninie gazów nad powierzchnią gnojowicy, o mniejszej sile adsorpcji w porównaniu z amoniakiem. Aby stwierdzić, które składniki gazowe obecne w odorach mają wpływ na obniżenie adsorpcji amoniaku, wykonano pomiary stężenia: amoniaku, ditlenku węgla, podtlenku azotu, metanu oraz pary wodnej przed i za kolumną adsorpcyjną ze złożem kory sosnowej. Do badań wykorzystano zestaw pomiarowy (rys. 1) z analityczną opcją wykorzystującą fotoakustyczny analizator gazów typ 1312, jako monitor stężeń ww. składników mieszaniny gazowej. Analiza uzyskanych wyników pomiarów stężeń ww. gazów obecnych w warunkach rzeczywistych nad powierzchnią gnojowicy (C_{G0}) i po przejściu przez filtr adsorpcyjny ze złożem kory sosnowej (C_G) wskazuje jednoznacznie na pełną adsorpcję amoniaku (stężenie $C_G = 0$ przy $C_{G0} = 85 \rightarrow 35 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$), dużą adsorpcję pary wodnej ($C_G \approx 15 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ przy $C_{G0} = 21 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$) oraz nie adsorbowanie się lub zaledwie śladową adsorpcję dwutlenku węgla, podtlenku azotu i metanu ($C_G \approx C_{G0}$).

Wnioski

1. Badania efektywności adsorpcji na korze sosnowej amoniaku z gazowej mieszaniny wzorcowej amoniak/powietrze i z mieszaniny gazów znad powierzchni gnojowicy, charakteryzują się podobną dynamiką zmian stężenia NH_3 mierzonych przed i po przejściu przez złożo sorpcyjne.

2. Analiza wyników badań uzyskanych przy zastosowaniu proponowanej metody zmniejszania emisji amoniaku towarzyszącego produkcji zwierzęcej wskazuje jednoznacznie, że pełnej adsorpcji badanego zanieczyszczenia na złożu kory sosnowej towarzyszy wysoka adsorpcja pary wodnej ($C_G \approx 15 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ przy $C_{G0} = 21 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$) oraz brak lub zaledwie śladowa adsorpcja ditlenku węgla, podtlenku azotu i metanu ($C_G \approx C_{G0}$).

Bibliografia

- Arogo J, Westerman P.W., Heber A.J. 2003. A review of ammonia emissions from confined swine feeding operations. *Trans. ASAE*, 46(3), s. 805-817
- Bernal M.P., Lopez-Real J.M., Scott K.M. 1993. Application of natural zeolites for reduction of ammonia emission during the composting of organic wastes in laboratory composting simulator. *Bioresource Technol.*, 1, s. 35-39
- Dokument referencyjny o Najlepszych Dostępnych Technikach dla Intensywnego Chowu Drobiu i Świń. KE IPPC. 2005. MŚ Warszawa. [http://ippc.mos.gov.pl/preview/custom/BREF_hodowla.pdf].
- Döhler H. i Van der Weghe H. 1991. Ammoniak gehört nicht die Luft. *DLG-Mitteilungen*. 1, s. 32-35
- Galler J. 1992. Ammoniakemission in der Landwirtschaft. *Prakt. Landtech.*, 12, s. 12-14
- Gérard M.C., Barthélemy J.P. 2003. An assessment methodology for determining pesticides adsorption on granulated activated carbon. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 7(2), s. 79-85
- Hansen A.G. 2003. Redukcja odoru w produkcji zwierzęcej – stan i perspektywy. *Mat. konf. nt. Problemy intensyfikacji produkcji zwierzęcej z uwzględnieniem ochrony środowiska i przepisów UE*. IBMER Warszawa, s. 61-68
- Hörnig G i inni. 2001. Ammonia, methane and carbon dioxide emission from laying hens kept in battery cages and aviary system. *Proceedings 2nd Agricultural Engineering Conference of Central and East European Countries "Agricultural Engineering Research in the New Conditions of the 21st Century"*. Prague, CR, s. 36-42
- Jelinek A., Dedina M., Pliva P., Soucek J. 2004. Research of biological agents on reduction of ammonia concentration in stables of intensive farm animals breeding. *Res. Agricult. Eng.* 50(2), s. 43-53
- Jugowar L. 2002. Rozprzestrzenianie się amoniaku z budynków inwentarskich. *J. Res. Appl. Agricult. Eng.- Pr. PIMR*, Vol. 46(2), s. 20-24
- Kastner J. R., Das K.C., Crompton B. 2004. Kinetics of ammonia removal in a pilot-scale biofilter. *Trans. ASAE*. 5(47), s. 1867-1878
- Kodeks Dobrej Praktyki Rolniczej. 2002. MRiRW, MŚ, Warszawa

- Luo J., Kulasegarampillai M., Bolan N., Donnison A. 2004. Control of gaseous emissions of ammonia and hydrogen sulphide from cow manure by use of natural materials. *N.Z. J. Agric. Res.* 47(4), s. 545-556
- Müller W., Sauer G., Zimmermann E. 1990. Erfahrungen mit dem Güllebehandlungsverfahren Oligolyse. *Landtechnik*, 3, s. 116-120
- Myczko A. 2003. The influence of the mode of pig raising on the level of ammonia emission from buildings. *Tragen Poznań*, s. 87-110
- Myczko A. i Piotrowski M. 2000. Ekspertyza sypkiego preparatu do dezynfekcji i sanityzacji - Dezosan Wigor®. IBMER Poznań (X-XI 2000)
- Netpradit S, Thiravetyan P, Towprayoon S. 2004. Evaluation of metal hydroxide sludge for reactive dye adsorption in a fixed-bed column system. *Water Res.* 38(1), s. 71-78
- Nawrocki L., Myczko A. 1998. Ograniczenie strat amoniaku w trakcie pozyskiwania i kumulacji ciepła fermentacyjnego. *Probl. Inż. Roln.* 4(22), s.131-136
- Paderewski M.L. 1999. Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej. WNT, Warszawa
- Pietrzak S. 2001. Sposoby ograniczenia emisji amoniaku z produkcji rolnej. *Mat. konf. „Problemy intensyfikacji produkcji zwierzęcej z uwzględnieniem ochrony środowiska i przepisów UE”*. IBMER, Warszawa, s. 194-202
- Romaniuk W. 2004. Ekologiczne systemy gospodarki obornikiem i gnojowicą. IBMER, Warszawa
- Sheridan B., Curran T., Dodd V., Colligan J. 2002. Biofiltration of odour and ammonia from a pig unit – a pilot-scale study. *Biosystems Eging.* 82(4), s. 441-453
- Termeer W.C., Warman P.R. 1993. Use of mineral amendments to reduce ammonia losses from dairy - cattle and chicken - manure slurries. *Bioresource Technol.* 3, s. 217-222
- Ullman J.L. 2005. Remedial activities to reduce atmospheric pollutants from animal feeding operations. *Agr. Engng. Intl.* VII, Inv. Paper No. 9, 39 s.
- Van Caenegem L., Dux. D, Steiner B. 2005. Abdeckungen für Güllensilos. *Technische und finanzielle Hinweise. FAT-Berichte*, 631, s. 1-16
- Wieczorek S. 2006. Wyznaczenie efektywności adsorpcji amoniaku emitowanego w produkcji zwierzęcej, na wybranym, biodegradowalnym adsorbencie organicznym. *Probl. Inż. Roln.*, 4(54), s. 107-112
- Wieczorek S. 2007. Badanie wpływu stężenia amoniaku na efektywność jego adsorpcji na złożu kory drzewnej. *Probl. Inż. Roln.*, 3(57), s. 135-141
- Wieczorek S. 2007. Kinetika adsorpcji amoniaka obrazowanowo obiektami żywotnowodstwa. *Sbornik naucznych trudow Rosijskaja Akademia Nauk.*, T.1, s. 139-143

Wieczorek S. 2008. Assessing the influence of adsorbent bed (tree bark) parameters on the reduction of ammonia emission from animal husbandry. Polish Journal of Environmental Studies. 17(1), s. 147-154

Wieczorek S., Stężala S. 2004. Próba wytypowania efektywnego, biodegradowalnego adsorbentu i parametrów adsorpcji amoniaku z fazy gazowej powietrze/amoniak. Probl. Inż. Roln., 1(47), s. 77-86

Wieczorek S., Stężala S. 2005. Ocena drewnianej kory jako adsorbentów gazowego amoniaku. Sbornik naučných trudov Rosijskaja Akademia Nauk. T. 7, s. 202-208

Wyniki badań przedstawione w niniejszym artykule zostały wygłoszone na XIV Międzynarodowej Konferencji Naukowej nt. Problemy intensyfikacji produkcji zwierzęcej z uwzględnieniem ochrony środowiska i przepisów UE. 23-24.09.2008 r. w IBMER Warszawa.