

Krystyna Konieczny, Anna Kwiecińska

ODZYSK WODY Z GNOJOWICY TRZODY CHLEWNEJ – WYNIKI BADAŃ LABORATORYJNYCH

Streszczenie. Intensyfikacja hodowli trzody chlewnej powoduje powstawanie dużych ilości odpadów w postaci gnojowicy. Obecnie jest ona po stabilizacji beztlenowej wykorzystywana jako nawóz rolniczy oraz, w nieznacznym stopniu, jako substrat w produkcji biogazu i kompostu. Metody te są jednak niewystarczające, a także posiadają znaczne ograniczenia.

Celem przeprowadzonych badań było zastosowanie zintegrowanego procesu filtracji tkaninowej/dwustopniowej ultrafiltracji/nanofiltracji do odzysku wody z gnojowicy świńskiej. Zastosowano membrany ultrafiltracyjne z polifluorku winylidenu (PVDF) oraz polieterosulfonu (PES) o granicznej rozdzielczości (ang. *cut-off*) odpowiednio 100 kDa oraz 10 kDa. Etap doczyszczania prowadzono na membranie nanofiltracyjnej z poliamidu (PA) o współczynniku zatrzymania chlorków na poziomie 30-50%. Dzięki zaproponowanej technologii uzyskano wodę o jakości odpowiedniej do ponownego wykorzystania technologicznego (np. nawadnianie pól, mycie obór). Stosunek objętości oczyszczonego strumienia do objętości surowej gnojowicy wyniósł 30%.

Słowa kluczowe: gnojowica świńska, odzysk wody, techniki membranowe.

WPROWADZENIE

Intensyfikacja hodowli trzody chlewnej skutkuje powstawaniem dużych ilości odpadów, których główną frakcją stanowi gnojowica. Jest to mieszanina odchodów zwierzęcych oraz wody technologicznej używanej do mycia zwierząt oraz pomieszczeń hodowlanych. Skład gnojowicy jest bardzo zróżnicowany i zależy od wielu czynników m.in. liczby oraz wieku hodowanych zwierząt, rodzaju stosowanej paszy, ilości zużywanej wody, sposobu przechowywania, pory roku oraz warunków atmosferycznych (ilość opadów, nasłonecznienie) [9]. Świeża gnojowica świńska zawiera: sucha masa 1,8-7,5% (średnio 5%), ChZT 10-26 g/dm³ (średnio 14 g/dm³), N_{cał} 1,2-5,8 g/dm³ (średnio 3,5 g/dm³), fosfor 0,46-2,00 g/dm³ (średnio 0,68 g/dm³), potas 1-4 g/dm³ (średnio 1,9 g/dm³) [5].

W Polsce powstaje ok.70 mln m³ gnojowicy rocznie [4]. Głównie jest ona po procesie stabilizacji stosowana jako nawóz rolniczy (ok. 21 mln m³), jedynie niewielka część utylizowana jest w procesach produkcji biogazu bądź kompostu. Metody są jednak znacznie ograniczone. Gnojowicę można wywozić na pola w okresie od

Krystyna KONIECZNY, Anna KWIECIŃSKA – Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Zakład Chemii Sanitarnej i Procesów Membranowych, Politechnika Śląska

1 marca do 30 listopada, przy zachowaniu maksymalnej dawki azotu 170 kg/ha/rok (ok 45 m³ gnojowicy/ha/rok) [14]. Ponadto gnojowicę należy przechowywać w szczelnych zbiornikach umożliwiających gromadzenie co najmniej 4-miesięcznej produkcji [13]. Oznacza to obowiązek budowania specjalnie uszczelnianych zbiorników, co wiąże się ze znaczącymi kosztami. Nawożenie pól gnojowicą czy też używanie jej do produkcji kompostu oddziałuje w znaczący sposób na środowisko. Główne zagrożenia to przedostawanie się związków azotu i fosforu do wód zarówno podziemnych (zanieczyszczenie ujęć wody pitnej) jak i powierzchniowych (problem eutrofizacji) oraz emisja odorów, głównie amoniaku (zanieczyszczenie powietrza) [10, 16]. W przypadku produkowania biogazu i kompostu z użyciem gnojowicy istnieje potrzeba zapewnienia odpowiedniej ilości materiału strukturotwórczego np. resztek poźniwnych, a dodatkowo w procesie fermentacji wciąż pozostaje problem utylizacji odcieków z bioreaktora. Dodatkowo pozostaje problem utylizacji pozostałej części produkowanej gnojowicy, która traktowana jest jako ścieki i wymaga nieatrakcyjnych technologicznie i ekonomicznie metod oczyszczania.

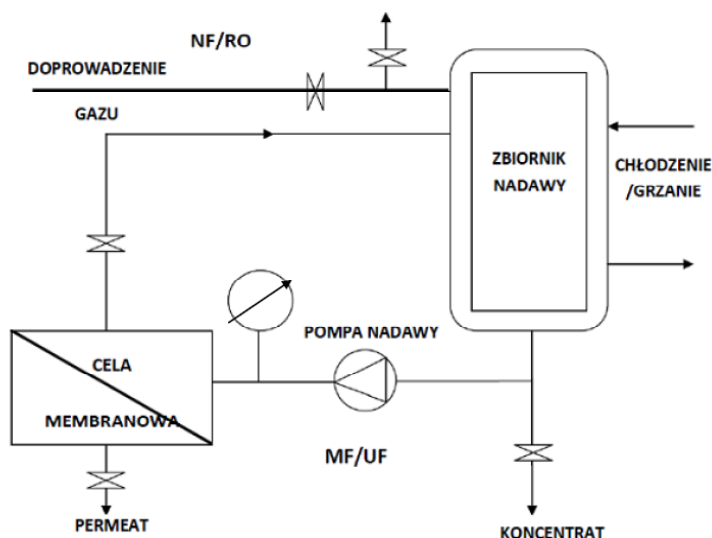
Wysoki stopień uwodnienia gnojowicy (ponad 90% zawartości wody) sprawia, iż może ona być postrzegana jako źródło wody [7]. Założenie to może zostać spełnione w przypadku zastosowania nisko- oraz wysokociśnieniowych procesów membranowych, które znajdują coraz szersze zastosowanie w oczyszczaniu różnego rodzaju ścieków [1]. Wiadome jest, że dzięki technikom membranowym gwarantowane jest praktycznie całkowite usunięcie mikroorganizmów [6]. Procesy mikro- i ultrafiltracji, w których stosuje się membrany o rozmiarach porów odpowiednio 0,1-10 μm i 2-100 nm pozwalają na zatrzymywanie zarówno bakterii jak i wirusów oraz form przetrwalnikowych mikroorganizmów patogennych [15]. Dzięki temu otrzymywany permeat może zostać ponownie wykorzystany jako bezpieczna sanitarnie woda technologiczna do mycia zwierząt, obiektów hodowlanych lub do nawadniania pól [3, 11, 12]. Koncentrat powstający podczas procesu jest wysokoskoncentrowaną mieszaniną substancji odżywczych i może być wykorzystany zarówno do celów nawozowych jak i w produkcji biogazu bądź kompostu [2, 8, 17].

CEL I METODYKA BADAŃ

Celem przeprowadzonych badań było określenie efektywności zintegrowanego systemu filtracji tkaninowej, dwustopniowej ultrafiltracji oraz nanofiltracji do odzysku wody z gnojowicy trzody chlewnej. Skuteczność procesu oceniano na podstawie jakości otrzymanego permeatu oraz wydajności membran.

Substratem do badań była gnojowica trzody chlewnej pochodząca z wielkoprzemysłowej fermi hodowlanej w woj. śląskim. Próbę o łącznej objętości 50 dm³ pobierano z kilku punktów laguny o objętości 13000 m³ zlokalizowanej na fermie. Surową gnojowicę przepuszczano przez laboratoryjną prasę filtracyjną, w której umieszczono tkaninę MTX 90 firmy Yagra. Otrzymany filtrat wprowadzano na

urządzenie do filtracji membranowej Cell CF1 firmy KOCH Membrane Systems, którego schemat przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat laboratoryjnej instalacji do filtracji membranowej KMS Cell CF1

Fig. 1. The scheme of the laboratory installation for membrane filtration KMS Cell CF1

Jednostka wyposażona w zbiornik nadawcy o objętości 500 cm³ pracowała w systemie krzyżowym (ang. *cross-flow*). Podczas filtracji stosowano membrany płaskie o efektywnej powierzchni rozdziálu 28 cm².

W pierwszym etapie ultrafiltracji stosowano membranę z polifluorku winylidenu (PVDF) o granicznej rozdzielczości (ang. *cut off*) 100 kDa (UF100). W drugim etapie wykorzystano membrany z polietersulfonu (PES) o granicznej rozdzielczości 10 kDa (UF10). Etap doczyszczania prowadzono z wykorzystaniem membran nanofiltryacyjnych z poliamidu (PA) o współczynniku zatrzymania chlorków 30-50% (NF). Wszystkie membrany zostały dostarczone przez firmę KOCH. Ciśnienie transmembranowe podczas kolejnych filtracji wynosiło: UF100 – 0,3 MPa, UF10 – 0,5 MPa, NF – 3,0 MPa.

W otrzymywanych strumieniach procesowych oznaczano: pH, przewodność, ChZT, stężenia OWO (ogólny węgiel organiczny), WN (węgiel nieorganiczny), WO (węgiel ogólny), N_{cat.} (azot całkowity) oraz jonów NH₄⁺, Cl⁻, SO₄²⁻. Oznaczenia wskaźników: ChZT, zawartość N_{cat.} oraz NH₄⁺ wykonano zgodnie z metodyką firmy Merck. Stężenia jonów Cl⁻ i SO₄²⁻ określano przy użyciu chromatografu jonowego DX 120 firmy Dionex. Poszczególne formy związków węgla oznaczano na analizatorze węgla Multi N/C firmy Jena Analytic.

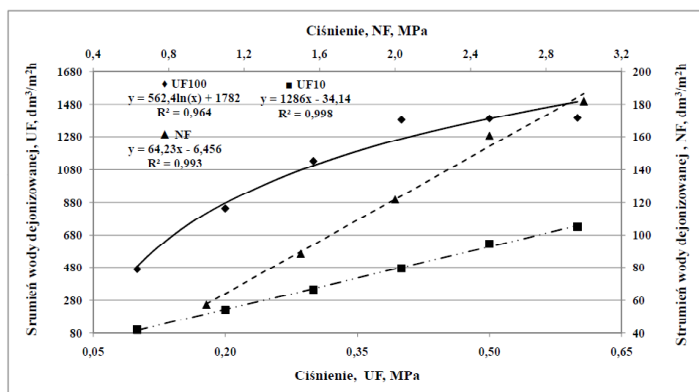
Przed rozpoczęciem procesu właściwej filtracji gnojowicy dla wszystkich stosowanych membran wyznaczono zależności wielkości strumienia wody dejonizowa-

nej od ciśnienia. Po zakończeniu procesu membrany płukano wodą dejonizowaną oraz określano stopień odzysku początkowej wydajności.

WYNIKI ORAZ DISKUSJA

Charakterystyka membran

Przed rozpoczęciem filtracji gnojowicy dla wszystkich stosowanych membran wyznaczono zależność pomiędzy wielkością strumienia wody dejonizowanej, a ciśnieniem transmembranowym (rys. 2) w zakresach: dla membran UF100 i UF10: 0,1 – 0,6 MPa; dla membrany NF 1,0 – 3,0 MPa. Wzrost ciśnienia powyżej 0,4 MPa nie wpływał na wielkość strumienia wody w przypadku membrany UF100, podczas gdy dla membran UF10 i NF zaobserwowano stały wzrost strumienia w całym zakresie ciśnienia.



Rys. 2. Zależność wielkości strumienia wody dejonizowanej od ciśnienia dla membran UF100, UF10 i NF
Fig. 2. The dependence of the deionized water flux on pressure for membranes UF100, UF10 and NF

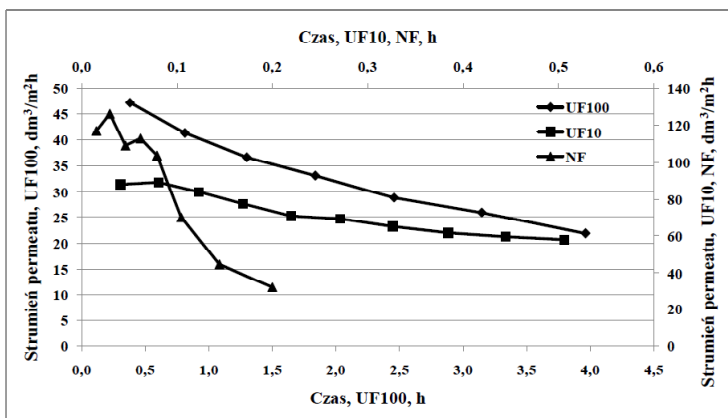
Ocena efektywności procesów filtrycyjnych

Wyniki badań pokazują, że zaproponowany system może zostać wykorzystany do odzysku wody z gnojowicy. Zaobserwowano, że wartość pH nieznacznie wzrastała (od 7,45 w gnojowicy surowej do ok. 9,03 w permeacie NF) wraz z kolejnymi etapami, przewodność zaś malała (od 20,04 mS w gnojowicy surowej do ok. 2,53 mS w permeacie NF). Zawartość zanieczyszczeń organicznych wyrażona jako ChZT i OWO oraz nieorganicznych form węgla zmniejszała się w kolejnych etapach. Procesy filtracji tkaninowej i ultrafiltracji praktycznie nie wpłynęły na obniżenie zawartości azotu całkowitego oraz jonów amonowych w oczyszczanych strumieniach. Znaczący spadek wartości tych parametrów obserwowano dopiero na etapie nanofiltracji. Stwierdzono podobny charakter obniżenia analizowanych wskaźników o charakterze jonowym, ocenianych w poszczególnych procesach filtracji (dla stężeń jonów Cl^- oraz SO_4^{2-}). Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 1. Otrzymany w końcowym etapie permeat mógł być traktowany jako woda użyteczna technologicznie lub do nawadniania pól.

Tabela 1. Porównanie parametrów gnojowicy surowej i strumieni procesowych
Table 1. Comparison of liquid manure parameters and process streams

Parametr	Jednostka	Gnojowica surowa	Filtrat MTX-90	Permeat UF100	Permeat UF10	Permeat NF
pH	-	7,45	8,2	8,34	8,42	9,08
Przewodność	mS	20,04	19,53	18,4	15,79	2,53
WO	mg/dm ³	5555	5495	2500	2025	150,5
WN	mg/dm ³	1547,5	1495	1362,5	1053,5	114,5
OWO	mg/dm ³	4007,5	4000	1137,5	971,5	36
Cl ⁻	mg/dm ³	1347	1258	1154	1059	400
SO ₄ ²⁻	mg/dm ³	331	330	328	56	0
N-NH ₄ ⁺	mg/dm ³	2940	2720	2720	2420	316
N _{tot}	mg/dm ³	3140	3130	3130	2450	320
ChZT	mgO ₂ /dm ³	22000	20400	5120	3615	150

Podczas filtracji gnojowicy zauważono zmniejszenie wielkości strumieni permeatów w czasie trwania procesu dla wszystkich membran (rys. 3). W przypadku membran UF100 i UF10 spadki te miały miejsce podczas całego procesu, a podczas NF stawały się zauważalne po około 0,5 h. Stosunek objętości permeatu NF do objętości surowej gnojowicy wyniósł 30%.

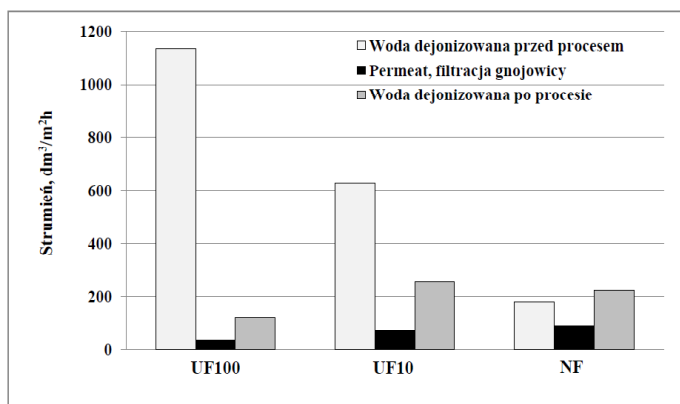


Rys. 3. Spadek strumieni permeatów w czasie procesu oczyszczania gnojowicy
Fig. 3. The decline of permeate fluxes during pig slurry treatment.

Płukanie i fouling membran

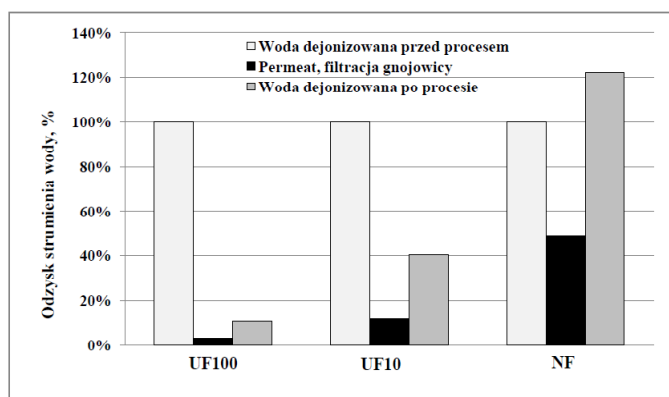
Zaobserwowany podczas procesu filtracji gnojowicy spadek strumienia permeatu spowodowany był przez zjawiska foulingu oraz scalingu, czyli odkładania się zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych na powierzchni oraz w porach membran, które mogą mieć charakter zarówno nieodwracalny jak i odwracalny. Po za-

kończeniu procesu filtracji membrany płukano wodą dejonizowaną jednocześnie oznaczając jej strumień (rys. 4).



Rys. 4. Porównanie wielkości strumieni wody dejonizowanej (przed i po procesie) oraz permeatów
Fig. 4. The comparison of deionized water (before and after the process) and permeate fluxes

W przypadku membran UF odzysk strumienia wody dejonizowanej wahał się w przedziale od ok.10% (UF100) do ok. 40% (UF10). Oznacza to, że spadek wydajności spowodowany był przez oba rodzaje foulingu oraz scalingu. Ciekawe zjawisko zaobserwowano w odniesieniu do membrany NF, dla której odzysk strumienia wyniósł 122%. Było to prawdopodobnie spowodowane przez odkładanie substancji zawartych w gnojowicy (związki organiczne, jony wapnia) na powierzchni membrany, które są przyczyną występowania jedynie odwracalnej formy blokowania membran (rys. 5) oraz mają wpływ na właściwości transportowe (wzrost hydrofilowości).



Rys. 5. Wzrost/spadek strumieni wody dejonizowanej oraz permeatów w odniesieniu do początkowego strumienia wody

Fig. 5. The increase/decrease of deionized water and permeate fluxes referring to the initial deionized water flux

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania pokazują, że możliwy jest odzysk wody z gnojowicy trzody chlewnej z wykorzystaniem zintegrowanego systemu filtracji tkaninowej/dwustopniowej ultrafiltracji/nanofiltracji. Główną korzyścią wynikającą z zastosowania takiego układu jest znaczące zmniejszenie objętości gnojowicy. Pomimo, że koszty wody uzyskanej dzięki proponowanej technologii będą wyższe niż cena wody przemysłowej, to jednak oszczędności wynikające z ograniczenia zapotrzebowania przestrzeni na zbiorniki magazynujące, zmniejszenie rozmiarów zbiorników, zmniejszenie częstotliwości transportu gnojowicy na pola oraz wykorzystanie odzyskanej wody uatrakcyjniają ekonomikę procesu. Dodatkową zaletą jest zachowanie właściwości nawozowych gnojowicy. Powstający koncentrat jest częściowo odwodnioną mieszaniną składników odżywczych i również może być wywożony na pola lub wykorzystany do produkcji biogazu rolniczego czy też kompostu (ścieki po fermentacji). Wyeliminowany jest także problem odcieków z fermentora, które również mogą być wprowadzane na moduły membranowe.

Podczas prowadzenia procesów filtracji miały miejsce zjawiska foulingu i scalingu prowadzące do spadku wydajności membran. W przypadku membran UF100 i UF10 zjawiska te występowały w obydwu formach tj. odwracalnej i nieodwracalnej, podczas gdy w procesie doczyszczania były to procesy o charakterze odwracalnym.

Stwierdzono ponad 100% odzysk początkowego objętościowego strumienia wody po płukaniu membrany NF, po procesie nanofiltracji gnojowicy. Zjawisko to było spowodowane całkowitym usunięciem odkładających się zanieczyszczeń na powierzchni membran, głównie związków organicznych oraz jonów wapnia wpływających na zmianę właściwości transportowych membrany. Świadczy to o małej skłonności tych membran do zatykania (nie ma foulingu o charakterze nieodwracalnym) a jedynie występowaniu foulingu o charakterze odwracalnym.

Uzyskany w końcowym etapie permeat może zostać ponownie wykorzystany jako bezpieczna sanitarnie woda przemysłowa do płukania obiektów hodowlanych oraz zwierząt, a także do nawadniania pól.

PODZIĘKOWANIA

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. Bodzek M., Konieczny K., 2002, Możliwość zastosowania technik membranowych w inżynierii środowiska, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, 12, 191-228.

- Buelma G., Dube R., Turgeon N., 2008, Pig manure treatment by organic bed biofiltration, *Desalination*, 231, 297-304.
- Fugere R., Mameri N., Gallot J.E., Comeau Y., 2005, Treatment of pig farm effluents by ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, 255, 225-231.
- GUS, Departament Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej, Departament Pracy i Warunków Życia, 2008, Charakterystyka Gospodarstw Rolnych w 2007r., Informacje i Opracowania Statystyczne, Warszawa.
- Hus S., 1995, Chemia wody, ścieków i gnojowicy, Wydawnictwo Akademii Rolniczej we Wrocławiu, Wrocław, 63.
- Jacangelo J.G., Rhodes Trussell R., Watson M., 1997, Role of membrane technology in drinking water treatment in the United States, *Desalination*, 113, 119-127.
- Konieczny K., Kwiecińska A., 2010, The treatment of manure with the use of pressure-driven membrane techniques, *ACEE - Architecture, Civil Engineering, Environment*, 2, 3, 93-96.
- Koyuncu I., Topacik D., Turan M., Celik M.S., Sarikaya H.Z., 2001, Application of the membrane technology to control ammonia in surface water, *Water Science and Technology, Water Supply*, 1, 117-124.
- Kutera J., Gospodarka gnojowicą, 1994, Wydawnictwo Akademii Rolniczej we Wrocławiu, Wrocław, 24.
- Luth, R.P., Germain, P., Lacornte, M., Landrain, B., Li, Y., Cluzeau, D., 2011, Earthworm effects on gaseous emissions during vermifiltration of pig fresh slurry, *Bioresource Technology*, 102, 4, 3679-3686.
- Masse L., Masse D.I., Pellerin Y., 2007, The use of membranes for the treatment of manure: a critical review, *Biosystem Engineering*, 98, 371-380.
- Masse L., Masse D.I., Pellerin Y., 2008, The effect of pH on the separation of manure nutrients with reverse osmosis membranes, *Journal of Membrane Science*, 325, 914-919.
- Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi, Ministerstwo Środowiska, 2004, Kodeks Dobrej Praktyki Rolniczej, Warszawa.
- Ustawa o nawozach i nawożeniu z dnia 10.07.2007r., Dz.U. z 2007r, nr 147, poz. 1033.
- Van der Bruggen B., Vandecasteele C., Gestel T.V., Doyen W., Leysen R., 2003, A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production, *Environmental Progress*, 22, 46-56.
- Velthof, G.L., Mosquera, J., 2011, The impact of slurry application technique on nitrous oxide emission from agricultural soils, *Agriculture, Ecosystems and Environment* 140, 1-2, 298-308.
- Yetilmeszoys K., Sapci-Zengin Z., 2009, 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*, 166, 260-269.

THE RECOVERY OF WATER FROM PIG SLURRY – LABORATORY STUDY RESULTS

Abstract. The intensification of pig farming results in the production of huge amount of wastes in the form of slurry. Nowadays, it is applied as a fertilizer and, in much lower extent, as a substrate for biogas and compost production. However, these methods are not enough sufficient to utilize to total amount of the slurry, and also very often limited.

The aim of the presented study was to apply the integrated system of cloth filtration/two-step ultrafiltration/nanofiltration for recovery of water from pig slurry. Ultrafiltration PVDF and PES membranes of cut-off 100 kDa and 10 kDa, respectively, were used. The polishing step was performed with the use of PA nanofiltration membrane of chlorides retention 30-50%. The proposed system allowed to recover water of useable quality (field irrigation, farmhouses washing). The ratio of the finally treated stream volume to the crude slurry volume was equal to 30%.

Keywords: pig slurry, water recovery, membrane techniques.