

Prace Naukowe
Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej

Monografie

7



Agnieszka Urbanowska

Oczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu pochodzenia komunalnego z wykorzystaniem zintegrowanych procesów membranowych



Prace Naukowe
Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej

Monografie

7

Agnieszka Urbanowska

Oczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu pochodzenia komunalnego z wykorzystaniem zintegrowanych procesów membranowych



*Prace Naukowe Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej. Monografie są kontynuacją
Prac Naukowych Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej. Seria: Monografie*

Recenzenci

Mariola RAJCA

Katarzyna MAJEWSKA-NOWAK

Opracowanie i korekta

Katarzyna SOSNOWSKA

Zdjęcie na okładce

Clay BANKS, Unsplash

Projekt graficzny oraz skład i łamanie

Janusz M. SZAFRAN

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej książki, zarówno w całości, jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny, fotograficzny i inny bez zgody wydawcy i właściciela praw autorskich.

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2022

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

<http://www.oficyna.pwr.edu.pl>

<https://ksiegarnia.pwr.edu.pl>

oficwyd@pwr.edu.pl

zamawianie.ksiazek@pwr.edu.pl

ISBN 978-83-7493-198-4

Druk i oprawa: beta-druk, www.betadruk.pl

poferment, biogazownia odpadów komunalnych, mikrofiltracja,
ultrafiltracja, nanofiltracja, wymuszona osmoza, proces zintegrowany

Agnieszka URBANOWSKA¹

Oczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu pochodzenia komunalnego z wykorzystaniem zintegrowanych procesów membranowych

Malejąca dostępność zasobów surowców nieodnawialnych jest powodem zmian w zakresie strategii zawiązanych z szeroko pojętą ochroną środowiska, ukierunkowanych na rozwój tzw. czystych produkcji. Zmiany te mogą być realizowane przez np. wyeliminowanie lub zmniejszanie ilości powstających zanieczyszczeń oraz wytwarzanie produktów możliwych do ponownego wykorzystania. Według zasad czystej produkcji odpady powinny stanowić nowe, pełnowartościowe produkty.

Rosnąca ilość odpadów komunalnych stanowi problem zarówno natury środowiskowej, jak i ekonomicznej. W związku z tym podejmuje się działania związane z ograniczaniem wytwarzania odpadów oraz odzyskiem substancji w nich zawartych. Aktualnie za najbardziej korzystną metodę utylizacji odpadów uznaje się beztlenowe przekształcanie biologiczne, prowadzące do produkcji zielonej energii (biogazu) oraz nawozu organicznego. Funkcjonowanie biogazowni związane jest z powstawianiem dużych ilości masy pofermentacyjnej, odpowiadającej w przybliżeniu masie substratów wykorzystywanych w procesie fermentacji.

Jednym z racjonalnych sposobów zagospodarowania pofermentu jest odzysk wody oraz substancji odżywczych, które w następnej kolejności mogą być wykorzystywane rolniczo bez potrzeby magazynowania lub sprzedawane na rynku nawozowym. W ostatnim czasie, ze względu

¹ Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Inżynierii Ochrony Środowiska, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław. Email: agnieszka.urbanowska@pwr.edu.pl

na postępujący deficyt wody stosowanej m.in. w rolnictwie, coraz częściej poferment zaczyna się traktować nie tylko jako alternatywny nawóz, ale także jako źródło wody. Jednak aby odzyskana woda mogła posłużyć do nawadniania upraw, musi zostać tak oczyszczona, aby ewentualne zanieczyszczenia pochodzące z fermentowanej biomasy nie powracały do środowiska.

W niniejszej monografii przedstawiono badania nad możliwością zastosowania zintegrowanych procesów membranowych do oczyszczania ciekłego pofermentu, tak aby w dalszych krokach możliwe było odzyskanie z niego wody do celów rolniczych. Przedmiotem badań była ciekła frakcja pofermentu pochodzącego z biogazowni przetwarzającej frakcję organiczną odpadów komunalnych, usytuowanej w jednym z polskich zakładów gospodarki odpadami w województwie dolnośląskim. W pierwszym etapie badano skuteczność podczyszczania ciekłej frakcji pofermentu w konwencjonalnych procesach oczyszczania, tj. w procesie sedymentacji, filtracji, koagulacji/strącania chemicznego oraz wytrącania struwitu. W drugim etapie najpierw dokonano analizy oczyszczania ciekłego pofermentu z zastosowaniem ciśnieniowych procesów membranowych (MF, UF, NF) przy użyciu płaskich membran polimerowych i ceramicznych. W dalszej części badań określono skuteczność układów zintegrowanych łączących zarówno poszczególne procesy membranowe, jak i procesy konwencjonalne z filtracją przy użyciu membran. W ostatnim etapie badań oceniono przydatność procesu wymuszonej osmozy do oczyszczania ciekłego pofermentu jako alternatywy dla ciśnieniowych procesów membranowych. W pracy określono również wpływ wybranych parametrów na efektywność analizowanych procesów.

Zastosowanie do oczyszczania cieczy pofermentacyjnej zintegrowanych procesów w konfiguracjach: mikrofiltracja/ultrafiltracja/nanofiltracja, koagulacja/chemiczne strącanie połączone z filtracją z wykorzystaniem membran polimerowych lub ceramicznych roztworu wcześniej podczyszczonego w procesie sedymentacji i filtracji oraz wytrącanie struwitu połączone z filtracją przy użyciu membran ceramicznych pozwoliły na znacznie skuteczniejszą, niż stwierdzoną w przypadku procesów realizowanych samodzielnie, poprawę końcowej jakości badanego roztworu oraz na ograniczenie intensywności blokowania membran. Ponadto wykazano, że lepsze efekty oczyszczania pofermentu uzyskano, stosując w układach zintegrowanych płaskie membrany ceramiczne. Potwierdzono również możliwość zastosowania procesu wymuszonej osmozy do odzysku wody z cieczy pofermentacyjnej, a zastosowanie wytrącania struwitu na etapie podczyszczania roztworu poprawiło jego końcową jakość. Najlepszą końcową jakość oczyszczanej cieczy pofermentacyjnej zapewnił proces zintegrowany: sedymentacja/filtracja/koagulacja/sedymentacja/ filtracja membranowa przy użyciu membran ceramicznych (72 h sedymentacja, filtr workowy o średnicy porów $1\ \mu\text{m}$, $10\ \text{g/dm}^3\ \text{FeCl}_3 \cdot 6\ \text{H}_2\text{O}$, *cut-off* 1 kDa).

Uzyskane wyniki badań dowodzą, iż dotychczas niewykorzystywana woda pochodząca z komunalnej cieczy pofermentacyjnej (po doczyszczeniu) może być używana w rolnictwie. Takie działania doprowadzą do poprawy zarówno funkcjonowania gospodarki, jak i ochrony środowiska.

Wykaz ważniejszych skrótów i symboli

BZT ₅	– 5-dniowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen, g O ₂ /m ³
C	– regenerowana celuloza
ChZT	– chemiczne zapotrzebowanie na tlen, g O ₂ /m ³
CFP	– kapilarna porometria przepływowa (ang. <i>capillary flow porometry</i>)
c _n	– stężenie zanieczyszczeń w roztworze poddawany filtracji membra- nowej, g/m ³
c _p	– stężenie zanieczyszczeń w permeacie, g/m ³
cross-flow (ang.)	– układ filtracji z przepływem krzyżowym (dwukierunkowym)
d ₁₀ , d ₅₀ , d ₉₀	– średnice cząstek (μm), odczytywane z krzywej rozkładu (odpowiednio 10, 50, 90% cząstek ma średnice nie większe od tych wartości)
dead-end (ang.)	– układ filtracji z przepływem jednokierunkowym
Δp	– ciśnienie transmembranowe, Pa
DLS	– metoda dynamicznego rozpraszania światła
FBP	– punkt pierwszego pęcherzyka (ang. <i>first bubble point</i>)
FO	– wymuszona osmoza (ang. <i>forward osmosis</i>)
GOZ	– gospodarka o obiegu zamkniętym
IEP	– punkt izoelektryczny
pH _{IEP}	– wartość pH dla punktu izoelektrycznego
J	– objętościowy strumień permeatu, m ³ /m ² ·d
J/J ₀	– współczynnik względnej przepuszczalności membrany
J ₀	– strumień wody redestylowanej nowej membrany, m ³ /m ² ·d
LD	– metoda dyfrakcji laserowej
MF	– mikrofiltracja
NF	– nanofiltracja
OWO	– ogólny węgiel organiczny, g C/m ³
PES	– polieterosulfon
R	– współczynnik zmniejszania (usunięcia/retencji), %
R _{ChZT}	– współczynnik zmniejszenia ChZT, %

R_{BZT_5}	– współczynnik zmniejszania BZT ₅ , %
R_{RWO}	– współczynnik usunięcia RWO, %
RLM	– równoważna liczba mieszkańców
RO	– odwrócona osmoza (ang. <i>reverse osmosis</i>)
RWO	– rozpuszczony węgiel organiczny, g C/m ³
UF	– ultrafiltracja

1. Wprowadzenie

Wzrost demograficzny, konsumpcyjny styl życia, rozwój gospodarki i przemysłu oraz zmiany klimatyczne to niektóre z przyczyn zmagania się wielu regionów świata z problemem, którym jest konieczność zapewnienia odpowiedniej ilości wody nie tylko na potrzeby komunalne i przemysłowe, ale także dla rolnictwa. Nakłada to na współczesne i przyszłe pokolenia dużą odpowiedzialność za środowisko przyrodnicze oraz przywrócenie zachwianej równowagi ekologicznej. Rozsądna gospodarka wodna w rolnictwie może prowadzić bezpośrednio do produkcji żywności we właściwy sposób. Szacuje się, że przy obecnej gospodarce wodami do 2025 roku 1,8 mld osób będzie cierpieć z powodu ich znacznego niedoboru, a 2/3 populacji na świecie (ok. 5,5 mld) znajdzie się w sytuacji tzw. stresu wodnego [1]. Niedobór wody jest problemem dotyczącym również 1/3 terytorium Unii Europejskiej [2]. Sytuacja ta spowodowała wprowadzenie nowych regulacji prawnych, dzięki którym dotychczas nieprzydatna woda może być wykorzystywana do celów rolniczych, co ma doprowadzić do poprawy funkcjonowania gospodarki oraz ochrony środowiska.

Coraz mniejsza dostępność zasobów surowców nieodnawialnych jest powodem zmian strategii ochrony środowiska w kierunku rozwoju tzw. czystych produkcji. Zmiany takie mogą być realizowane zarówno poprzez zmniejszenie lub całkowite wyeliminowanie ilości powstających zanieczyszczeń, jak i przez wytwarzanie produktów możliwych do ponownego wykorzystania. Według zasad czystej produkcji powstający odpad powinien stanowić substrat do uzyskania nowego, pełnowartościowego produktu. W biogazowniach, zarówno komunalnych, jak i rolniczych, zasady takiego działania polegają m.in. na wykorzystaniu procesu fermentacji metanowej do produkcji biogazu. Technologia ta jest postrzegana jako jedno z najbardziej przyszłościowych rozwiązań w sektorze zagospodarowania odpadów i produkcji energii odnawialnej.

Zagadnieniem ściśle związanym z funkcjonowaniem biogazowni odpadów komunalnych jest prawidłowa gospodarka powstającą masą pofermentacyjną (pofermentem). Jego cechą charakterystyczną są zróżnicowane właściwości fizyczno-chemiczne, zależne od rodzaju surowców używanych w produkcji biogazu, źródeł ich pochodzenia oraz stosowanych technologii fermentacji. Poferment składa się głównie z nierozłożonych związków organicznych i składników mineralnych, przy czym wszystkie składniki są w ilościach porównywalnych z ich zawartością w substratach użytych w biogazowni.

Przy uruchomianiu biogazowni niezwykle ważnym aspektem stają się możliwości zagospodarowania powstającego pofermentu, co jest uzależnione od rodzaju użytych odpadów. Niestety, takie działania są kłopotliwe nie tylko pod względem logistycznym, inwestycyjnym, ale również prawnym, przez co z roku na rok wzrasta zainteresowanie instalacjami do produkcji biogazu, a także przetwarzaniem pofermentu.

Rozwiązaniem tego problemu może być separacja masy pofermentacyjnej na frakcję stałą i ciekłą z użyciem wirówek, pras śrubowych oraz różnego rodzaju sit. Frakcja stała może być wykorzystywana do nawożenia pól w okresie wiosenno-letnim, kompostowania w okresie zimowym oraz do produkcji nawozu w postaci granulatu. Natomiast frakcja ciekła nadaje się do nawadniania pól oraz nawadniania wsadu do komory fermentacyjnej. Wydaje się zatem, iż koncepcja zagospodarowania pofermentu może być szansą dla wielu małych i średnich przedsiębiorstw, które mogłyby być zaangażowane na tym etapie w realizację biogazowni komunalnych.

Ze względu na to, iż poferment traktuje się nie tylko jako alternatywny nawóz, ale jako źródło wody, wymaga on takiego oczyszczenia, aby zanieczyszczenia pochodzące z fermentowanej biomasy nie powracały do środowiska. Przydatne w tym zakresie mogą być zarówno konwencjonalne procesy fizyczno-chemiczne (sedymentacja, filtracja, koagulacja/chemiczne strącanie, wytrącanie struwitu), jak i procesy membranowe (mikrofiltracja, ultrafiltracja, nanofiltracja, odwrócona osmoza). O ile zagadnienie oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu z biogazowni rolniczej jest obecne w literaturze przedmiotu, o tyle niewiele jest doniesień dotyczących oczyszczania cieczy pofermentacyjnej z biogazowni odpadów komunalnych.

Nowatorskim rozwiązaniem, rozważanym w monografii, jest łączenie wyżej wymienionych procesów w układy zintegrowane, co wydaje się koniecznością w świetle obowiązujących przepisów prawnych. Działania takie mają na celu uzyskanie wysokiej efektywności oczyszczania ciekłego komunalnego pofermentu, wydłużenie czasu eksploatacji membran oraz ograniczenie zjawiska ich blokowania. Dzięki tego typu procesom możliwy będzie odzysk wody, którą po usunięciu soli (np. w procesie odwróconej osmozy) będzie można z powodzeniem wykorzystywać do celów rolniczych.

Niniejsza praca stanowi efekt badań nad możliwością zastosowania procesów membranowych, wspomaganych różnymi metodami konwencjonalnymi, do oczyszczania cieczy pofermentacyjnej. Przedstawione rezultaty odnoszą się do badań prowadzonych na ciekłej frakcji pofermentu pochodzącego z biogazowni przetwarzającej frakcję organiczną odpadów komunalnych, usytuowanej w jednym z polskich zakładów gospodarki odpadami w województwie dolnośląskim. W opracowaniu zwrócono uwagę na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z badanego roztworu w samodzielnych oraz zintegrowanych procesach oraz na ograniczenie niekorzystnego zjawiska, jakim jest *fouling* (ang.) membran.

2. Cel, zakres i teza pracy

Celem badań była ocena możliwości zastosowania zintegrowanych procesów membranowych do oczyszczania ciekłej frakcji komunalnego pofermentu, a w konsekwencji odzyskanie z niej wody do celów rolniczych.

W przeprowadzonych badaniach podjęto próbę:

- określenia skuteczności podczyszczania ciekłej frakcji pofermentu pochodzącego z biogazowni odpadów komunalnych w konwencjonalnych procesach oczyszczania (filtracji, sedymentacji, koagulacji/chemicznego strącania, wytrącania struwitu).
- oceny możliwości oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu z zastosowaniem ciśnieniowych procesów membranowych przeprowadzonych przy użyciu polimerowych i ceramicznych membran oraz w układach łączących poszczególne procesy membranowe i procesy konwencjonalne z filtracją na membranach.
- określenia wpływu wybranych parametrów na efektywność procesu.
- oceny przydatności procesu wymuszonej osmozy do oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu jako alternatywy dla ciśnieniowych procesów membranowych.

Teza pracy

Integracja procesów membranowych (mikro-, ultra- i nanofiltracji na płaskich membranach polimerowych lub ceramicznych oraz wymuszonej osmozy) z konwencjonalnymi procesami oczyszczania zapewni poprawę końcowej jakości ciekłej frakcji pofermentu pochodzącego z biogazowni odpadów komunalnych oraz wpłynie na ograniczenie intensywności blokowania membran. Działanie takie zapewni odpowiedni stopień oczyszczenia ciekłej frakcji pofermentu przed procesem, w którym nastąpi usunięcie soli (np. w procesie odwróconej osmozy), tak aby wykorzystywać odzyskaną wodę do celów rolniczych.

Zakres pracy

1. Badanie skuteczności usuwania zanieczyszczeń z ciekłej frakcji pofermentu pochodzącej z biogazowni odpadów komunalnych oraz analiza parametrów fizyczno-chemicznych wpływających na skuteczność podczyszczania w konwencjonalnych procesach oczyszczania.

2. Określenie właściwości transportowych i separacyjnych membran polimerowych i ceramicznych o różnej granicznej rozdzielczości w stosunku do ciekłej frakcji pofermentu wraz z oceną wpływu parametrów fizyczno-chemicznych cieczy pofermentacyjnej na skuteczność jej oczyszczania.

3. Badanie efektywności oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu w układach łączących poszczególne procesy membranowe i procesy konwencjonalne z filtracją membranową.

4. Ocena możliwości oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu za pomocą procesu wymuszonej osmozy poprzedzonego strącaniem struwitu.

3. Odnawialne źródła energii w świetle gospodarki o obiegu zamkniętym

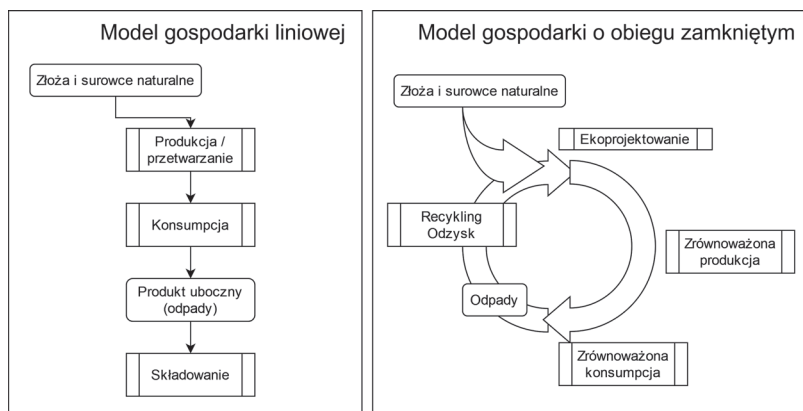
3.1. Gospodarka o obiegu zamkniętym a biogazownie

Przyczyną zmiany strategii ochrony środowiska w kierunku tzw. czystej produkcji są stale rosnące zanieczyszczenia wód, gleby i powietrza oraz ograniczenie dostępności zasobów surowców nieodnawialnych. Zmianę tę można realizować przez np. zapobieganie, zmniejszanie ilości powstających zanieczyszczeń lub wytwarzanie produktów możliwych do ponownego zagospodarowania. Czysta produkcja wpisuje się w założenia koncepcji gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ), a zgodnie z jej zasadami wytworzone odpady powinny stanowić nowe, pełnowartościowe produkty [3–5]. Celem takiego rozwiązania jest ograniczenie zużycia zasobów i energii oraz ograniczenie ilości powstających odpadów. Pierwsze prace promujące GOZ pojawiły się już w latach 60. XX wieku. W 1966 roku Boulding [6], przedstawiając system zrównoważonego gospodarowania, wskazał na potrzebę zachowania równowagi między środowiskiem a gospodarką. Natomiast w 1976 roku Stahel i Reday [7] zaproponowali koncepcję zamkniętej pętli jako strategii zapobiegania powstawaniu odpadów oraz efektywniejszego wykorzystania zasobów.

Intensywny wzrost ilości odpadów powoduje, że model gospodarki liniowej, opisujący cykl życia produktu od wydobycia surowców potrzebnych do jego wykonania aż do generowania produktów ubocznych staje się niewystarczający. W związku z powyższym model GOZ, w którym surowce są kilkakrotnie wprowadzane do obiegu, wydaje się jedynym rozsądnym rozwiązaniem (rys. 3.1).

Działania związane z modelem GOZ idealnie wpisują się w założenia Unii Europejskiej (UE), z których wynika, że strategia racjonalnej gospodarki zasobami powinna polegać na [8–9]:

- rozwijaniu gospodarki niskoemisyjnej efektywnie korzystającej z zasobów;
- wytwarzaniu zasobów odnawialnych;
- uniezależnieniu wzrostu gospodarczego od wykorzystywania zasobów nieodnawialnych i energii;
- ograniczeniu emisji CO₂;
- zwiększeniu konkurencyjności oraz zapewnieniu bezpieczeństwa energetycznego.



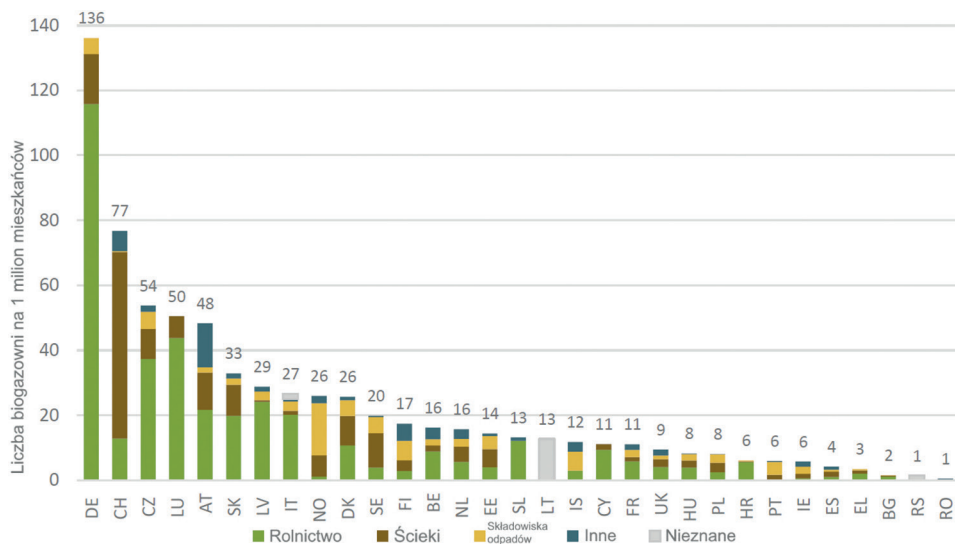
Rys. 3.1. Etapy życia produktu w modelach gospodarki liniowej i gospodarki o obiegu zamkniętym

W 2015 roku Komisja Europejska opublikowała pakiet GOZ, który obejmuje *Plan działań na rzecz zasobooszczędnej Europy* [8] oraz komunikat *Ku gospodarce o obiegu zamkniętym: program zero odpadów dla Europy* [10]. Zgodnie z obydwooma dokumentami GOZ stanowi strategię rozwoju, która zakłada wzrost gospodarczy bez zwiększania konsumpcji zasobów oraz zmianę struktury łańcuchów produkcji i przemianę systemów przemysłowych.

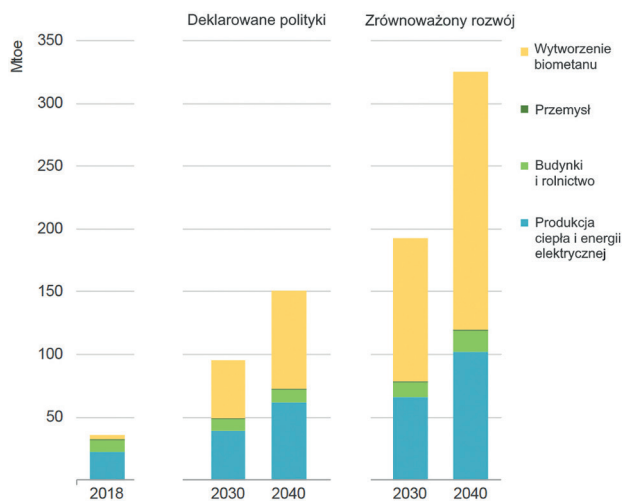
Obecnie GOZ jest bardzo popularną koncepcją, promowaną nie tylko przez UE, ale również przez wiele krajów i przedsiębiorstw na całym świecie. Jednym z kluczowych elementów wpływających na realizację zasad GOZ są technologie kładące nacisk na poszanowanie środowiska naturalnego. Elementem budowania GOZ może być wykorzystanie instalacji biogazowych, traktowanych jako element przejściowy lub końcowy życia wybranych produktów (substratów) organicznych, ulegających biodegradacji i możliwych do wykorzystania w produkcji biogazu. Biogazownie produkują biogaz z biomasy roślinnej, odchodów zwierzęcych, odpadów organicznych (pochodzących np. z przemysłu spożywczego), odpadów poubojowych lub osadów biologicznych wydzielanych ze ścieków. Ich popularność wynika z tendencji do wykorzystywania odnawialnych źródeł energii oraz poszukiwania technik zagospodarowania odpadów i osadów zawierających duże ilości węgla organicznego. W zależności od rodzaju wykorzystywanego substratu organicznego wyróżnia się trzy rodzaje instalacji:

- biogazownie na składowiskach odpadów;
- biogazownie przy oczyszczalniach ścieków;
- biogazownie rolnicze.

Ze względu na wieloletnią działalność oraz intensywne badania w zakresie produkcji energii odnawialnej i alternatywnych sposobów zagospodarowania odpadów europejskimi liderami w sektorze produkcji biogazu są takie kraje, jak: Niemcy, Wielka Brytania, Włochy,

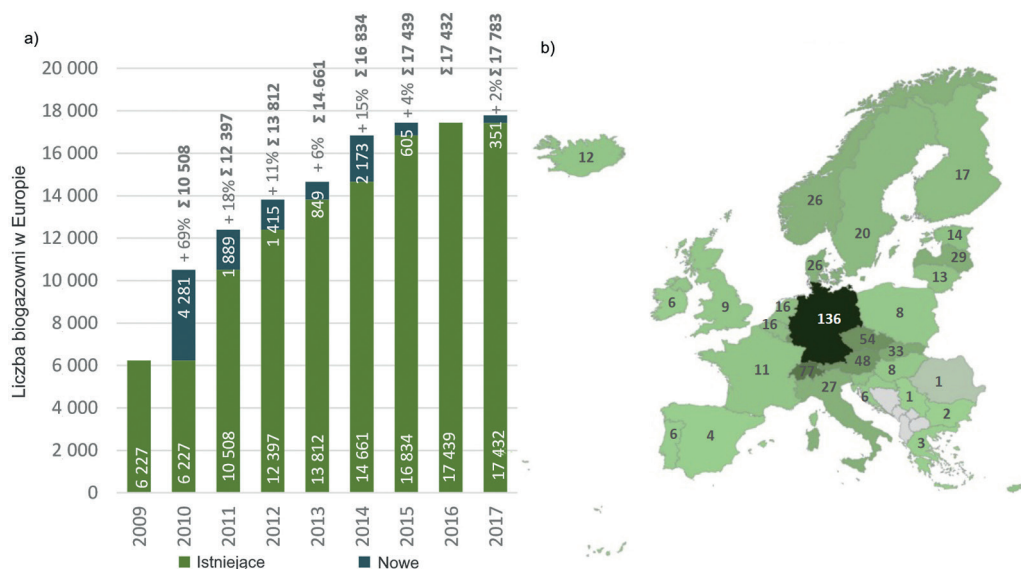


Rys. 3.2. Liczba biogazowni na 1 mln mieszkańców w 2017 r. w krajach Europy, w podziale na rodzaj surowca (oprac. własne na podstawie [16])



Rys. 3.3. Perspektywy globalnego zużycia biogazu wg sektorów;
1 Mtoe = 11,63 MWh (oprac. własne na podstawie [17])

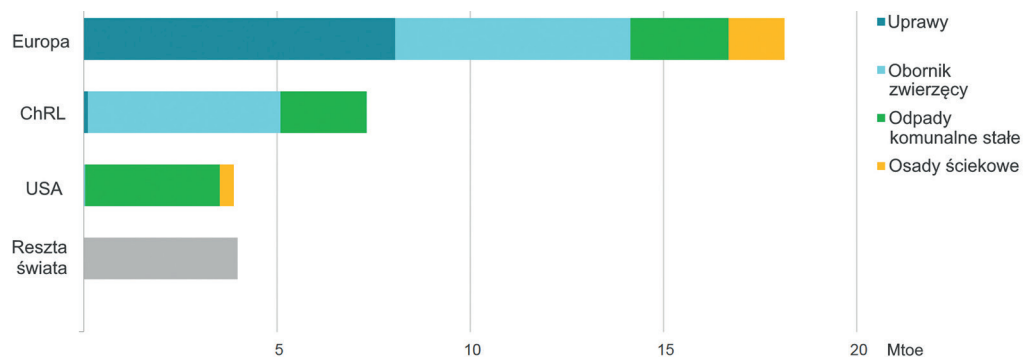
Czechy i Francja [11–13]. Rysunek 3.2 przedstawia liczbę instalacji w stosunku do liczby ludności każdego kraju. Dane te pokazują, że wszystkie kraje europejskie nadal wykazują ogromny potencjał do dalszego rozwoju swoich rynków biogazu, a stale rosnąca liczba nowych biogazowni wskazuje na to, że technologia ta jest postrzegana jako jedno z najbardziej przyszłościowych rozwiązań w tym zakresie (rys. 3.3) [14–15].



Rys. 3.4. Liczba biogazowni w Europie w latach 2010–2017 (a) oraz liczba biogazowni na 1 mln mieszkańców w 2017 r. (b) (oprac. własne na podstawie [16])

W krajach europejskich tendencja rozwoju produkcji biogazu jest rosnąca (rys. 3.4). Szacuje się, iż obecnie działa w Europie 18 943 biogazowni [18]. Wśród nich dominują biogazownie rolnicze, wykorzystujące substraty organiczne. Około 20% udziału ma biogaz produkowany na terenie składowisk odpadów komunalnych. Tylko 9% całkowitej produkcji biogazu w Europie stanowi biogaz produkowany w oczyszczalniach ścieków. W ciągu ostatnich pięciu lat powstało 3 122 nowych instalacji, co oznacza wzrost o 18%. W 2017 roku osiągnięto wzrost liczby biogazowni o 2% [16]. Realizowane obiekty są coraz większe. Już w latach 90. XX wieku ilość biomasy przetwarzanej w przeciętnej instalacji wynosiła 12 000 t/rok, a w 2010 roku wzrosła znacząco, bo do 30 000 t/rok. [19]. W krajach, gdzie selektywna zbiórka nie jest prowadzona, tj. we Francji, Hiszpanii i w Wielkiej Brytanii, powstają instalacje na odpady zmieszane o ilości ponad 100 000 t/rok. Natomiast w krajach, w których taka zbiórka jest prowadzona, tj. w Szwajcarii, Austrii, Szwecji i Norwegii, buduje się znacznie mniejsze instalacje o ilości 8000–15000 t/rok. Instalacje o średniej wielkości, tj. przeznaczone na 30 000–50 000 t odpadów/rok są w Niemczech, Belgii i we Włoszech [20].

Do produkcji biogazu można wykorzystać szeroką gamę substratów. Raport [17] przedstawia różne rodzaje pozostałości lub odpadów, które pogrupowano w cztery kategorie substratów: uprawy (w tym uprawy energetyczne, pozostałości po uprawach itd.), obornik zwierzęcy, organiczne frakcje odpadów komunalnych stałych (w tym odpadów przemysłowych) oraz osady ściekowe. Dane przedstawione na rys. 3.5 sugerują, iż większość biogazowni, szczegól-

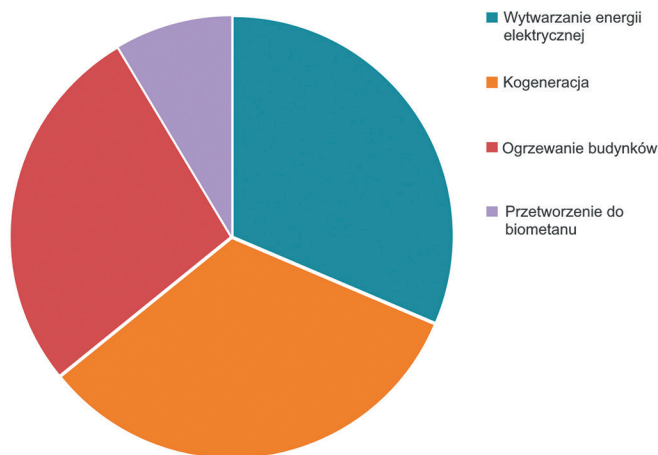


Rys. 3.5. Produkcja biogazu na świecie w podziale na źródła (oprac. własne na podstawie [17])

nie w Europie i Chinach, przetwarza rośliny pochodzące z upraw i odchody zwierzęce. Nieco odmienna jest sytuacja w USA.

Według danych Urzędu Regulacji Energetyki w 2020 roku w Polsce funkcjonowało ponad 320 biogazowni [21–22]. Pod względem liczebności dominującym typem (ponad 100 instalacji) były biogazownie funkcjonujące w oczyszczalniach ścieków. Na drugim miejscu były biogazownie wytwarzające biogaz pochodzący ze składowisk odpadów (również ponad 100 instalacji), który może być w dalszym kroku użyty do produkcji energii. Zaledwie 1% stanowią biogazownie wytwarzające biogaz pochodzący ze źródeł mieszanych. Aktualnie największy przyrost odnotowuje się w przypadku biogazowni rolniczych (przetwarzających głównie odpady rolnicze) – jest więcej o 114 instalacji, co stanowi 31% wszystkich biogazowni w Polsce. Z rejestru [21] wynika, że roczna wydajność wszystkich biogazowni rolniczych w Polsce wynosi ok. 490 mln m³ biogazu/rok, a sumaryczna moc wytwarzanej energii 120,4 MW (stan na 1.07.2021).

Prawie dwie trzecie produkcji biogazu na świecie w 2018 roku zostały wykorzystane do wytwarzania energii elektrycznej i ciepła (z mniej więcej równym podziałem na zakłady wytwarzające wyłącznie energię elektryczną i kogeneracyjne) [17]. Szczegółowy sposób spożytkowania biogazu przedstawia rys. 3.6. Około 30% zostało zużyte w budynkach, głównie w mieszkaniach, do gotowania i ogrzewania. Pozostała część została przekształcona w biometan i wykorzystana jako paliwo transportowe. Obecnie na świecie istnieje ok. 18 GW mocy wytwórczej zasilanej biogazem (w latach 2010–2018 zanotowano wzrost średnio o 4% rocznie), przy czym większość w Niemczech, Stanach Zjednoczonych i Wielkiej Brytanii. Koszt wytwarzania energii elektrycznej z biogazu jest różny – zależy od wykorzystanych surowców oraz stopnia zaawansowania instalacji i waha się od 50 do 190 USD/MWh. Wartość ta jest wyższa od kosztów wytwarzania energii elektrycznej z wiatru i ogniw fotowoltaicznych, które w ostatnich latach znacznie spadły. W przeciwieństwie do elektrowni wiatrowych i fotowoltaicznych,



Rys. 3.6. Spożytkowanie biogazu w 2018 r. (oprac. własne na podstawie [23])

biogazownie mogą jednak działać elastycznie, świadcząc usługi bilansujące i inne usługi pomocnicze na rzecz sieci elektroenergetycznej. Dostrzeżenie znaczenia tych zalet pomogłoby w zwiększeniu perspektyw rozwoju biogazowni w przyszłości. W przypadku, gdy możliwy jest lokalny odbiór ciepła, argumenty ekonomiczne, przemawiające za kogeneracją biogazową są silniejsze niż w przypadku elektrowni. Wynika to z faktu, że kogeneracja może zapewnić wyższy poziom efektywności energetycznej: ok. 35% energii z biogazu jest wykorzystywane do produkcji energii elektrycznej, a dodatkowe 40–50% pozostałego ciepła do ogrzewania. Niektóre sektory przemysłu, takie jak sektor produkcji żywności i napojów oraz chemiczny, wytwarzają odpady o wysokiej zawartości substancji organicznych, które stanowią odpowiedni surowiec do fermentacji beztlenowej. W wymienionych branżach produkcja biogazu może również przynieść dodatkową korzyść w postaci przetwarzania odpadów, a jednocześnie wytwarzania ciepła i energii elektrycznej. Obecnie stosunkowo niewielka, ale rosnąca część biogazu produkowanego na świecie jest przetwarzana na biometan. Obszar ten może być dalej rozwijany, lecz jest to uzależnione od siły i kształtu polityki mającej na celu dekarbonizację dostaw gazu w różnych częściach świata.

3.2. Koncepcja biogazowni opartej na odpadach komunalnych

Biogazownia, w której wykorzystuje się wyselekcjonowaną frakcję biodegradowalną odpadów komunalnych, nazywana jest biogazownią komunalną. Łączy ona w sobie dwie zasadnicze funkcje: zagospodarowanie odpadów i produkcję energii odnawialnej. Jako organiczne odpady komunalne należy rozumieć strumień pochodzący z gospodarstw domowych (tzw. odpady kuchenne) oraz strumień zieleni miejskiej (tzw. odpady zielone). Odpady tego rodzaju

zbierane są w dwóch odrębnych systemach: jako zmieszane bądź jako zbierane selektywnie. Dostarczane i przetwarzane w zakładzie utylizacyjnym organiczne odpady komunalne dzielone są na dwa strumienie [24]:

- odpady organiczne występujące w zmieszanej frakcji odpadów, nazywane biofrakcją;
- odpady organiczne zebrane selektywnie u źródła, nazywane mokrymi.

Oba strumienie przetwarzane są niezależnie w procesie biologicznej stabilizacji, zachodzącej podczas intensywnego kompostowania w zamkniętej hali, połączonego z dojrzewaniem na placu. Strumień bio stanowi frakcję organiczną, wyselekcjonowaną ze strumienia zmieszanych odpadów komunalnych, w przypadku których nie stosuje się podziału. Strumień odpadów suchych poddawany jest ręcznej i mechanicznej separacji celem odzyskania surowców wtórnych i frakcji energetycznej. Pozostała po procesie mechanicznym frakcja bio poddawana jest kompostowaniu, a końcowym produktem jest tzw. stabilizat. Ze względu na wysoki stopień zanieczyszczenia (np. szkłem, foliami itp.) jest on uważany za odpad, przez co nie spełnia wymagań, jakim powinien odpowiadać składnik nawozów organicznych. Z kolei strumień odpadów mokrych traktowany jest jako źródło czystego surowca przeznaczonego do procesów biologicznych. Bezpośrednio po zdeponowaniu go w hali wyładowczej jest transportowany do hali kompostowej.

Wśród podstawowych miejsc powstawania odpadów komunalnych można wyróżnić gospodarstwa domowe oraz różnego rodzaju obiekty, np. infrastruktury handlowej i usługowej, zakłady rzemieślnicze, szkoły, przedsiębiorstwa, w których znajdują się pomieszczenia socjalne, i in. [25].

Według GUS średnia produkcja odpadów komunalnych przypadająca na jednego mieszkańca Polski w 2020 roku wynosiła 342 kg/M/rok [26]. Wartość ta jest sporo niższa niż wartość charakterystyczna dla całej UE (502 kg/M/rok w 2019 roku) [27]. Ilość odpadów zależy od pory roku, zamożności mieszkańców, rodzaju zabudowy oraz charakterystyki terenów, na których powstają i są zbierane [28–29]. Nie bez znaczenia jest również system zbiórki odpadów. Według Ernst & Young [30] selektywna zbiórka u źródła zwykle pozwala na dostarczenie do biogazowni odpadów organicznych o wyższej jakości. Niestety, nawet przy ciągłym zwiększaniu stopnia tego typu selektywnej zbiórki nie ma możliwości całkowitego wyeliminowania strumienia zmieszanych odpadów.

Realizację biogazowni odpadów komunalnych oparte są na systemie rozważań zawartych w prawie odpadowym oraz w prawie energetycznym. Biogazownia bazująca na frakcji bio jest instalacją zasadniczo podobną do biogazowni rolniczej, jednakże rozbudowaną o dodatkowe moduły technologiczne na etapie wstępnego przetwarzania odpadów komunalnych. Kluczowym elementem tego typu biogazowni jest lokalizacja na terenach zurbanizowanych lub w ich sąsiedztwie, gdzie występuje lepsza infrastruktura dla pozyskania wysokoenergetycznych odpadów (m.in. gospodarstwa domowe, gastronomia, zakłady zbiorowego żywienia, jednostki

handlu detalicznego, zakłady produkujące żywność itp.). Nie bez znaczenia pozostaje również dostęp do infrastruktury technicznej, m.in. dróg dojazdowych, linii energetycznych, instalacji wodociągowo-kanalizacyjnych itp.

Z uwagi na coraz bardziej restrykcyjne przepisy dotyczące ochrony środowiska ciągle obserwowany jest wzrost zainteresowania biogazowniami komunalnymi ze strony gmin i przedsiębiorców zajmujących się gospodarką odpadami. Trend ten obserwowany jest również w Polsce. Prawdopodobnie jest to wynik obowiązków zapisanych w znowelizowanej ustawie o odpadach [31] oraz ustawie o utrzymaniu czystości i porządku w gminach [32].

Zapewnienie recyklingu lub odzysku frakcji bio odpadów komunalnych umożliwia stosowanie trzech metod [33]:

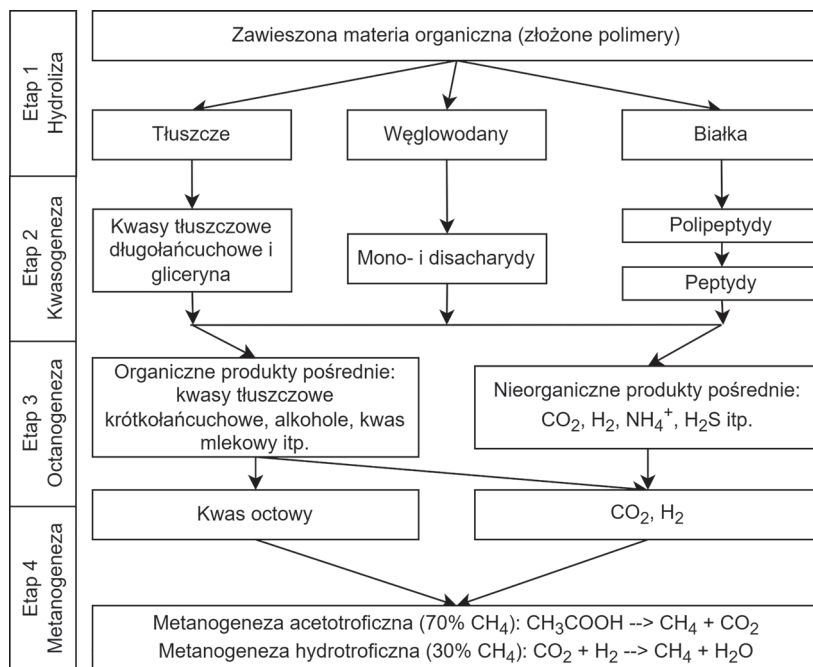
- przekształcania termicznego (spalarni);
- przekształcania biologicznego tlenowego (kompostowania);
- przekształcania biologicznego beztlenowego (fermentacji metanowej).

Ze środowiskowego punktu widzenia, za najbardziej pożądaną metodę przeróbki frakcji bio uznaje się beztlenowe przekształcanie biologiczne, prowadzące do produkcji energii odnawialnej (biogazu) oraz nawozu organicznego. W Polsce, w dużych miastach główną metodą zagospodarowania odpadów komunalnych jest termiczny odzysk frakcji zmieszanej (spalanie). Natomiast w mniejszych gminach, w których w przeważa zabudowa jednorodzinna, coraz częściej stosowana jest fermentacja metanowa.

3.2.1. Proces fermentacji metanowej w biogazowni komunalnej

Przygotowanie odpowiedniego wsadu do komory fermentacyjnej, najczęściej zmieszanych odpadów komunalnych, wymaga poddania ich mechaniczno-biologicznemu przekształcaniu (MBP). Przekształcenie to jest uznawane za pierwszy element ciągu technologicznego i obejmuje: rozdrabnianie, przetwarzanie, sortowanie i separację frakcji celem mechanicznego rozdzielania strumieni odpadów [34], zmniejszenie rozmiarów części składowanych wsadu do komory fermentacji oraz ich homogenizację. Ten etap jest szczególnie istotny w przypadku zmieszanych odpadów komunalnych, z których na potrzeby fermentacji metanowej wyodrębnia się frakcję bio. Oprócz tego wstępna maceracja (mielenie) oraz przesiewanie na kratkach o grubych oczkach znacznie poprawiają efektywność produkcji biogazu.

Istotą procesu fermentacji metanowej jest rozkład substancji organicznych z wytworzeniem CH_4 i CO_2 przy udziale mikroorganizmów anaerobowych. Proces ten przebiega etapowo, zarówno w ekosystemach naturalnych, jak i sztucznie wytworzonych przez człowieka, w środowisku całkowicie pozbawionym tlenu i światła, cechującym się odpowiednim reżimem temperaturowym.



Rys. 3.7. Proces fermentacji metanowej (oprac. własne na podstawie [35])

Wytwarzanie biogazu z biomasy obejmuje: hydrolizę, kwasogenezę, octanogenezę oraz metanogenezę (rys. 3.7). Każdy z czterech etapów wymaga specyficznych warunków środowiskowych oraz udziału odpowiednich grup mikroorganizmów.

Pierwszym etapem fermentacji metanowej jest hydroliza złożonych polimerów do związków prostszych: białka są rozkładane do aminokwasów, polisacharydy do cukrów prostych, a lipidy do alkoholi i wyższych kwasów tłuszczowych [36]. Odbywa się ona dzięki bakteriom hydrolitycznym, uwalniającym enzymy: celulazę, celobionę, ksylanazę, amylazę, lipazę i proteazę [37]. W drugim etapie, kwasogenezie (nazywanej również etapem zakwaszającym), następuje przetworzenie produktów hydrolizy i substancji chemicznych rozpuszczonych w wodzie do krótkolącuchowych kwasów organicznych, alkoholi, aldehydów, CO₂ i H₂ [38]. Większość bakterii zaangażowanych w ten proces stanowią bakterie acydogenne. Efektem ubocznym jest bardzo nieprzyjemny i intensywny zapach powstających produktów. W fazie octanogenezy wyższe kwasy są rozkładane do CH₃COOH, CO₂ i H₂ przez bakterie acetogenne (autotrofy i heterotrofy), których aktywność, jak dotąd, nie została w pełni wyjaśniona. Bagi i in. [39] sugerują, iż duże ilości wodoru mogą być czynnikiem limitującym rozwój metanogenów. Z termodynamicznego punktu widzenia octanogeneza jest jednym z najtrudniejszych etapów, a powodem jest panująca syntrofia octanogenów z metanogenami, podczas której jeden produkuje, a drugi konsumuje wodór. Etap ten jest również decydujący pod względem

produkcji biogazu, gdyż wszelkie przemiany kwasów organicznych są źródłem ok. 25% ilości octanów i 11% wodoru [40]. W końcowym etapie procesu fermentacyjnego – metanogenezie – przy udziale bakterii metanogennych oraz CO₂ wytwarza się głównie CH₄, w mniejszych ilościach H₂S, NH₃ oraz H₂O [41].

Poszczególne etapy procesu fermentacji metanowej są wzajemnie ze sobą powiązane – metabolity działalności jednej grupy reducentów stanowią pożywkę dla kolejnej grupy. Jednocześnie można obserwować hamujące działanie jednej grupy bakterii na inną. Niezwykle ważnym elementem prawidłowego przebiegu fermentacji metanowej jest zatem zachowanie kinetycznej równowagi w poszczególnych fazach. Zakłócenie któregośkolwiek etapu może pociągnąć za sobą negatywne skutki w postaci drastycznego spadku ilości produkowanego biogazu.

3.2.2. Czynniki decydujące o przebiegu procesu fermentacji metanowej

Ważnym elementem prawidłowo prowadzonej fermentacji metanowej jest utrzymanie podczas procesu stałej temperatury. Należy jednak mieć na uwadze, że aktywność poszczególnych rodzajów bakterii jest uzależniona od charakterystycznej dla nich temperatury [41–42]. W zależności od zakresu temperatury wyróżnia się 3 rodzaje fermentacji: psychrofilną, mezofilną i termofilną (tabela 3.1). Aktualnie ok. 70% instalacji pracuje w warunkach mezofilowych [43], ponieważ umożliwiają one produkcję największej ilości biogazu oraz dobrą stabilność procesu.

Tabela 3.1. Rodzaje fermentacji i ich charakterystyka

Parametr	Rodzaj fermentacji		
	psychrofilna	mezofilna	termofilna
Rodzaj bakterii	psychrofilne	mezofilne	termofilne
Zakres temperatury, °C	5–25	25–45	45–60
Optimalny zakres temperatury ze względu na szybkość przemian, °C	10–20	30–35	52–55
Wrażliwość temperaturowa, °C	±2	±1	±0,5

Źródło: oprac. własne na podstawie [41].

Istotnym parametrem, warunkującym właściwy przebieg fermentacji metanowej jest restrykcyjne utrzymanie pH w granicach 4,5– 7,5 oraz zapewnienie dostępności makro- i mikroelementów [44]. Proces może być destabilizowany lub zahamowany w warunkach związk-

szanej ilości amoniaku z rozkładu białek (wzrostu pH) lub nagromadzenia lotnych kwasów tłuszczowych (spadku pH). W sytuacji, gdy pH jest zbyt niskie, można je zwiększyć, dodając tlenek wapnia, węglan sodu, węglan wapnia lub wodorotlenek sodu [45–46].

Do podstawowych substancji pokarmowych, niezbędnych do zachowania odpowiedniej żywotności mikroorganizmów zalicza się związki: azotu, fosforu, węgla oraz siarki [47–51].

Rozwój mikroorganizmów, jak również struktura i właściwości biomasy wymagają obecności wody w masie pofermentacyjnej. W związku z tym parametrem o szczególnym znaczeniu jest zawartość suchej masy wsadu. Warunki są uznawane za optymalne, gdy jest ona mniejsza niż 17%, ponieważ gwarantuje to przepompowalność między urządzeniami [52]. Z uwagi na zmieniającą się zawartość wody dokonano podziału fermentacji na mokrą (zawartość suchej masy <15%), półsuchą (zawartość suchej masy wynosi ok. 20%) i suchą (zawartość suchej masy mieści w przedziale 20–40%) [53]. W sytuacji zbyt małej ilości wody w masie pofermentacyjnej proces biologicznego rozkładu może zostać zakłócony [54].

4. Masa pofermentacyjna – właściwości i oddziaływanie na środowisko

4.1. Charakterystyka substancji pofermentacyjnej

Pod pojęciem masy pofermentacyjnej, nazywanej także: pulpą pofermentacyjną, osadem pofermentacyjnym, pofermentem lub dygestatem, należy rozumieć pozostałość, tj. odpad, produkt uboczny, powstający w biogazowniach w procesie beztlenowej fermentacji metanowej. Zawiera przede wszystkim nieprzefermentowane pozostałości substancji organicznych oraz składniki mineralne w ilościach porównywalnych do ich zawartości w substratach użytych w biogazowni. Szacuje się, że ilość wytwarzanej substancji pofermentacyjnej stanowi 85–95% masy użytych substratów, przy czym im więcej jest w surowcu łatwo fermentujących substancji organicznych, tym mniejsza jest ilość pofermentu [55–57]. W procesie produkcji biogazu zachodzi wiele zmian w substratach, m.in. zmniejszenie zawartości substancji organicznej, zwiększenie zawartości substancji mineralnych w przeliczeniu na suchą masę, rozdrobnienie związków stałych, całkowita lub częściowa higienizacja, a także rozkład związków odorotwórczych [58]. Poferment, zawierając wszystkie substancje, które nie uległy procesowi fermentacji, zawiera tym samym wszystkie zanieczyszczenia zawarte w substracie. Dlatego dobrej (bądź złej) jakości surowiec poddany procesowi fermentacji prowadzić będzie do powstania dobrej (bądź złej) jakości masy pofermentacyjnej [59].

Innym czynnikiem mającym wpływ na jakość pofermentu jest czas trwania fermentacji. Dłuższy czas procesu, ze względu na bardziej efektywną metanogenezę, skutkuje mniejszą zawartością substancji organicznych w pulpie pofermentacyjnej [60].

Wśród podstawowych parametrów, które charakteryzują poferment, należy wyróżnić: zawartość suchej masy, odczyn, zawartość substancji organicznych, zawartość azotu, fosforu i metali ciężkich. Uśredniony skład mas pofermentacyjnych pochodzących z różnego typu biogazowni przedstawiono w tabeli 4.1.

Masę pofermentacyjną stanowi zawiesina wodna zawierająca 2–5% s.m. Odczyn świeżego pofermentu określany jest jako obojętny/lekko zasadowy (pH ~7). Jest on wyższy niż odczyn gnojowicy lub gnojówki (lekko kwaśny) oraz porównywalny z pH obornika (obojętny lub lekko

Tabela 4.1. Kompilacja składu mas pofermentacyjnych
pochodzących z różnego typu biogazowni

Wskaźnik	Wartość $\pm$ odch. stand.
pH	8,0 $\pm$ 0,3
Zawartość suchej masy, g/kg	57 $\pm$ 26
Zawartość suchej masy organicznej, g/kg s.m.*	697 $\pm$ 106
Ogólny węgiel organiczny, g/kg s.m.	386 $\pm$ 61
Azot ogólny, g/kg s.m.	100 $\pm$ 53
Azot amonowy, g/kg s.m.	60 $\pm$ 43
K ₂ O, g/kg s.m.	56 $\pm$ 29
P ₂ O ₅ , g/kg s.m.	35 $\pm$ 18
Zn, mg/kg s.m.	361 $\pm$ 294
Cu, mg/kg s.m.	102 $\pm$ 131
Hg, mg/kg s.m.	10,2 $\cdot 10^{-2}$ $\pm$ 13,2 $\cdot 10^{-2}$
Azot amonowy/azot ogólny, %	58 $\pm$ 17
Ogólny węgiel organiczny/azot ogólny	4,9 $\pm$ 3,5

* s.m. – sucha masa

Źródło: [61].

Tabela 4.2. Zawartość składników mineralnych w pofermencie

Składnik mineralny	Zawartość
N, % s. m.	3,1–14,0
P, % s. m.	0,2–3,5
K, % s. m.	1,9–4,3
Mg, % św. m.*	0,03–0,13
Ca, % św. m.	0,01–0,04

* św.m. – świeża masa

Źródło: [67–68].

zasadowy) [62–63]. Istotny wpływ na odczyn pofermentu mają zarówno właściwości substratów używanych w biogazowni, jak i przebieg procesu fermentacji beztlenowej. Przykładowo, tworzenie się węglanu amonu ((NH₄)₂CO₃) oraz usunięcie CO₂ w wyniku transformacji jonów CO₃²⁻ i H₃O⁺ do CO₂ i H₂O skutkuje wzrostem pH [64]. Wzrost pH powoduje natomiast trawie-

Tabela 4.3. Skład chemiczny masy pofermentacyjnej i naturalnych nawozów

Rodzaj nawozu naturalnego	Sucha masa, %	Zawartość, g/kg św. m.		
		N	P	K
Obornik	21–24	4,6–5,4	2,7–4,4	6,5–6,7
Gnojówka	3–5	1,2–3,5	0,1–0,2	2,8–8,0
Gnojowica	5–9,5	0,6–8,2	0,2–9,6	0,1–5,1
Masa pofermentacyjna	4–7	3,0–5,0	1,0–1,5	3,5–5,5

Źródło: [72].

Tabela 4.4. Skład nieprzetworzonego pofermentu

Właściwość	Jednostka	10 centyl	50 centyl	90 centyl
Sucha masa	% mas.	4,98	8,70	12,0
Substancje organiczne	% mas.	2,8	5,3	7,6
pH		8,1	8,3	8,6
Przewodność elektryczna	mS/cm	20	32	45
Azot ogólny	% mas.	0,17	0,42	0,75
N–NH ₄	g/dm ³	0,52	2,15	3,41
N–NO ₃	mg/dm ³	3,10	5,85	10,0
C:N		3,89	6,58	13,7
P ₂ O ₅	% mas.	0,14	0,39	0,65
K ₂ O	% mas.	0,20	0,35	0,50
CaO	% mas.	0,16	0,30	0,55
MgO	% mas.	0,03	0,09	0,20

Źródło: oprac. własne na podstawie [71].

nie lotnych kwasów tłuszczowych podczas fermentacji beztlenowej [65]. Odwrotny efekt, czyli obniżenie wartości pH, powoduje wytrącanie węglanów, takich jak węglan wapnia (CaCO₃), oraz fosforanów żelaza [66].

Poferment może być źródłem składników mineralnych, np.: azotu, fosforu, potasu i in. (tabela 4.2). Ich zawartość, podobnie jak odczyn, zależy od substratów użytych w biogazowni oraz od przebiegu procesu fermentacji. Oprócz tego zawartość tych składników w pofermentacji można zmieniać w zależności od jego późniejszego wykorzystania przez monitorowanie oraz prowadzenie procesu fermentacji w odpowiedni sposób.

Tabela 4.5. Średnia zawartość metali ciężkich we frakcji stałej i ciekłej pofermentu

Nazwa	Zawartość, mg/kg s.m.	
	frakcja stała	frakcja ciekła
Zawartość suchej masy	22–27	2,7–4,3
Cr	1,15–4,55	4,52–6,73
Ni	1,07–9,54	11,6–18,5
Pb	0,50–2,16	4,12–6,01
Cd	0,25–0,50	0,55–0,71
Zn	27,8–105,0	9,4–11,5
Cu	7,9–27,9	1,5–1,7

Źródło: [72].

W przeciwieństwie do innych nawozów naturalnych masa pofermentacyjna odznacza się stosunkowo dużą zawartością azotu, fosforu i potasu, w związku z czym może być uznana za źródło makroelementów, których brakuje w glebach. Tambone i in. [69] oraz Börjesson i in. [70] wskazują, że fosfor w pofermencie ma postać łatwo przyswajalną dla roślin. Średni stosunek fosforu i potasu wynosi ok. 1:3, co jest wartością optymalną w nawożeniu zbóż i rzepaku. Skład chemiczny masy pofermentacyjnej i naturalnych nawozów zawiera tabela 4.3. Vaneekhaute i in. [71] zestawili wyniki badań 213 różnych nieprzetworzonych pofermentów, których skład podano w tabeli 4.4.

W procesie fermentacji azot organiczny ulega amonifikacji, dlatego jego dominującą formę stanowi azot amonowy (85%), występujący w postaci (jonowej lub gazowej) zależnej od pH roztworu. Wraz ze wzrostem zawartości pH roztworu zwiększa się udział amoniaku, który może być eliminowany w procesie desorpcji [55]. W warunkach beztlenowych związki fosforu ulegają mineralizacji. W masie pofermentacyjnej fosfor występuje w postaci jonu PO_4^{3-} . Jego zawartość stanowi 86% fosforu ogólnego i sięga kilkunastu g/kg s.m. W substratach używanych w biogazowniach obecne są również metale ciężkie, nieulegające rozkładowi podczas fermentacji beztlenowej. Pochodzą ze źródeł antropogenicznych, np. z odpadów z przemysłu spożywczego, osadów flotacyjnych, pozostałości tłuszczów czy ścieków komunalnych. Zawartość metali ciężkich we frakcji stałej i ciekłej pofermentu jest różna i zależy od właściwości fizyczno-chemicznych związków, w których są zawarte. We frakcji stałej są kumulowane Zn i Cu, natomiast we frakcji ciekłej Cr, Ni, Pb i Ca. Uśrednioną zawartość metali ciężkich w obu frakcjach masy pofermentacyjnej przedstawiono w tabeli 4.5. Niektóre metale ciężkie, tj. Cu, Ni i Zn, występujące w śladowych ilościach są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania roślin, zwierząt oraz ludzi. Pozostałe, tj. Cd, Cr, Hg i Pb, działają, niestety, toksycznie w stosunku do organizmów żywych. Majchrzak i in. [73], badając

Tabela 4.6. Wydajność produkcji metanu w przypadku różnych źródeł substratów beztlenowych komór fermentacyjnych

Substrat	Wydajność, dm ³ CH ₄ /1 g lotnych substancji stałych
Obornik bydlęcy	0,061
Obornik bydlęcy, kiszonka z pszenżyta i sorgo	0,157
Obornik bydlęcy, kiszonka z siewki ryżowej i kukurydzy	0,117
Gnojowica świńska, kiszonka z traw i kiszonka z kukurydzy	0,071
Obornik, pozostałości rolnicze, odpady przemysłowe	0,80
Obornik świński	0,111
Płynny obornik bydlęcy i jego mieszanina z kukurydzą	0,075–0,140
Obornik, odpady przemysłowe i ścieki	0,156–0,240
Kukurydza i sorgo, kiszonka, obornik bydlęcy, drobiowy i świński	0,066
Kiszonki z kukurydzy i traw, obornik i ziarno	0,117
Odpady rolnicze (kiszonki bydlęce, końskie itp.)	0,134

Źródło: [76].

właściwości nawozowe pofermentu, stwierdzili, że wykorzystanie go jako nawozu powoduje minimalne zwiększenie w glebie ilości metali ciężkich (Cu, Zn i Mn), tj. do poziomu porównywalnego z poziomem osiąganym w wyniku nawożenia gnojowicą lub azotanem amonu.

W trakcie procesu fermentacji beztlenowej zachodzącej w biogazowniach następuje rozkład łatwo degradowalnych związków węgla. Wpływa to na zmniejszenie zawartości suchej masy organicznej oraz zawartości węgla podczas procesu wytwarzania biogazu [74]. Zawartość OWO waha się od kilku do kilkudziesięciu g C/dm³, zaś BZT₅ na ogół nie przekracza 7 g O₂/dm³. Proces fermentacji skutkuje również obniżeniem stosunku zawartości węgla i azotu w porównaniu do wsadu do bioreaktora [75].

Powstający w procesie fermentacji metanowej biogaz składa się głównie z metanu i dwutlenku węgla oraz niewielkich ilości wodoru, siarkowodoru, azotu, pary wodnej i innych gazów. Skład ten zależy od rodzaju biomasy użytej do fermentacji oraz od sposobu prowadzenia fermentacji. Do wytworzenia biogazu mogą być użyte zarówno odchody zwierzęce, jak i wszystkie inne odpadki pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, zawierające związki organiczne. W tabeli 4.6 podano ilości metanu możliwe do uzyskania z różnych substratów.

Fermentacja beztlenowa nie tylko powoduje zmiany składu surowca, ale także wpływa na zmianę właściwości fizycznych. Można zaobserwować zmniejszenie lepkości masy pofermen-

tacyjnej w stosunku do lepkości surowca. Jest to efekt zarówno zmniejszenia zawartości suchej masy, jak i pojawiania się w pofermencie CO_2 i CH_4 [55]. Ponadto proces fermentacji przyczynia się do eliminacji patogenów, m.in. bakterii chorobotwórczych z rodzaju *Salmonella*, czy pasożytów jelitowych takich jak: *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.*, *Toxocara sp.* [77–78]. Ich ilość w pofermencie jest więc zdecydowanie niższa niż w surowcu, a stopień eliminacji zależy od czasu retencji oraz od temperatury procesu.

4.2. Oddziaływanie masy pofermentacyjnej na środowisko przyrodnicze

Rosnąca na całym świecie ilość biogazowni różnego typu oznacza jednoczesny wzrost ilości masy pofermentacyjnej. Średniej wielkości biogazownia o mocy 500 kW w ciągu roku wytwarza ponad 10 000 t produktu ubocznego, jakim jest poferment [79]. Duże ilości pofermentu wymagają odpowiednich metod jego utylizacji. Zagospodarowanie tego typu produktu, z wyjątkiem pozyskania z niego substratów, jest największym wyzwaniem w zarządzaniu biogazownią. Istnieje wiele metod umożliwiających realizację tego zadania, a ich wybór zależy od składu, charakterystyki oraz usytuowania geograficznego obszaru wykorzystania pofermentu. Działania w tym zakresie powinny być zarówno bezpieczne, jak i opłacalne [80].

Obecnie można wyróżnić trzy podstawowe kierunki zagospodarowania pulpy pofermentacyjnej: rolniczy, energetyczny oraz technologiczny, przy czym jedynie kierunek rolniczy pozwala na jej użycie bez obróbki, w przypadku dwóch pozostałych wymaga dalszego przetwarzania.

Oddziaływanie masy pofermentacyjnej na środowisko jest różne. Ma zarówno zalety, jak i wady. Koszel i in. [59] oraz Vaneekhaute i in. [81] określili stosunek węgla do azotu decydujący o szybkości mineralizacji (rozkładu) związków organicznych. W przypadku pofermentu mieści się w zakresie 15:1–25:1, podczas gdy w przypadku gnojowicy, powszechnie wykorzystywanej w rolnictwie, stosunek ten wynosi 6,8:1. Autorzy obu publikacji wskazują na duży udział azotu amonowego w azocie ogólnym (do 90%), co czyni poferment produktem o szybkim działaniu plonotwórczym. Obecny w nawozie azot w formie amonowej ulega w glebie tzw. sorpcji wymiennej, stając się mniej podatnym na wymywanie, zupełnie przeciwnie niż azot azotanowy [72].

Zastosowanie pofermentu zmniejsza ryzyko eutrofizacji wód oraz zanieczyszczenia wód gruntowych związkami azotu i fosforu w porównaniu do surowych nawozów organicznych, tj. obornika czy gnojowicy. Poza tym, wykorzystywanie w rolnictwie pozwala uniknąć ryzyka wprowadzania do gleby patogenów oraz nasion chwastów [72, 82], co ma ogromne znaczenie ekonomiczne, ponieważ pozwala na zmniejszenie zużycia chemicznych środków chwastobój-

czych i herbicydów. Dodatkowo poprawia wykorzystanie składników przez rośliny oraz wpływa korzystnie na właściwości gleby.

Kolejną zaletą pofermentu jest w zasadzie znikoma uciążliwość zapachowa. Jeśli biogazownia jest zaprojektowana i eksploatowana we właściwy sposób, surowiec zostaje w pełni przefermentowany, a otrzymana pulpa pofermentacyjna ma słabo wyczuwalny, nieuciążliwy zapach. Ze względu na magazynowanie pofermentu, jak i jego aplikowanie na polach zmniejszenie stężenia odorów o ponad 80% w stosunku do nieprzefermentowanych nawozów naturalnych jest niezwykle istotnym aspektem.

Z drugiej strony, według wielu autorów [83–86] masa pofermentacyjna stanowi główne źródło emisji azotanów do wód gruntowych oraz amoniaku i tlenu diazotu do atmosfery. Oprócz tego niekorzystny stosunek azotu do fosforu w pofermencie przyczynia się do nadmiernego nawożenia fosforem gruntu. Autorzy [87–89] zwracają uwagę na to, iż nie wszystkie grunty nadają się do nawożenia masą pofermentacyjną ze względu na ukształtowanie terenu (nachylenie zbocza, bliskość zbiorników wodnych), istniejące zanieczyszczenia gleby oraz restrykcyjne kontrole regulacyjne. Natomiast Bateman i in. [90] twierdzą, iż znaczna ilość pofermentu w odniesieniu do powierzchni, na której mógłby być rozsączony, może być główną przeszkodą dla zrównoważonego recyklingu. Podobnie Svoboda i in. [91] reprezentują pogląd, że niewłaściwe zagospodarowanie pofermentu w gruncie może prowadzić do wypłukiwania związków azotu z gleby lub ich infiltrację do wód podziemnych. Prowadziłoby to do zanieczyszczania pobliskich rzek i wywierania negatywnego wpływu na rozwój fauny i flory wodnej.

Kwestią sporną jest też emisja gazów cieplarnianych. Według Askri i in. [92] oraz Walsh i in. [93] rolnicze wykorzystanie pofermentu pozwala w znacznym stopniu ograniczyć emisję gazów cieplarnianych do atmosfery. Innego zdania są Baldé i in. [94] oraz Gioelli i in. [95], którzy wykazują, że powoduje to emisję do atmosfery pewnej ilości gazów cieplarnianych i innych zanieczyszczeń, stanowiących produkt uboczny procesu rozkładu materii organicznej, obecnej w masie pofermentacyjnej. Baldé i in. [94] obliczyli, że emisja metanu z pofermentu użytego na gruntach uprawnych stanowiła 1/10 rocznej produkcji metanu wytwarzanego w biogazowni, z której ten poferment pochodził.

Ze względu na pojawiające się wątpliwości dotyczące rolniczego wykorzystania pofermentu i jego wpływu na środowisko właściciele biogazowni poszukują alternatywnych rozwiązań. Doniesienia w literaturze przedmiotu [79, 96–99] wskazują na różne możliwości wykorzystania stałej frakcji jako np. ściółki dla zwierząt gospodarskich, białkowego dodatku do pasz dla bydła ze względu na wysoką zawartość aminokwasów lub substratu do produkcji paliwa stałego, biowęgla i bioetanolu.

Obecnie, m.in. ze względu na duże uwodnienie pofermentu, coraz częściej jako pierwszy stopień jego przeróbki stosuje się separację na frakcję stałą i ciekłą, co zapewnia więcej moż-

liwości ich dalszego zagospodarowania lub przetwarzania [100–102]. Zastosowanie bezpośrednie frakcji stałej jako nawozu zwiększa ilość zawartych w glebie związków organicznych, które mogą być dodatkowo wykorzystywane przez rośliny. Poza tym frakcja stała pofermentu może być, po wcześniejszym suszeniu lub zagęszczaniu, wprowadzana do gleby bądź poddawana peletyzacji/granulacji, a następnie spalana jako jedno ze źródeł energii odnawialnej [103–104]. Natomiast frakcja ciekła masy pofermentacyjnej, o ile nie zawiera niepożądanych składników, może być bezpośrednio wykorzystywana do nawadniania pól za pomocą deszczowni czy traktowana jako ciecz technologiczna i recyrkulowana w układzie, służąc do rozcieńczania substratów w reaktorze fermentacyjnym. Jeśli frakcja ciekła zostanie poddana zagęszczeniu przez odparowanie, wówczas otrzymany produkt może być bezpośrednio stosowany do nawożenia gruntów rolnych.

Z tego względu, że proces fermentacji metanowej jest coraz popularniejszą metodą przeróbki frakcji organicznej odpadów komunalnych oraz osadów ściekowych w oczyszczalniach ścieków, przetwarzanie, magazynowanie oraz transport ciekłego odpadu powstającego w biogazowniach przysparza wielu problemów. Ich lekceważenie prowadzić będzie nie tylko do strat ekonomicznych, ale przede wszystkim do degeneracji środowiska naturalnego [105–108]. Z tego względu niezwykle ważnym aspektem wydaje się odzysk wody oraz substancji odżywczych z pofermentu bez potrzeby ich magazynowania.

Z większości doniesień w dostępnej literaturze przedmiotu wynika, że masa pofermentacyjna nie powinna być traktowana jako odpad, ale jako potencjalne źródło wody, składników mineralnych oraz energii, ponieważ jej wykorzystanie przyczyni się do wielu korzyści środowiskowych.

5. Status prawny masy pofermentacyjnej

Aktualnie wszelkie działania na rzecz ochrony klimatu, które mają na celu zarówno zapewnienie oszczędności energii, podniesienie efektywności energetycznej, jak i wspieranie rozwoju różnych form energii odnawialnej, są priorytetami polityki Unii Europejskiej (UE) [109]. Jedną z takich form jest produkcja biogazu jako jednego z biopaliw stanowiących alternatywę dla powszechnie stosowanych paliw kopalnianych. W prawie europejskim produkcję energii odnawialnej reguluje dyrektywa 2009/28/EC [110] o promocji energii elektrycznej pochodzącej z tego typu źródeł energii. Nakłada ona na wszystkie państwa wspólnoty obowiązki w zakresie wprowadzania rozwiązań prawnych, służących upowszechnianiu odnawialnych źródeł energii, a także usuwania barier administracyjnych i raportowania postępowania takich działań. Polska, wstępując do UE, zobowiązała się do przeniesienia regulacji wspomnianej dyrektywy do systemu krajowego. Spełnienie tego zobowiązania umożliwiło wyznaczenie celów ilościowych oraz stworzyć harmonogram wdrożenia energii odnawialnej do systemu produkcji energii elektrycznej w kraju [111].

Szeroki wybór substratów stosowanych w biogazowniach pozwala na budowanie ich w każdym regionie kraju. Zjawiskiem towarzyszącym produkcji biogazu jest powstawanie pulpy pofermentacyjnej. Z jednej strony, z punktu widzenia producentów, tego rodzaju produkt to odpad, który wymaga utylizacji i generuje dodatkowe koszty dla przedsiębiorstwa. Z drugiej zaś, z punktu widzenia rolników, poferment może stanowić bogaty w mikro- i makroelementy materiał do wykorzystania w różnych celach, np. do nawożenia, podlewania upraw itp. Dostępne rozwiązania technologiczne pozwalają na uzyskanie wysokiej jakości oczyszczonego pofermentu, co może zapewnić dodatkowe źródło dochodu dla wytwórcy, jednocześnie ograniczając koszty związane z jego utylizacją.

Metody utylizacji i sposoby wykorzystania masy pofermentacyjnej pochodzącej z biogazowni są regulowane przez wiele aktów prawnych zarówno krajowych, jak i unijnych. Na poziomie krajowym są to:

- *Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach* [31];
- *Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu* [112];
- *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2020 r. w sprawie katalogu odpadów* [113];

- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 stycznia 2015 r. w sprawie procesu odzysku R10 [114];
- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów o nawozach i nawożeniu [115];
- Obwieszczenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 5 września 2019 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi w sprawie szczegółowego sposobu stosowania nawozów oraz prowadzenia szkoleń z zakresu ich stosowania [116].

W unijnym ustawodawstwie wytwarzanie i wykorzystanie masy pofermentacyjnej regulują następujące akty prawne:

- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy, określająca podstawowe pojęcia oraz ogólne ramy prawne dotyczące gospodarowania odpadami w UE [117];
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1069/2009 określające przepisy sanitarne dotyczące produktów ubocznych pochodzenia zewnętrznego, nieprzeznaczonych do spożycia przez ludzi i uchylające rozporządzenie (WE) nr 1774/2002 ustanawiające klasyfikację produktów ubocznych pochodzenia zewnętrznego w podziale na trzy kategorie z uwagi na potencjalne zagrożenie dla ludzi, zwierząt i środowiska [118];
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) 2020/741 z dnia 25 maja 2020 r. w sprawie minimalnych wymogów dotyczących ponownego wykorzystania wody [119];
- Decyzja Komisji 2000/532/WE zastępująca decyzję 94/3/WE ustanawiającą wykaz odpadów zgodnie z art. 1 lit. a) dyrektywy Rady 75/442/EWG w sprawie odpadów oraz decyzję Rady 94/904/WE ustanawiającą wykaz odpadów niebezpiecznych zgodnie z art. 1 ust. 4 dyrektywy Rady 91/689/EWG w sprawie odpadów niebezpiecznych w sprawie wykazu odpadów [120];
- Decyzja Komisji 2014/955/UE zmieniająca decyzję 2000/532/WE w sprawie wykazu odpadów zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE [121].

W Polsce kluczowym aktem prawnym dotyczącym odpadów jest ustawa o odpadach. W rozporządzeniu do tej ustawy w sprawie katalogu odpadów masa pofermentacyjna traktowana jest jako odpad (o kodach 19 06 03 i 19 06 04 w przypadku cieczy i prefermentowanych odpadów z rozkładu odpadów zwierzęcych i roślinnych oraz 19 06 05 i 19 06 06 w przypadku cieczy i prefermentowanych odpadów z rozkładu odpadów komunalnych) lub jako nawóz organiczny. Jako odpad poferment może zostać poddany procesowi unieszkodliwiania, np. przez zdeponowanie na składowisku. Jednak zalecany jest przeprowadzanie procesu odzysku. Z perspektywy realizacji ustawy o odpadach wraz z dyrektywą [117], w myśl których biogazownie przetwarzające odpady organiczne traktować należy jako instalacje do ich odzysku, najważniejsze wydaje się wprowadzenie instrumentów takich jak koniec statusu odpadu (ang. *End-of-Waste*) oraz definicji produktu ubocznego, które umożliwiają wyłączenie pofermen-

tu spod zakresu dyrektywy. Na podstawie art. 6 dyrektywy [117] określone rodzaje odpadów przestają nimi być wówczas, gdy zostaną poddane odzyskowi, w tym również recyklingowi, i spełniają następujące warunki:

- dalsze wykorzystanie materiału jest nie tylko możliwe, ale wręcz pewne;
- bez konieczności dalszego przetwarzania materiał nadaje się do ponownego wykorzystania;
- materiał stanowi integralny element ciągłego procesu produkcyjnego;
- nie obserwuje się ze strony materiału oczywistego zagrożenia dla zdrowia i życia ludzi oraz środowiska naturalnego.

Z kolei według Europejskiego Trybunału Sprawiedliwości definicję odpadów należy interpretować w szerokim kontekście, tak aby móc zapewnić wysoki poziom ochrony środowiska [122].

Dane w literaturze przedmiotu [103] wskazują, że ze względów zarówno środowiskowych, jak i ekonomicznych odzysk stanowi lepszy sposób zagospodarowania wytworzonych odpadów. Zgodnie z dyrektywą [117] jako odzysk należy rozumieć „jakikolwiek proces, którego głównym wynikiem jest to, aby odpady służyły użytecznemu zastosowaniu przez zastąpienie innych materiałów, które w przeciwnym wypadku zostałyby użyte do spełnienia danej funkcji, lub w wyniku którego odpady są przygotowywane do spełnienia takiej funkcji w danym zakładzie lub ogólnie w szerszej gospodarce”. W przypadku pofermentu możliwe jest zastosowanie takich metod odzysku, jak [31]:

- proces R3 – „recykling lub odzysk substancji organicznych, które nie są stosowane jako rozpuszczalniki (w tym kompostowanie i inne biologiczne procesy przekształcania)”;
- proces R10 – „obróbka na powierzchni ziemi przynosząca korzyści dla rolnictwa lub poprawę stanu środowiska”;
- proces R1 – „wykorzystanie głównie jako paliwa lub innego środka wytwarzania energii”, w przypadku odpadu, który powstał w wyniku odseparowania i wysuszenia frakcji stałej masy pofermentacyjnej.

Najczęściej wybierany jest proces R10, czyli użycie pulpy pofermentacyjnej jako substytutu nawozu. Jego realizacja wymaga spełnienia wielu zróżnicowanych warunków, zależnych od tego, czy w procesie beztlenowego rozkładu przetwarzane były odpady, czy nie. W sytuacji, gdy w procesie beztlenowego rozkładu były przetwarzane substancje o kodach 19 06 05 i 19 06 06, powstające odpady mogą być stosowane wyłącznie wtedy, gdy [114]:

- spełnione są zasady dotyczące nawozów naturalnych, określone w ustawie [112] oraz wymagania dotyczące dopuszczalnych wartości zanieczyszczeń określonych dla nawozów w odrębnych przepisach wydanych na podstawie tej ustawy;
- materiał po procesie fermentacji pochodzenia zwierzęcego spełnia wymagania zawarte w rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) [118];

- odpady są stosowane równomiernie na powierzchni gleby i w takiej ilości, aby ich stosowanie nie spowodowało pogorszenia wszystkich komponentów środowiska, w rozumieniu *Ustawy z dnia 13 kwietnia 2007 r. o zapobieganiu szkodom w środowisku i ich naprawie* [123];

- ilość metali ciężkich w wierzchniej warstwie gruntu (na głębokości do 25 cm) nie przekracza wartości dopuszczalnych, określonych w ustawie o odpadach [31] i są przykryte glebą lub z nią wymieszane;

- posiadacz odpadów dysponuje wynikami badań, dotyczącymi jakości odpadów i gleb, na których te odpady mają być stosowane, wykonanymi przez laboratorium wskazane w art. 147 a ust.1 pkt.1 lub ust. 1a *Prawa ochrony środowiska* [124].

W odniesieniu do substancji o kodach 19 06 05 i 19 06 06 – z wyłączeniem substancji powstających w procesie beztlenowego rozkładu biomasy ustawy o odpadach [31, art. 2 pkt. 6] lub produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego [31, art. 2 pkt. 9], m.in. obornika, gnojówki, gnojowicy, odpadów roślinnych pochodzących z rolnictwa i przetwórstwa rolno-spożywczego – oczekuje się, że [114]:

- spełnione są wymagania jak dla komunalnych osadów ściekowych, określone w ustawie o odpadach [31];

- odpady o kodzie 19 06 06 przed ich zastosowaniem poddawane są rozdrobnieniu;

- odpady są stosowane na glebach, na których wartości dopuszczalne stężeń substancji są określone w rozporządzeniu w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi [125];

- spełnione są wymagania dotyczące dopuszczalnych zawartości metali ciężkich (Cr, Pb, Cd, Hg, Cu, Zn, Ni), określonych w załącznikach 2 i 3 do rozporządzenia w sprawie komunalnych osadów ściekowych [126];

- odpady spełniają wymagania dotyczące szczegółowego sposobu stosowania nawozów organicznych określone w przepisach wydanych na podstawie rozporządzenia [115];

- odpady są stosowane równomiernie na powierzchni gleby i do głębokości 30 cm;

- celem określenia ilości odpadów, jaką można stosować na glebach, prowadzone są przez wytwórcę odpadów badania w laboratoriach akredytowanych w rozumieniu ustawy o systemie oceny zgodności [127].

Powyższe wymagania zawierają wiele odniesień do innych aktów prawnych. Szczególne znaczenie ma rozdz. 3 ustawy [112] *Stosowanie nawozów i środków wspomagających uprawę roślin* oraz rozporządzenie [115].

Zupełnie inny problem prawny pojawia się w związku wodą odzyskaną z cieczy pofermentacyjnej. Jej wykorzystanie w celach rolniczych jest ściśle regulowane przepisami [128–129]. Oba akty prawne zawierają szczegółowe wymagania w stosunku do ścieków oczyszczonych, wprowadzanych do wód i ziemi, a także określają obowiązki podmiotu wprowadzającego

ścieki. Zgodnie z *Prawem wodnym* „Wprowadzający ścieki do wód lub do ziemi są obowiązani zapewnić ochronę wód przed zanieczyszczeniem, w szczególności przez budowę i eksploatację urządzeń służących tej ochronie, a tam, gdzie jest to celowe, powtórne wykorzystanie oczyszczonych ścieków” [128, art. 83, ust. 2]. Jednocześnie powtórne wykorzystanie oczyszczonych ścieków w ilości powyżej 5 m³ klasyfikowane jest jako szczególne korzystanie z wód, w przypadku którego wprowadzający oczyszczone ścieki do środowiska musi uzyskać pozwolenie wodnoprawne.

Komisja Europejska prowadzi liczne prace nad ponownym wykorzystaniem wód. Ich wynikiem są przeprowadzone w 2014 roku konsultacje publiczne, dotyczące optymalizacji ponownego użycia wody w UE [130] oraz rozporządzenie w sprawie minimalnych wymogów dotyczących ponownego wykorzystania wody [119]. Nowe przepisy mające na celu kontrolę oraz ułatwienie wtórnego wykorzystania wody nienadającej się do spożycia w celach rolniczych wprowadzają wymogi, jakie należy spełnić, aby w bezpieczny sposób wykorzystać oczyszczone ścieki do nawadniania upraw. Oprócz tego przepisy te mają zapewnić jak najefektywniejsze wykorzystanie wody uzyskanej w ten sposób oraz zagwarantować alternatywne źródło pozyskiwania wody. Takie działania będą prowadzić do zmniejszenia kosztów związanych z zaopatrzeniem w wodę oraz do zapobiegania degradacji środowiska. Aktualnie można obserwować brak jednoznacznych uregulowań prawnych dotyczących jakości wody odzyskiwanej m.in. z pofermentu, celem wykorzystania jej np. w rolnictwie. Z tego względu w przepisach UE dotyczących ponownego wykorzystania wody [119] pojawiły się propozycje minimalnych wymagań, jakie powinna spełniać odzyskana woda, aby mogła być stosowana do nawadniania upraw czy przygotowywania nawozów sztucznych. Mając na uwadze rodzaj nawadnianych upraw i metodę wprowadzania wody, wyróżniono cztery klasy jakości:

- Klasę A: może otrzymać ją woda służąca do nawadniania roślin uprawnych (spożywczych), których część jadalna ma bezpośredni kontakt z wodą (dotyczy wszystkich metod nawadniania).
- Klasę B: może otrzymać ją woda wykorzystywana do nawadniania roślin uprawnych (spożywczych oraz niespożywczych, w tym upraw paszowych dla zwierząt), których część jadalna znajduje się ponad powierzchnią ziemi i nie ma bezpośredniego kontaktu z wodą (dotyczy wszystkich metod nawadniania).
- Klasę C: może otrzymać ją woda używana do podlewania upraw, tj. jak w klasie B (tylko do nawadniania kropelkowego).
- Klasę D: może otrzymać woda wykorzystywana do nawadniania roślin przemysłowych, energetycznych oraz nasiennych (dotyczy wszystkich metod nawadniania).

Tabela 5.1 zawiera minimalne wymagania, jakie powinna spełniać woda z poszczególnych klas.

Tabela 5.1. Wymagania dotyczące jakości odnowionej wody,
wykorzystywanej w celach rolniczych

Klasa jakości wody	Wymagania jakościowe				
	<i>Escherichia coli</i> , jtk/100 cm ³	BZT ₅ , g O ₂ /m ³	zawiesiny ogólne, g/m ³	mętność, NTU	inne
A	≤10	≤10	≤10	≤5	<i>Legionella</i> sp. <1000 jtk/ dm ³ (gdy występuje ryzyko aerozoli w szklarniach)
B	≤100	25	35 (gdy RLM ≥ 10000)	—	
C	≤1 000				
D	≤10 000		lub 60 (gdy RLM 2000–10000)		
					jaja helmintów: ≤1/dm ³ (przy nawadnianiu pastwisk lub roślin paszowych)

Źródło: [119].

Biogazownie, po spełnieniu procedury odzysku, mogą stosować wytworzoną pulpę pofermentacyjną wyłącznie na własnych polach. Aby móc przekazać bądź sprzedać poferment osobom trzecim, przedsiębiorca zobowiązany jest uzyskać pozwolenie na wprowadzenie do obrotu masy pofermentacyjnej jako nawozu, środka wspomagającego uprawę roślin lub środka poprawiającego właściwości gleby. Sposoby stosowania nawozów reguluje rozporządzenie [116], w myśl którego „nawozy naturalne i organiczne w postaci płynnej stosuje się przy użyciu rozlewaczy, aplikatorów dogłębowych, deszczowni lub wozów asenizacyjnych wyposażonych w płytki rozbryzgowe lub węże rozlewowe”. Istotne jest również to, że frakcja stała pofermentu „może być stosowana podczas wegetacji roślin tylko na użytkach zielonych i na wieloletnich uprawach polowych roślin nieprzeznaczonych do bezpośredniego spożycia przez ludzi”. Ponadto „nawozy naturalne przykrywa się lub miesza z glebą nie później niż następnego dnia po ich zastosowaniu z wyłączeniem nawozów stosowanych w lasach lub na użytkach zielonych”.

Rozwiązania kwestii sposobu klasyfikacji pofermentu jako odpadu lub pełnowartościowego surowca/produktu są różne. Czasami jednoznacznie uznaje się pozostałości pofermentacyjne jako produkt niebędący odpadem, zakładając spełnienie odpowiednich wymagań i standardów jakościowych. Innym razem masa pofermentacyjna, niezależnie od jej jakości, traktowana jest jako odpad albo decyzje w tym zakresie podejmowane są w oparciu o indywidualne interpretacje lokalnych dokumentów prawnych. W Polsce, aby uznawać masę pofermentacyjną za produkt uboczny, należy postępować zgodnie z procedurą określoną w ustawie o odpadach [31, art. 11], w myśl której wytwórca przedmiotu lub substancji [31, art. 10] jest zobowiązany do przedłożenia marszałkowi województwa, właściwemu ze względu na miejsce ich wytwarzania, zgłoszenia uznania przedmiotu lub substancji za produkt uboczny. Do tego

typu zgłoszenia należy dołączyć potwierdzenia spełnienia warunków [31, art. 10] oraz szczegółowych wymagań, jeśli takie zostały określone. Uznanie przedmiotu lub substancji za produkt uboczny powinno nastąpić na drodze decyzji w ciągu trzech miesięcy od momentu otrzymania zgłoszenia uznania przez marszałka województwa. Dużą niepewność prawną w obszarze gospodarki odpadami może stanowić brak na obszarze UE harmonizacji przepisów obowiązujących zarówno producentów, jak i użytkowników pofermentu. Konsekwencją jest ograniczenie działań jedynie do rynku krajowego, a wręcz lokalnego/regionalnego. Ustalenie jasnych i jednolitych kryteriów oraz zasad klasyfikacji odnośnie tego, kiedy poferment przestaje być odpadem, zapewne przyczyni się do poprawy równowagi między podażą a popytem oraz stanie się narzędziem wsparcia inwestycji w obszarze produkcji i zagospodarowania masy pofermentacyjnej.

Podsumowując, biogazownie nie tylko realizują cele produkcyjne, tj. pozyskiwanie biogazu z surowców odnawialnych czy odpadów biodegradowalnych, ale stanowią także źródło surowca w postaci pulpy pofermentacyjnej. Produkt ten może stanowić nowe źródło dochodu przedsiębiorcy oraz zapewnić ochronę środowiska. W związku z licznymi zaletami wysokiej jakości pofermentu szczególnie ważne wydaje się stworzenie narzędzi promocji tego produktu przez wprowadzenie jednoznacznych wymagań odnośnie możliwości jego wykorzystania. Szczególnie istotne jest określenie wartości dopuszczalnych dla związków niebezpiecznych oraz właściwości niebezpiecznych, które miałyby wpływ na wartość użytkową produktu. Elementem tych działań jest opracowanie spójnych przepisów prawnych, co ma ogromne znaczenie dla ogólnego bilansu kosztów i korzyści wynikających ze stosowania pofermentu.

6. Metody zagospodarowania masy pofermentacyjnej

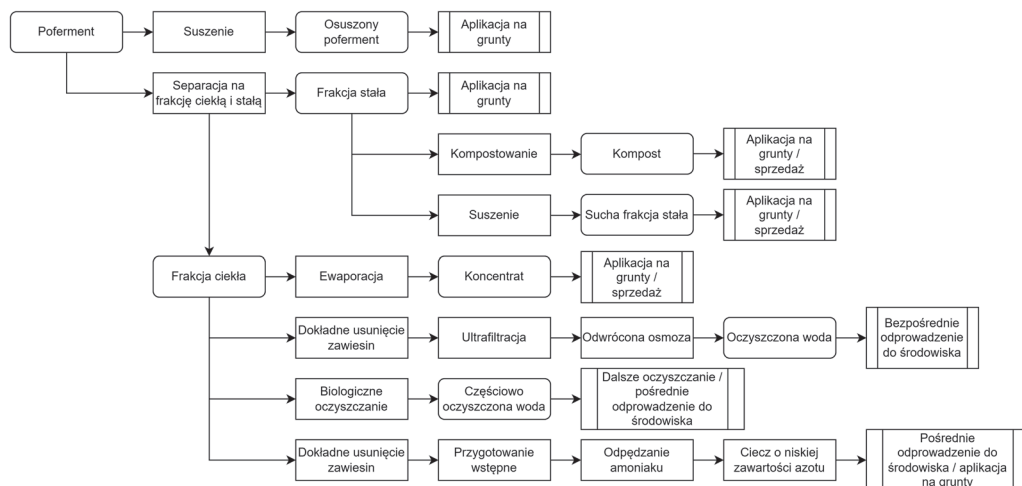
6.1. Możliwości wykorzystania masy pofermentacyjnej

Funkcjonowanie biogazowni, niezależnie od jej typu, związane jest z powstawaniem dużych ilości masy pofermentacyjnej jako jednego z produktów reakcji przeróbki substancji organicznych. Ilość ta odpowiada w przybliżeniu masie substratów wykorzystanych w procesie fermentacji. W niektórych biogazowniach ilość pofermentu może być mniejsza, jeżeli część cieczy technologicznej zwracana jest jako woda procesowa do komór fermentacyjnych. Ilość tej wody zależy od wielkości biogazowni i może dochodzić nawet do kilkudziesięciu tys. ton w ciągu roku. Masa pofermentacyjna z jednej strony ze względu na jej ilość może przysporzyć wiele kłopotów zarówno prawnych, jak i logistycznych [131], z drugiej jednak może być źródłem nie tylko cennych pierwiastków, takich jak azot i fosfor, ale również wody. W celu wykorzystania pofermentu poddaje się go wielu procesom przetwarzania. Odpowiednia obróbka powoduje zmianę właściwości fizycznych i chemicznych produktów z niego powstałych, co pozwala na ich dalsze wykorzystanie (rys. 6.1).

Właściwości fizyczno-chemiczne pofermentu, jak również możliwości jego dalszego wykorzystania uzależnione są od rodzaju użytych odpadów. Zgodnie z ustawą o odpadach [31] procesy biologicznego przekształcania odpadów komunalnych klasyfikuje się jako procesy odzysku (np. R3, R10) lub unieszkodliwiania (D1, D2, D8).

Podstawową metodą zagospodarowania pozostałości po fermentacji jest wykorzystanie nawozowe. Dotyczy to przede wszystkim biogazowni rolniczych, w których fermentacji poddaje się odpady z produkcji rolnej, m.in. gnojowicę, obornik, kiszonki kukurydzy, zbóż, traw, liście buraków i ziemniaków oraz innych roślin (w tym tzw. roślin energetycznych) [132–133].

Najprostszą metodą zagospodarowania pulpy pofermentacyjnej jest jej bezpośrednie wykorzystanie jako nawozu organicznego i rozprowadzanie na gruntach rolnych. Możliwe jest to jednak poza okresem od początku grudnia do końca lutego, w którym masa musiałaby być magazynowana, co zwiększa koszty eksploatacji biogazowni. Dodatkowym utrudnieniem jest również to, aby odpady pochodziły z selektywnego zbierania, a także konieczność spełnienia wymogów jakościowych, normowanych m.in. ustawą o nawozach i na-



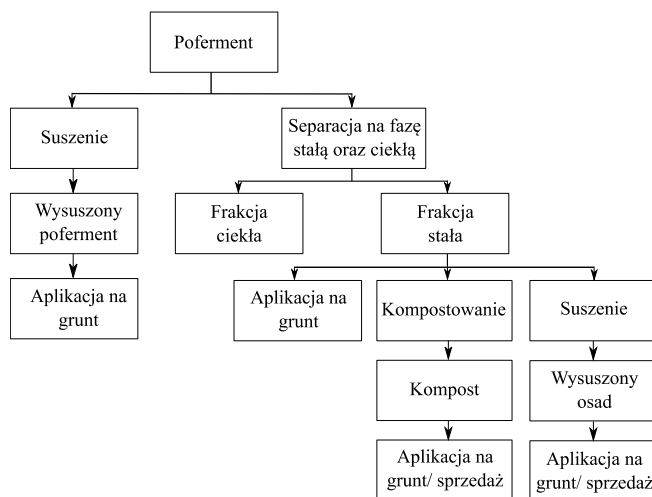
Rys. 6.1. Podstawowe metody zagospodarowania masy pofermentacyjnej
(oprac. własne na podstawie [100])

wożeniu [112]. W przypadku, gdy nie ma możliwości nawożenia danego terenu, poferment należy przetransportować w miejsca o deficycie nawozowym, co jednak również wiąże się z dodatkowymi kosztami [134]. Jednym z powodów jest wysoki stopień uwodnienia pulpy, co można jednak ograniczyć poprzez wcześniejsze wysuszenie lub zagęszczenie masy pofermentacyjnej. Stosowanie tak powstałego nawozu regulowane jest prawnie, natomiast sam nawóz podlega ścisłej kontroli pod względem jakości fizyczno-chemicznej i mikrobiologicznej [112, 115, 131].

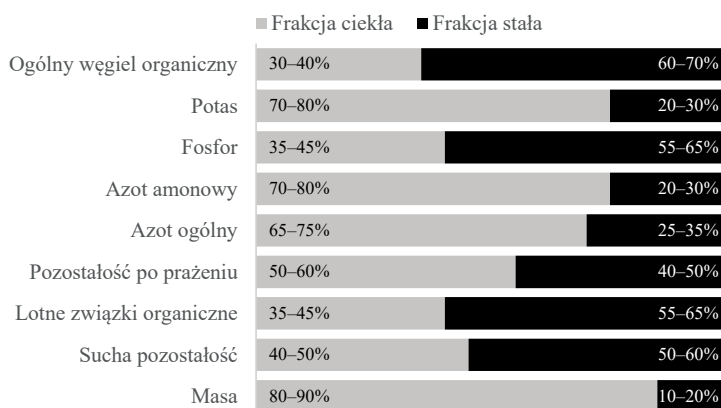
Chęć zminimalizowania kosztów transportu, a także problemów związanych z magazynowaniem większej ilości pofermentu mogą prowadzić do przenawożenia gleby, potęgowanego niejednokrotnie stosowaniem jeszcze innych nawozów organicznych. Problem ten dotyczy szczególnie biogazowni rolniczych.

6.2. Separacja masy pofermentacyjnej

Innym sposobem zagospodarowania pofermentu, znacznie ułatwiającym logistykę, jest jego rozdział na frakcję stałą i ciekłą (rys. 6.2), mający na celu uzyskanie dwóch produktów o różnych właściwościach fizyczno-chemicznych. Frakcja stała powinna charakteryzować się jak największą zawartością suchej masy, natomiast frakcja ciekła powinna cechować się jak najmniejszą jej zawartością. Stosując odpowiednie techniki, można otrzymać frakcję stałą, zawierającą nawet 35–40% suchej masy, oraz frakcję ciekłą, zawierającą mniej niż 2% suchej masy [135]. Typowy rozkład wybranych składników po separacji przedstawiono na rys. 6.3.



Rys. 6.2. Metody przeróbki i zagospodarowania stałej frakcji pofermentu
(oprac. własne na podstawie [136])



Rys. 6.3. Rozkład wybranych składników po separacji pofermentu na frakcję stałą i ciekłą
(oprac. własne na podstawie [137, 138])

Rozdział frakcji masy pofermentacyjnej z biogazowni najczęściej odbywa się przy użyciu pras ślimakowych, pras śrubowych lub wirówek sedymentacyjnych. Prasy ślimakowe stosowane są głównie do pofermentu zawierającego duże ilości włókien, a stopień separacji zależy od wielkości otworów w perforowanej osłonie [135]. Zasada ich działania polega na wprowadzeniu na przenośnik ślimakowy pulpy pofermentacyjnej i przesuwaniu go wzdłuż prasy. Stożkowa budowa powoduje zwiększanie nacisku na perforowaną osłonę, dzięki czemu frakcja ciekła opuszcza separator przez osłonę, a frakcja stała przesuwana jest w kierunku otworu wylotowego [139]. Zaletą pras ślimakowych są niskie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne w porów-

naniu z innymi urządzeniami separującymi (ich zapotrzebowanie na energię wynosi 0,4–0,5 kWh/m³ świeżej masy pofermentacyjnej) [138].

Innymi, powszechnie stosowanymi urządzeniami do separacji pofermentu są wirówki sedymentacyjne. Dzięki nim możliwy jest rozdział znacznie mniejszych cząstek niż w prasach ślimakowych. Separacja jest oparta na działaniu siły odśrodkowej i różnicy w gęstości frakcji stałej i ciekłej [141]. Jej wydajność zależy od wielkości i kształtu cząstek, różnicy gęstości między frakcją stałą a ciekłą, a także od lepkości pulpy pofermentacyjnej [140]. Masę pofermentacyjną wprowadza się do komory ślimaka przez usytuowaną centralnie rurę wlotową, skąd, po odwirowaniu, materiał przedostaje się do obracającego się cylindryczno-stożkowego bębna. Dzięki sile odśrodkowej frakcja stała osadza się na ścianie bębna, a następnie jest przesuwana przez obracający się przenośnik ślimakowy w kierunku otworu wylotowego. Frakcja ciekła przemieszcza się w przeciwną stronę, do drugiego końca bębna, wypływając na zewnątrz przez otwory wylotowe [142]. Zaletą wirówek sedymentacyjnych, w porównaniu z prasami ślimakowymi, jest zdecydowanie lepsza separacja, wadami są znacznie większe zużycie energii (3–5 kWh/m³ świeżej masy pofermentacyjnej) oraz mała odporność na uszkodzenia mechaniczne [143].

Do separacji pofermentu służą także prasy taśmowe, składające się z zamkniętej pętli taśm, owiniętej wokół cylindrów. Poferment wprowadza się na taśmę, gdzie następuje wstępne odwadnianie grawitacyjne. Na tym etapie stosowane jest także efektywniejsze odwadnianie podciśnieniowe. Następnie pulpa pofermentacyjna ściskana jest między dwoma taśmami poprowadzonymi między kilkoma cylindrycznymi wałkami. Frakcja ciekła, dzięki zwiększonemu ciśnieniu, jest wprowadzana przez perforowaną taśmę do zbiornika. Na wylocie z prasy taśmy są rozdzielane, a frakcja stała jest z niej mechanicznie usuwana. Wśród wielu zalet pras taśmowych należy wyróżnić wyższą sprawność separacji pofermentu niż sprawność pras ślimakowych oraz mniejsze zapotrzebowanie na energię 1,5–2 kWh/m³ świeżej masy pofermentacyjnej niż zapotrzebowanie wirówek sedymentacyjnych [143].

W biogazowniach o dużej mocy do separacji pofermentu i oczyszczania jego ciekłej frakcji wykorzystuje się technologie stosowane w oczyszczalniach ścieków, np. proces sedymentacji czy flotację. Sedymentacja polega na swobodnym opadaniu na dno zbiornika zawieszin obecnych w cieczy w wyniku działania siły ciężkości. Proces ten może być prowadzony okresowo, gdy po jego zakończeniu frakcja stała i ciekła są usuwane, a zbiornik napełniany jest nową porcją pofermentu, lub w sposób ciągły, gdy poferment jest wprowadzany w tym samym tempie, z jakim usuwana jest frakcja stała z dna osadnika [66]. Ze względu na prostotę i niskie koszty inwestycyjne metoda ta jest szczególnie efektywna i interesująca z punktu widzenia frakcjonowania pofermentu o małej zawartości suchej masy [144]. Z kolei flotatory to urządzenia, które ze względu na stosunkowo wysokie koszty inwestycyjne są rzadko stosowane w separa-

cji pofermentu z biogazowni. Są wykorzystywane do usuwania cząstek o ciężarze właściwym zbliżonym do ciężaru właściwego wody. Podczas flotacji siła wyporu (unoszenia) cząstek zawieszonych zwiększa się przez przyłączanie do nich małych pęcherzyków, które wraz z wydzielonymi zawiesinami można usunąć zbierakiem powierzchniowym [135].

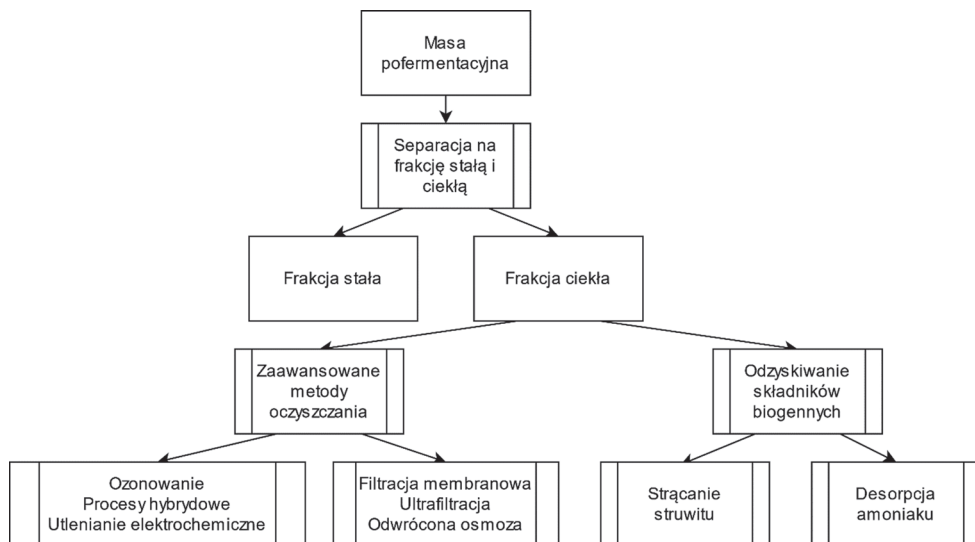
6.2.1. Wykorzystanie frakcji stałej pofermentu

Z charakterystyki frakcji stałej pofermentu wynika, że zawiera ona związki zarówno organiczne, jak i mineralne. Bezpośrednie zastosowanie nawozu w tej postaci zwiększa zawartość związków organicznych w glebie, które mogą być dodatkowo wykorzystane przez rośliny. Frakcja stała może stanowić ściółkę dla zwierząt gospodarskich, ponieważ właściwości higroskopijne nierozłożonych włókien roślinnych pozostałych w pofermencie sprawiają, że chłonność takiego materiału ściółkowego jest na porównywalnym poziomie ze słomą. Można ją wykorzystać jako dodatek białkowy do pasz dla bydła [72] bądź poddać suszeniu lub zagęszczaniu, a w kolejnym etapie wprowadzać do gleby lub poddać peletyzacji/granulacji. Może być również stabilizowana wapnem lub kompostowana, przez co wzrasta jej jakość jako nawozu. Kompostowanie (autotermiczny i termofilowy rozkład bioodpadów) poprawia jakość takiego nawozu przed jego rozprowadzaniem na gruntach rolnych, ponieważ prowadzi do usunięcia patogenów i rozkładu biodegradowalnych substratów oraz do jego stabilizacji. Przygotowany w ten sposób kompost można łatwiej transportować, magazynować i stosować. Ponadto dodatek masy pofermentacyjnej przyspiesza rozkład związków organicznych w tym procesie [145]. Frakcję stałą pofermentu można również poddać hydrolizie enzymatycznej, prowadzącej do rozkładu białek i polisacharydów na proste monomery (aminokwasy i cukry) przy udziale enzymów (proteazy i celulozy). Oprócz tego frakcja ta może być przekazywana do suszenia i peletyzacji, a następnie spalana jako jedno ze źródeł energii odnawialnej [103–104].

Poza wykorzystaniem stałej frakcji pofermentu z biogazowni w rolnictwie i energetyce, znaczny udział ogólnego zagospodarowania (aż 18%) stanowi składowanie. Nie jest ono jednak zalecane ze względu na brak wykorzystania potencjału nawozowego i energetycznego zgromadzonego materiału. Oprócz tego, w świetle obowiązujących przepisów [31], zakazane jest składowanie odpadów o zawartości >5% ogólnego węgla organicznego lub charakteryzujących się stratą prażenia przekraczającą 8%, co zmusza do poszukiwania alternatywnych rozwiązań.

6.3. Metody oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu

Składniki wydzielone z pulpy pofermentacyjnej będą spełniały wymogi jakościowe, pozwalające na jej wykorzystanie, np. w rolnictwie, jeżeli zostanie ona poddana zaawansowanej



Rys. 6.4. Najczęściej stosowane metody odzyskiwania wody i składników mineralnych z ciekłej frakcji pofermentu [136]

obróbce fizyczno-chemicznej. Na rysunku 6.4 przedstawiono schematycznie najczęściej stosowane metody odzyskiwania wody i składników mineralnych z ciekłej frakcji pofermentu.

Z uwagi na dużą ilość zawieszin oraz związków organicznych i nieorganicznych w formie rozpuszczonej lub zawieszonej ciekła frakcja pofermentu jest poddawana podczyszczaniu w procesie cedzenia i filtracji. W tych uważanych za najprostsze i najtańsze metodach wstępnego oczyszczania pofermentu zwykle wykorzystuje się filtry workowe o szerokim zakresie porów. Przykładowo, Barzee i in. [146] wykorzystali filtry workowe o rozmiarach porów: 250, 200, 150 i 100 μm . Taka sekwencja filtrów workowych pozwoliła usunąć cząstki stałe z pofermentu pochodzenia rolniczego, przed jego aplikacją na grunt w podpowierzchniowym systemie nawadniania kropłowego. Autorzy twierdzą, że poddany procesowi filtracji poferment stosowany jako nawóz może potencjalnie zwiększyć zarówno plony, jak i niektóre cechy jakościowe zebranych pomidorów. Obecnie wiele podmiotów przetwarzających ciekłą frakcję pofermentu wprowadza systemy zintegrowane, polegające na łączeniu procesu filtracji jako etapu wstępnego podczyszczania pofermentu z innymi metodami oczyszczania, lub rozważa ich wprowadzenie [147–151]. Pieters i in. [152], którzy badaniom poddali gnojowicę świńską i uzyskany z niej poferment, wykazali, że zastosowanie filtra workowego o rozmiarze porów 100 μm przed procesami membranowymi (mikrofiltracją i odwróconą osmozą) pozwala na usunięcie piasku oraz innych cząstek, które mogłyby powodować blokowanie powierzchni membran lub wręcz niszczyć ich strukturę. Podobne wnioski wysunęli Masse i in. [153], którzy w celu podczyszczenia gnojowicy przed dalszą filtracją membranową, zastosowali w bada-

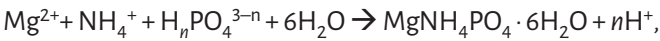
niach filtry workowe o rozmiarze porów 800 μm . Into i in. [154] poddali oczyszczaniu ścieki przemysłowe, używając przed procesem odwróconej osmozy filtry workowe o rozmiarze porów 1–3 μm . Autorzy również wskazują na konieczność stosowania filtrów workowych jako elementu wstępnego etapu oczyszczania.

Bardziej zaawansowane technologie oczyszczania wymagają poddania ciekłej frakcji pofermentu wstępnej obróbce. Procesami umożliwiającymi jej przeprowadzenie są m.in. koagulacja i chemiczne strącanie z wykorzystaniem soli żelaza lub glinu (najczęściej siarczanu lub chlorku żelaza (III) oraz siarczanu glinu (III) [104, 155]) oraz wapna. Podczas procesu koagulacji zachodzi równocześnie wiele zjawisk fizycznych i reakcji chemicznych, co powoduje adsorpcję rozpuszczonych substancji na strącających się wodorotlenkach, destabilizację podwójnej warstwy elektrycznej koagulowanych cząstek oraz współstrącanie chemiczne związków zawartych w wodzie lub ściekach poddawanych koagulacji i chemisorpcji [156]. Dzięki tym metodom możliwe jest jednoczesne usunięcie twardości węglanowej w wyniku wytrącania trudno rozpuszczalnych związków wapnia i magnezu, usunięcie drobnodyspergowanej frakcji zawieszonej, koloidalnej, wytrącenie wybranych substancji toksycznych, usunięcie mikroorganizmów, a także odpędzanie amoniaku (gdy jako reagent stosowane jest wapno) [157]. Przykładowo, Qiu i in. [158] ocenili w swoich badaniach skuteczność procesu koagulacji przeprowadzonego z wykorzystaniem koagulantów żelazowych podczas oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu. Autorzy wykazali, iż ciekła frakcja pofermentu była wysoce toksyczna, a dzięki procesowi koagulacji zostało to w dużej mierze obniżone. Dzięki użyciu 0,025 mol/dm^3 koagulantu żelazowego możliwe było usunięcie ok. 80% związków arsenu i ponad 90% siarczków. Hjort i in. [66] porównali skuteczność różnych koagulantów podczas oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu. W swoich badaniach wykazali, że najlepsze efekty oczyszczania można uzyskać, stosując jako koagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ oraz FeCl_3 . Także De Busk i in. [159] analizowali skuteczność różnych koagulantów w stosunku do gnojowicy zwierzęcej. Badaniom poddali koagulanty $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$, oraz $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Udowodniono, że dawka 300 mg/dm^3 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ lub $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wystarczy, aby w 90% usunąć fosfor. Natomiast w przypadku $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ lub $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ dawka ta powinna być większa, tj. 600 mg/dm^3 .

Coraz częściej dąży się także do tego, aby z cieczy pofermentacyjnej, na etapie jej podczyszczania, odzyskać rozpuszczone składniki biogenne i wytworzyć z nich skoncentrowany nawóz, np. przeprowadzając desorpcję amoniaku oraz wytrącając struwit [160–162]. Technologia desorpcji amoniaku jest wprawdzie wiele, ale zasada jej prowadzenia zawsze jest taka sama. Do kolumny desorpcyjnej wprowadza się frakcję ciekłą pofermentu, która przepływa w przeciwnym kierunku do medium pochłaniającego gazowy amoniak, którym może być powietrze lub para wodna [136]. Skuteczność procesu zależy od wartości temperatury i pH roztworu,

gdyż jedynie w środowisku silnie alkalicznym ($\text{pH} > 10,5$) azot amonowy występuje w postaci gazowego NH_3 . Powietrze zawierające amoniak wprowadzane jest do skrubera, w którym następuje absorpcja NH_3 w roztworze kwasu siarkowego. Produktem tego procesu jest siarczan amonu, stosowany jako nawóz lub wykorzystywany do produkcji innych substancji chemicznych [163–165]. W celu utrzymania odpowiedniej wartości pH (10,8–11,5), do ciekłej frakcji dodaje się wodorotlenek wapnia lub inne alkalia [166]. Dodatkową korzyścią, która wynika z alkalizacji pofermentu przed desorpcją amoniaku, jest możliwość eliminacji części metali śladowych przez ich wytrącanie w postaci trudno rozpuszczalnych wodorotlenków, jak również dekarbonizacji roztworu oraz jego częściowej dezynfekcji. Duża ilość reagentów potrzebnych do utrzymania odpowiedniej wartości pH oraz energii podczas prowadzenia procesów desorpcji i absorpcji sprawia, że taki sposób usuwania amoniaku generuje dodatkowe koszty.

Podczas przeróbki ciekłej frakcji pofermentu nie bez znaczenia pozostaje możliwość wytrącania struwitu będącego uwodnionym fosforanem magnezowo-amonowym ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Wytrącanie struwitu w kontrolowanych warunkach jest wskazane także dlatego, że wytrącanie się w sposób niekontrolowany zarówno w urządzeniach technologicznych, jak i w przewodach przesyłowych może powodować problemy eksploatacyjne biogazowni. Związek ten został zidentyfikowany w 1845 [167–168] lub 1846 roku [169]. Jego syntezę przedstawia reakcja [170–171]:



gdzie $n = 0,1$ lub 2 .

Tabela 6.1. Parametry decydujące o wytrącaniu struwitu

Parametr		Zakres	Optymalna wartość
pH		5,3–11,5	8–9
Temperatura, °C		20–47	20–30
Intensywność mieszania, obr./min		30–300	100–250
Czas reakcji, min		15–240	60–20
Stosunek molowy	Mg:P	1,1:1–2:1	1,1:1–1,2:1
	N:P	1:1–3:1	1:1
	Ca:Mg	< 1,5:1	< 1

Źródło: [172–181].

Struwit jest minerałem o krystalicznej strukturze, odznacza się białą, przejrzystą lub półprzejrzystą barwą i szklistym połyskiem, nierównym przełamem, łupliwością wahającą się od dobrej do słabej, twardością w skali Mosha równą 2 oraz gęstością równą 1700 kg/m^3 [167–169].

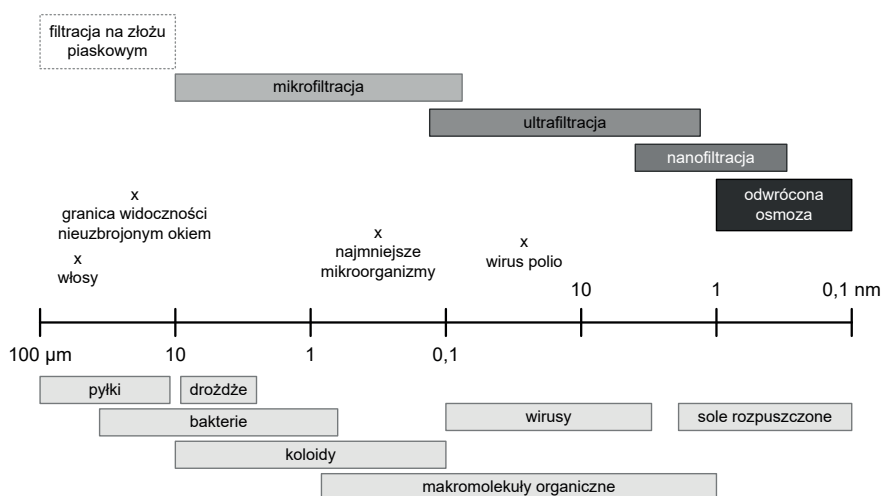
Powstający struwit może być wartościowym nawozem o wielu potencjalnych zastosowaniach w rolnictwie i ogrodnictwie. Wytrącanie tego związku zależy od wielu parametrów. Najważniejsze z nich to: pH, temperatura, stosunek molowy Mg:P, czas reakcji oraz obecność zanieczyszczeń i innych jonów w roztworze, np. zwiesin, jonów wapnia itp. (tabela 6.1).

6.3.1. Procesy membranowe w oczyszczaniu cieczy pofermentacyjnej

Alternatywną metodą oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu (por. podrozdz. 6.3) mogą być procesy membranowe, pozwalające na uzyskanie strumieni wodnych o wysokim stopniu oczyszczenia [182]. Dzięki nim możliwe jest bowiem usunięcie zanieczyszczeń organicznych, nieorganicznych oraz mikroorganizmów (rys. 6.5), przy relatywnie niskich kosztach oczyszczania oraz małych gabarytach instalacji [183–184]. Nie bez znaczenia pozostaje także fakt, że membrany mogą być stosowane do oczyszczania roztworów, w których stężenia zanieczyszczeń zmieniają się w szerokim zakresie [185].

Coraz częstsze stosowanie filtracji membranowej wynika z:

- możliwości prowadzenia procesu w sposób ciągły;
- łatwości łączenia z innymi procesami rozdzielania wstępnego (np. z filtracją) względnie z kolejnymi procesami membranowymi;



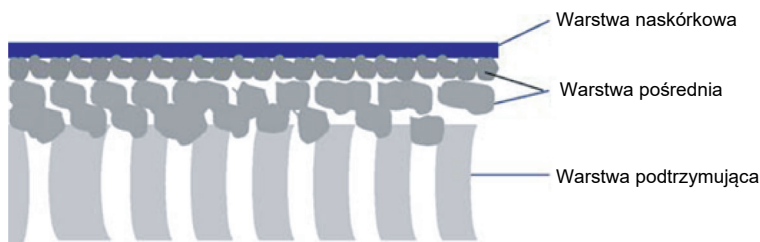
Rys. 6.5. Zanieczyszczenia usuwane w ciśnieniowych procesach membranowych (oprac. własne na podstawie [185])

- możliwości prowadzenia procesu w temperaturze otoczenia;
- braku konieczności stosowania substancji dodatkowych, stanowiących balast czy zagrożenie dla środowiska;
- dużej różnorodności dostępnych membran i prostych sposobów ich modyfikacji, pozwalających na łatwy dobór układu membranowego do konkretnych potrzeb.

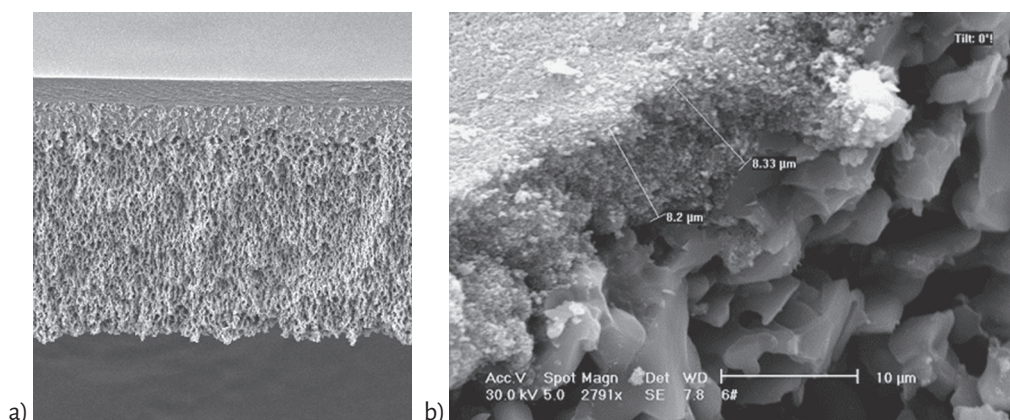
Szerokie ich zastosowanie przyczynia się do oszczędności surowców i energii.

Wadą procesów membranowych jest zjawisko blokowania (*foulingu*) membran, polegające na depozycji związków organicznych i nieorganicznych oraz mikrobiologicznych zanieczyszczeń na powierzchni membrany i wewnątrz jej porów i powodujące w efekcie zarówno spadek natężenia przepływu permeatu, jak i obniżenie efektywności oczyszczania [186]. Analiza tego zjawiska pozwala na wyodrębnienie poszczególnych etapów procesu spadku strumienia przepływającego przez membranę.

W grupie niskociśnieniowych procesów separacji membranowej obiecujące rezultaty w zakresie oczyszczania cieczy pofermentacyjnej mogą dać procesy mikro- oraz ultrafiltracji [187–188]. Mikrofiltracja umożliwia separację koloidów i drobnych zawiesin, jak również niektórych związków wielkocząsteczkowych oraz mikroorganizmów (np. pierwotniaków typu *Giardia*, *Cryptosporidium*, *Legionella*, a także bakterii typu *Coli*). Mechanizm separacji ma charakter sitowy, a stosowane ciśnienie transmembranowe wynosi $< 0,2$ MPa. Ultrafiltracja polega natomiast na zatrzymaniu drobnych zawiesin, koloidów, bakterii i wirusów. Mechanizm transportu ma również charakter sitowy, co powoduje, że przez membranę nie przechodzą cząstki większe od średnicy porów. Stosowane ciśnienie transmembranowe mieści się w zakresie 0,1–1,0 MPa. Ze względu na wysoką selektywność również nanofiltracja i odwrócona osmoza są uważane za technologie odpowiednie do oczyszczania pofermentu. W procesie nanofiltracji membrana zatrzymuje zasadniczo związki organiczne o masie cząsteczkowej większej niż 200–300 Da oraz sole dwu- i więcej wartościowe, a przepuszczane są w dużym stopniu sole jednowartościowe. W tym przypadku mechanizm separacji przebiega nie tylko w sposób sitowy, ale również na zasadzie rozpuszczania i dyfuzji. Siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany o właściwościach pośrednich między odwróconą osmozą a ultrafiltracją z zakresu 1–3 MPa. Z kolei odwrócona osmoza odznacza się wysoką skutecznością usuwania zanieczyszczeń zarówno organicznych, jak i nieorganicznych (określaną na poziomie 90–99%). Proces ten polega na wymuszonym transporcie cząsteczek rozpuszczalnika przez błonę półprzepuszczalną z roztworu o wyższym ciśnieniu osmotycznym do roztworu o niższym ciśnieniu osmotycznym. Odwrócona osmoza jest procesem wysokociśnieniowym. Aby proces mógł przebiegać, konieczne jest przyłożenie ciśnienia z zakresu 1,5–10 MPa, które wymusi przenikanie rozpuszczalnika przez membranę. Stosowana może być jako odrębny proces lub stanowić jeden z etapów oczyszczania pofermentu, poprzedzony innymi procesami, np. ultrafiltracją. Możliwe jest także



Rys. 6.6. Struktura membrany ceramicznej [195]



Rys. 6.7. Zdjęcia mikroskopowe membran syntetycznych:

a) organicznych, b) ceramicznych [196–197]

użycie kilkustopniowych układów odwróconej osmozy, stosowanych wówczas, gdy po pierwszym stopniu efektywność usuwania zanieczyszczeń jest niewystarczająca.

Jednym z głównych czynników decydujących o skuteczności rozdziału w procesie membranowym jest rodzaj użytej membrany. W membranowych technikach separacji stosowane się wyłącznie membrany syntetyczne, odznaczające się odmiennymi funkcjami i strukturami w stosunku do membran naturalnych (błony komórkowej, plazmy). Membrany wytwarzane są zarówno z materiałów polimerowych, jak i ceramicznych [189]. Membrany polimerowe mogą mieć różną strukturę, zależną zarówno od zastosowanego polimeru, z którego membrana jest wytwarzana (np. polieterosulfonu, polisulfonu, poliamidu, materiału celulozowego), jak również od samej metody wytwarzania. Tego rodzaju membrany znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu oraz w medycynie. Wśród głównych zalet membran polimerowych można wyróżnić [183–184] m.in.:

- łatwość przetwarzania materiału;
- stosunkowo niską cenę;
- dużą różnorodność pod względem właściwości.

Zastosowanie większości materiałów polimerowych jest ograniczone ze względu na ich odporność na odczyn środowiska, hydrolizę i utlenianie. Wadą jest również hydrofobowość niektórych polimerów. Właściwości te powodują, że membrany polimerowe nie są odporne na *fouling*, co skutkuje ich mniejszą wydajnością i selektywnością [190]. Wybór materiału i sposobu wykonania membrany zależy od jej przeznaczenia, a także od warunków, w jakich ma pracować (głównie: temperatury, pH, obecności substancji wpływających negatywnie na powierzchnię membrany itp.).

Alternatywą dla membran polimerowych mogą być membrany ceramiczne, wyróżniające się wysoką odpornością mechaniczną, chemiczną, biologiczną i termiczną, możliwością sterylizacji parą, długą żywotnością oraz możliwością wykorzystania zużytych membran jako materiału ceramicznego w innych sferach gospodarki [191]. Stosowanie tego rodzaju membran na szeroką skalę przyczynia się do oszczędności surowców i energii [192]. Membrana ceramiczna ma strukturę asymetryczną [193], złożoną z makroporowatego podłoża i cienkiej warstwy naskórkowej, decydującej o jej zdolnościach separacyjnych (rys. 6.6–6.7). Wielkość porów membran ceramicznych dostępnych na rynku wynosi 0,005–1 μm . W typowych membranach grubość warstwy podtrzymującej wynosi 1–3 mm. Warstwa naskórkowa nieorganicznych membran ultrafiltracyjnych ma grubość kilku μm i formowana jest najczęściej z tlenku cyrkonu (ZrO_2), tlenku glinu (Al_2O_3), tlenku tytanu (TiO_2) lub tlenku ceru (CeO_2) [191, 194].

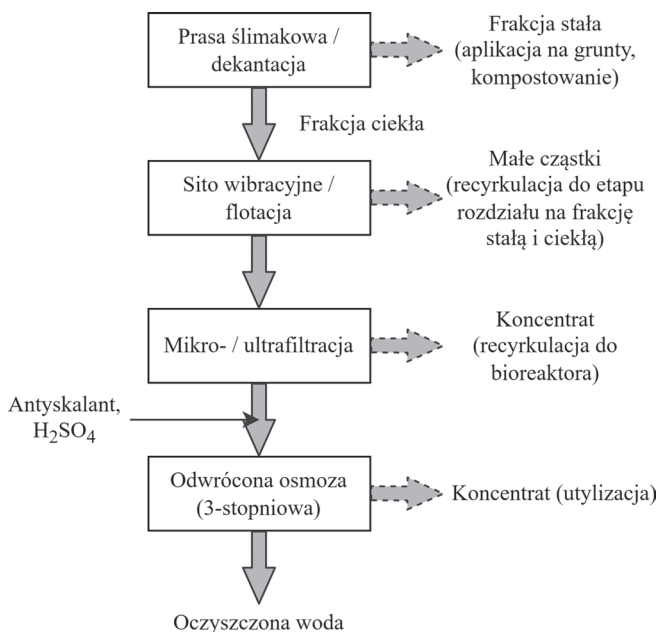
Zarówno na strukturę membrany ceramicznej, a tym samym na jej zdolności separacyjne, jak i na ładunek powierzchniowy, zależny od wartości IEP materiału, wpływ ma rodzaj materiału, z jakiego wykonana jest warstwa separacyjna (tabela 6.2). Istotny wpływ na intensywność blokowania membran ma wielkość i znak ładunku powierzchniowego membran. Gonczarek i in. [198] stwierdzili także, że występowanie ładunku membran nieorganicznych jest efektem dysocjacji materiału użytego do wytworzenia membrany oraz selektywnej adsorpcji anionów z roztworu (np. Cl^-). Chevereau i in. [199] wykazali, że obecność w oczyszczanym roztworze przeciwjonów dwuwartościowych (Mg^{2+}) silnie zmienia ładunek membran wytworzonych z TiO_2 i zmniejsza ich przepuszczalność, podczas gdy przeciwjony jednowartościowe nie powodują tego efektu.

Aktualnie, dzięki coraz lepszym właściwościom wytwarzanych membran, jak i malejącym kosztom membran i instalacji membranowych, zastosowanie procesów membranowych rów-

Tabela 6.2. Wartość IEP materiałów stosowanych do wytwarzania membran ceramicznych

Materiał	Al_2O_3	SiC	TiO_2	ZrO_2
IEP	8,3; 9,8	2,7	6,0	7,5

Źródło: (oprac. własne na podstawie [200])



Rys. 6.8. Typowe etapy procesu oczyszczania pofermentu z wykorzystaniem procesów membranowych (oprac. własne na podstawie [137])

niez do oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu staje się coraz bardziej powszechne. Typowe etapy tego procesu przedstawia rys. 6.8.

Najczęstszym sposobem przetwarzania cieczy pofermentacyjnej po wstępnej obróbce jest poddanie jej sekwencyjnej filtracji membranowej w układzie UF–RO, której efektem jest usunięcie zanieczyszczeń mikrobiologicznych, jak również na wydzielenie innych, niepożądanych z punktu widzenia końcowej jakości wody, składników oraz zatężenie składników pofermentu [135, 201]. Jest to szczególnie ważne w przypadku pofermentów powstających w biogazowniach przetwarzających osady ściekowe lub frakcję organiczną odpadów komunalnych. Według Chiumenti i in. [202] zastosowanie tego typu procesu zintegrowanego w oczyszczaniu ciekłej frakcji pofermentu pozwala na zmniejszenie zawartości suchej pozostałości o 89%, usunięcie 98% azotu ogólnego oraz zmniejszenie stężenia azotu amonowego i potasu o 99%, a ponadto na niemal całkowite usunięcie związków fosforu oraz związków organicznych (wyrażanych jako ChZT lub straty po prażeniu). Dzięki temu możliwe staje się uzyskanie wysokiej jakości koncentratu (potencjalnego nawozu) oraz wody stanowiącej 48% początkowej wagowej ilości pofermentu. Z kolei Fernandes i in. [203] zaproponowali sekwencję membran MF–UF/NF do oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu pochodzenia komunalnego. Zaobserwowali, że stężenie Fe, Al i Zn udało się obniżyć o odpowiednio 63, 81 i 97%. Poza tym zastosowanie takiej sekwencji membran skutkowało otrzymaniem zupełnie bezbarwne-

go permeatu. Camilleri-Rumbau i in. [204] stwierdzili natomiast, że dzięki użyciu membran UF poprzedzonych koagulacją możliwe było usunięcie z pofermentu 96,9% Cu, Zn, Fe, Ca, Mg i Al. Niektórzy autorzy [205] wskazują na możliwość zmniejszenia o 80% stężenia całkowitego fosforu w cieczy pofermentacyjnej za pomocą membran UF wykonanych z polisulfonu lub z polieterosulfonu. Także Świątczak i in. [187] wykorzystali proces UF do oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu z biogazowni rolniczej. Użycie ceramicznych membran UF o *cut-off* 150 kDa po fazie wstępnego oczyszczania w reaktorach GSBP pozwoliło uzyskać permeat nadający się do ponownego wykorzystania zgodnie z założeniami nowoczesnej gospodarki cyrkulacyjnej. Układ GSBP8h–UF zapewnił pełne usunięcie azotu Kjeldahla, zawiesin oraz znaczne obniżenie ChZT i barwy przy utrzymaniu optymalnego strumienia permeatu. Qi i in. [206] zastosowali układ UF–MBR i RO, co pozwoliło na odzyskanie 90% wody z ciekłej frakcji pofermentu pochodzenia rolniczego. Z kolei w innych badaniach [207] zaprezentowano wyniki dotyczące zastosowania filtracji membranowej do oczyszczania pofermentu pochodzącego z beztlenowej obróbki wywaru gorzelniczego. W wyniku wykorzystania membran UF (150 kDa) uzyskano zmniejszenie ChZT na poziomie 89–93%, niezależnie od wartości zastosowanego ciśnienia transmembranowego. Oczyszczanie wstępne w procesie MF i doczyszczanie w procesie UF (5 kDa) zmniejszyło wartość ChZT o 98%. Usunięcie związków azotu i fosforu wynosiło odpowiednio 81 i 87% w układzie 3-stopniowym (MF–UF 150 kDa–UF 5 kDa). Autorzy w tym opracowaniu wskazują również na fakt, iż wstępne oczyszczanie roztworu w procesie MF pozwoliło na 10-krotne zwiększenie strumienia permeatu membrany UF, a tym samym na ograniczenie blokowania kolejno użytych membran. Gerardo i in. [208] opisali możliwość separacji składników odżywczych z ciekłej frakcji pofermentu pochodzenia rolniczego przy użyciu membran NF, przy czym efektywność procesu była zależna od pH roztworu. Najwyższy strumień permeatu wspomniani badacze uzyskali, gdy pH było równe 11, zaś najwyższy stopień separacji, gdy wynosiło 7 (usunięcie 97–98% związków fosforu i 5–23% azotu amonowego). Camilleri-Rumbau i in. [202] zwracają szczególną uwagę na blokowanie membran jako jeden z głównych problemów występujących podczas oczyszczania pofermentu, ponieważ ogranicza ono ciągłą pracę membran. Podkreślają również konieczność wstępnego oczyszczania cieczy pofermentacyjnej przed zastosowaniem separacji membranowej. Podobnie Yue i in. [210] potwierdzają skuteczność procesu UF w usuwaniu dużych cząstek, zawiesin, substancji koloidalnych i bakterii z cieczy pofermentacyjnej przy użyciu membran z polieterosulfonu o różnych wartościach *cut-off*: 5, 10, 20 i 50 kDa, jednocześnie wskazując na trudne wyzwania eksploatacyjne, spowodowane *foulingiem* stosowanych membran.

Odzysk wody z ciekłej frakcji pofermentu za pomocą ciśnieniowych procesów membranowych może być dokonywany również w wyniku wymuszonej osmozy, tj. procesu technologicznego, przeprowadzanego z wykorzystaniem osmozy, czyli dyfuzji rozpuszczalnika przez błonę

półprzepuszczalną rozdzielającą dwa roztwory o różnych wartościach stężenia. W warunkach ciśnienia atmosferycznego polega on na przenikaniu wody przez syntetyczną membranę z roztworu poddawanego oczyszczaniu do stężonego roztworu odbierającego (nazywanego roztworem osmotycznym). Siła napędowa procesu wytwarzana jest w sposób naturalny i jest skutkiem różnicy wartości ciśnienia osmotycznego roztworów po obu stronach membrany. Przepływ wody jest spontaniczny [211]. Proces ten nie wymaga stosowania żadnej energii zewnętrznej (poza energią związaną z cyrkulacją roztworów po dwu stronach membrany) i może zachodzić aż do wyrównania ciśnień osmotycznych roztworów po obu stronach membrany. W przypadku oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu pochodzącego z biogazowni roztworem odbierającym może być np. koncentrat substancji nawozowych. Woda z pofermentu przenikająca przez membranę może posłużyć do rozcieńczania tego koncentratu ze względu na to, że jego stężenie może być zbyt duże do tego, aby mógł być np. bezpośrednio zastosowany w rolnictwie. Innym przykładem może być woda podziemna o podwyższonym zasoleniu, która nie nadaje się np. do podlewania roślin, ale po rozcieńczeniu wodą pozyskaną z pofermentu będzie już odpowiednia. Wydajność procesu wymuszonej osmozy jest uzależniona w dużym stopniu od właściwości roztworu odbierającego. Roztwór ten powinien odznaczać się dużym ciśnieniem osmotycznym przy możliwie małym stężeniu, niewielką lepkością, łatwością odzyskiwania, niskim kosztem zakupu/produkcji i nie może wykazywać toksyczności. Wśród roztworów odbierających zastosowanie znajdują [212]:

- gazy rozpuszczone w wodzie (SO_2 lub mieszanina NH_3 i CO_2);
- cukry (glukoza, fruktoza, sacharoza);
- sole nieorganiczne (NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$);
- sole organiczne (sole Na^+ i Mg^{2+} kwasu mrówkowego, octowego lub propionowego);
- hydrofilowe nanocząstki magnetyczne.

W procesie wymuszonej osmozy stosuje się nieporowate membrany asymetryczne, wytwarzane z polimerów hydrofilowych. Najczęściej są to membrany wytwarzane z trójoctanu celulozy lub membrany kompozytowe, zawierające poliamidową warstwę aktywną [213]. Z uwagi na to, że transport wody przez membranę nie wymaga zastosowania ciśnienia hydrostatycznego, membrany używane w procesie wymuszonej osmozy mogą być cieńsze, niż membrany wykorzystywane w procesie odwróconej osmozy. Oprócz tego pory w warstwie podtrzymującej powinny być mało kręte, tak aby możliwe było zmniejszenie oporów przepływu [214].

Obecnie wymuszona osmoza jest coraz częściej stosowana w wielu dziedzinach inżynierii środowiska, w tym w tych związanych z oczyszczaniem wody i ścieków [215–225]. O ile istnieje dużo doniesień na ten temat w literaturze przedmiotu, o tyle, jak do tej pory, niewiele jest informacji o bezpośrednim wykorzystaniu tego procesu do oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu. Jako przykład mogą posłużyć jedynie badania zaprezentowane przez Wu i in. [226],

które pokazują, iż możliwe jest zastosowanie procesu wymuszonej osmozy do odzysku wody oraz wytrącania struwitu z pofermentu pochodzenia rolniczego. W eksperymentach tych uzyskano ponad 50-procentowy odzysk wody oraz usunięcie 99% fosforanów i 93% azotu amonowego. Badania Camilleri-Rumbau i in. [227] również wskazują na duży potencjał tego procesu w zakresie oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu rolniczego. Niezależnie od zastosowanych warunków prowadzenia procesu usunięcie azotu amonowego było na poziomie 95,5%. Autorzy zwracają także uwagę na niewielką zdolność membran osmotycznych do *foulingu*. Sugerują także, że wymuszona osmoza może być niezwykle przydatna do oczyszczania pofermentu, tak aby stał się on przydatny w rolnictwie. Podobne wnioski można znaleźć również w publikacjach [166, 215, 217–218].

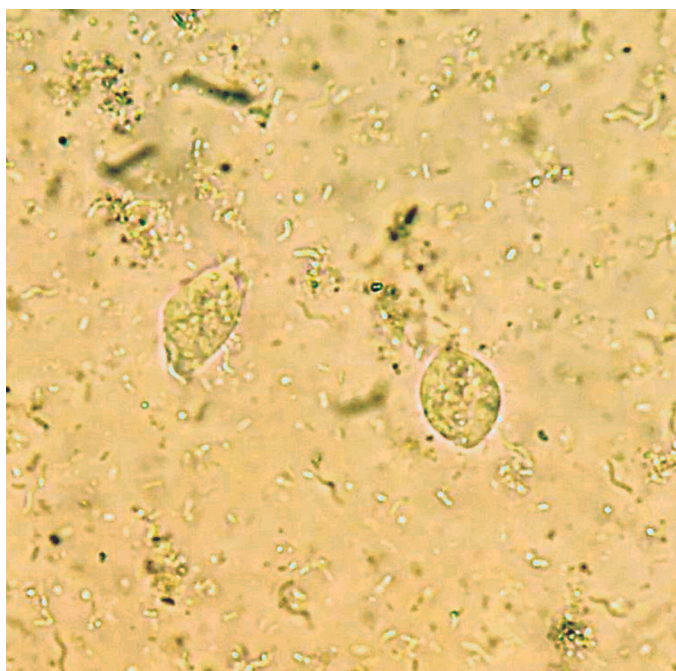
Zagospodarowanie powstałej masy pofermentacyjnej jest bardzo uciążliwe pod każdym względem. Z tego powodu stale rośnie zainteresowanie nie tylko doskonaleniem technologii przetwarzania odpadów w biogazowniach, ale przede wszystkim poprawą istniejących i opracowywaniem nowych metod zagospodarowania odpadów pofermentacyjnych [100]. W związku z tym, że poferment to nie tylko alternatywny nawóz, ale również źródło wody, niezwykle ważny jest dobór odpowiedniej metody oczyszczania.

W świetle informacji przedstawionych w niniejszym rozdziale słuszną wydaje się decyzja o podjęciu badań mających na celu określenie przydatności procesów membranowych do oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu pochodzącego z biogazowni odpadów komunalnych oraz ocenę możliwości wspomagania ich wybranymi metodami podczyszczania, tak aby oczyszczony poferment mógł być z powodzeniem wykorzystywany np. do celów rolniczych.

7. Metodyka badań

7.1. Roztwór badawczy

Przedmiotem badań była cieśla frakcja pofermentu pochodząca z biogazowni przetwarzającej frakcję organiczną odpadów komunalnych, usytuowanej w jednym z polskich zakładów gospodarki odpadami w województwie dolnośląskim (50°53'15.5"N 17°23'28.0"E). Frakcja ta została wydzielona z pulpy pofermentacyjnej dzięki wykorzystaniu wirówek sedymentacyjnych. Charakterystykę roztworu badawczego przedstawiono w tabeli 7.1. Prezentowane zakresy wartości wskazują na zmienność pór roku, w których dokonywano poboru prób. Obraz mikroskopowy z widocznymi m.in. wiciowcami z rodzaju *Cercomonas* sp. ciekłej frakcji pofermentu przedstawiono na rys. 7.1.



Rys. 7.1. Obraz mikroskopowy frakcji płynnej pofermentu
(pow. 600×)

Tabela 7.1. Właściwości roztworu badawczego

Parametry i wskaźniki	Zakres wartości
pH	6,2–7,2
Temperatura, °C	19–22
Przewodność, mS/cm	20,4–22
Sucha pozostałość, mg/dm ³	55 230–56 180
Zasadowość, mmol/dm ³	142–153
Twardość ogólna, mval/dm ³	740–761
ChZT, mg O ₂ /dm ³	2 980–11 450
BZT ₅ , mg O ₂ /dm ³	2 170–9 520
RWO, mg C/dm ³	2 995–6 086
N-NH ₄ ⁺ , mg/dm ³	776–1 250
N-NO ₂ ⁻ , mg/dm ³	5,8–6,25
N-NO ₃ ⁻ , mg/dm ³	poniżej poziomu detekcji
PO ₄ ³⁻ , mg/dm ³	17,2–20,3
SO ₄ ²⁻ , mg/dm ³	37–40
P, mg/dm ³	14,3–21,4
Na, mg/dm ³	1 650–2 130
K, mg/dm ³	1 560–2 070
Ca, mg/dm ³	360–421
Mg, mg/dm ³	202–243
Cl ⁻ , mg/dm ³	2 246,5–2 396,4
Fe, mg/dm ³	2,2–3,1
Mn, mg/dm ³	3,9–4,2
Cu, mg/dm ³	0,096–0,105
Zn, mg/dm ³	0,630–0,780
Li, mg/dm ³	6–7
Hg, mg/dm ³	0,0036–0,0038
Co, mg/dm ³	0,137–0,142
Ni, mg/dm ³	0,250–0,270
Ba, mg/dm ³	0,235–0,260
As, mg/dm ³	0,0005
Cr, mg/dm ³	0,220–0,240

Parametry i wskaźniki	Zakres wartości
Pb, mg/dm ³	0,025–0,03
Cd, mg/dm ³	0,001
Bakterie mezofilne, jtk/cm ³	111 · 10 ⁶
Bakterie termofilne, jtk/cm ³	163 · 10 ²
Średnia wielkość cząstek: d ₁₀ –d ₅₀ –d ₉₀ , μm	1,9–12,3–76,4

7.2. Reagenty

7.2.1. Reagenty stosowane w procesie koagulacji/chemicznego strącania

W badaniach dotyczących wstępnego oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu wykorzystano trzy reagenty chemiczne: CaO, FeCl₃ · 6H₂O oraz koagulant PIX 112, których podstawową charakterystykę zestawiono w tabeli 7.2.

Tabela 7.2. Charakterystyka reagentów chemicznych użytych w procesie koagulacji/chemicznego strącania

Parametry	Reagenty		
	tlenek wapnia	chlorek żelaza(III) (sześciowodny)	PIX 112
Wzór chemiczny	CaO	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	Fe ₂ (SO ₄) ₃
Masa molowa, g/mol	56,08	270,32	399,9
Postać	ciało stałe (proszek)	ciało stałe	ciecz
Barwa	biała	żółto-brązowa	ciemno-brązowa
Zapach	bezwonny	chloru	bezwonny
pH	12,6 (20 °C)	1,8 (1%)	<1
Gęstość, g/cm ³	3,37	1,82	1,50–1,56

Źródło: [228–230].

7.2.2. Reagenty stosowane w procesie wytrącania struwitu

Stosunek molowy N:Mg:P w roztworze badawczym wynosił 40,1:14,2:1. Warunkiem zapewnienia optymalnego udziału tych składników w procesie wytrącania struwitu było dawkowanie związków Mg i P. W przeprowadzonych badaniach wykorzystano dwa reagenty che-

miczne: MgCl_2 jako suplement magnezu oraz NaH_2PO_4 jako suplement fosforu (tabela 7.3). W celu optymalizacji procesu krystalizacji struwitu konieczne jest dodawanie źródła Mg [231–234]. Badacze [235–236] zalecają aplikowanie MgCl_2 , ponieważ związek ten charakteryzuje się wysoką rozpuszczalnością, co powoduje, że czas reakcji wymagany do rozpuszczenia Mg^{2+} w roztworze jest krótszy niż w przypadku użycia innych suplementów magnezu, np. MgSO_4 czy MgO . Poza tym ze względu na duży nadmiar azotu amonowego w stosunku do magnezu i fosforu, należy także zapewnić aplikację źródeł fosforu [237–240]. Dawki soli magnezu i fosforu zostały tak dobrane, aby osiągnąć jak najbardziej korzystne do kontrolowania warunki wytrącania struwitu.

Tabela 7.3. Charakterystyka reagentów chemicznych użytych w procesie wytrącania struwitu

Parametry	Reagenty	
	chlorek magnezu	diwodorofosforan sodu
Producent	Chempur	
Wzór chemiczny	MgCl_2	NaH_2PO_4
Masa molowa, g/mol	95,211	119,98
Postać	ciało stałe	ciało stałe
Kolor	bezbarwny do białego	biały do bezbarwnego
Zapach	bezwonny	b.d.
pH	5–6,5 (5%, 20°C)	4–4,5 (5%, 20°C)
Gęstość, g/cm ³	ok. 1,57 (20°C)	1,91 (20°C)
Rozpuszczalność w wodzie, g/dm ³	2430 (20°C)	b.d.

Źródło: [241–242].

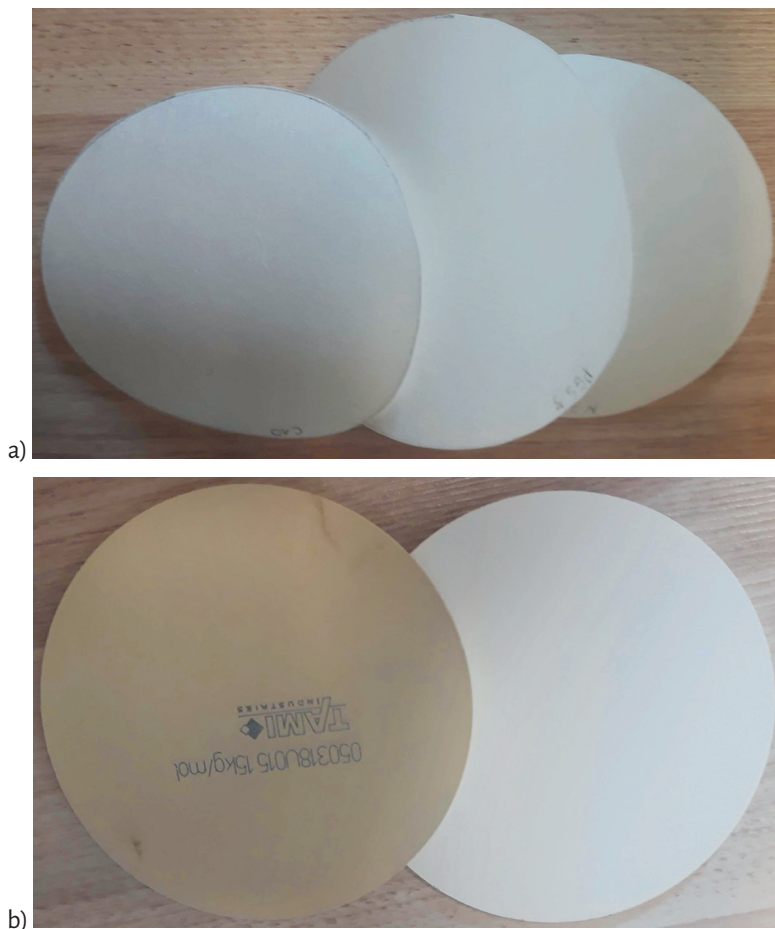
7.2.3. Membrany

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano:

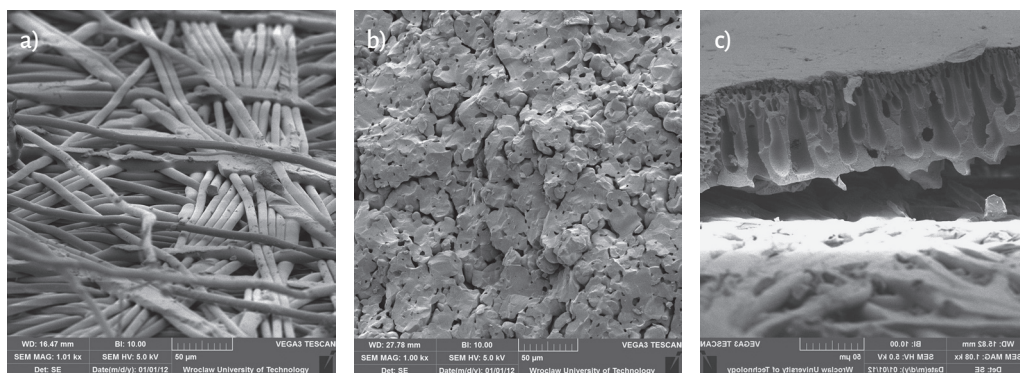
- membrany polimerowe płaskie: membrany mikrofiltracyjne (MF) firmy Hoechst Celgard Corporation, membrany ultrafiltracyjne (UF) oraz nanofiltrycyjne (NF) firmy Mann+Hummel Water & Fluid Solutions, a także membrany do wymuszonej osmozy firmy Sterlitech Corporation;

- membrany ceramiczne płaskie mikro- i ultrafiltracyjne firmy Tami Industries.

Membrany polimerowe MF 0,02 i 0,2 μm są wykonane z polipropylenu o grubości 25,4 μm . Ich porowatość wynosi odpowiednio 45 i 60% [243].



Rys. 7.2. Użyte w badaniach płaskie membrany polimerowe (a) i ceramiczne (b)



Rys. 7.3. Zdjęcia SEM wybranych membran (pow. 1000×): polimerowa z regenerowanej celulozy 10 kDa (a), ceramiczna 5 kDa (b), polimerowa z polieterosulfonu NP010P (c)

Charakterystykę pozostałych membran przedstawiono w tabeli 7.4.

Tabela 7.4. Charakterystyka membran zastosowanych w eksperymentach

Typy membran		Materiał membrany	Cut-off lub retencja Na ₂ SO ₄	Max ciśn., MPa	Max temp., °C	Zakres pH	Czynna powierzchnia filtracyjna, cm ²	
Membrany płaskie organiczne								
PES 10 kDa	UF	polieterosulfon	10 kDa	–	95	1–14	38,5	
PES 30 kDa	UF		30 kDa					
C 10 kDa	UF	regenerowana celuloza	10 kDa		55	1–11		
C 30 kDa	UF		30 kDa					
NP010P	NF	polieterosulfon	25–40%		95	1–14		
NP030P	NF		80–95%					
FTS H ₂ O	FO	trioctan celulozy	–		50	3–7	140	
Membrany płaskie ceramiczne								
Ceram 1 kDa	FINE UF	TiO ₂	1 kDa	0,4	350	2–14	56	
Ceram 5 kDa	FINE UF		5 kDa					
Ceram 15 kDa	UF	ZrO ₂	15 kDa			0–14		
Ceram 50 kDa	UF		50 kDa					
Ceram 0,14 μm	MF	ZrO ₂ –TiO ₂	0,14 μm					
Ceram 0,45 μm	MF		0,45 μm					

Źródło: [244–246].

Membrany użyte w badaniach (rys. 7.2–7.3) odznaczają się typową, asymetryczną strukturą, złożoną z cienkiej warstwy naskórkowej oraz grubszej warstwy podtrzymującej.

7.2.4. Pozostałe materiały

Ocenę wpływu wstępnej filtracji cieklej frakcji pofermentu na skuteczność eliminacji zawiesin i rozpuszczonych związków organicznych prowadzono, wykorzystując filtry workowe firmy ChemTech o wielkości porów: 1, 10, 50, 100, 200 i 600 μm (rys. 7.4). Zostały one wykonane z odmiennych materiałów: poliestrowego filcowego (1 i 10 μm), polipropylenowego filcowego (50 μm) oraz nylonowego z siatki monofilamentowej (100, 200 i 600 μm).



Rys. 7.4. Filtry workowe użyte w badaniach

7.3. Instalacje laboratoryjne oraz sposób prowadzenia badań

7.3.1. Koagulacja/chemiczne strącanie

Testy oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu z biogazowni odpadów komunalnych z wykorzystaniem procesów koagulacji/chemicznego strącania przeprowadzono w reaktorach o pojemności 1 dm^3 , na stanowisku badawczym wyposażonym w mieszadło mechaniczne Velp Scientifica JLT4 (rys. 7.5). Do reaktorów dawkowano pipetą odpowiedni reagent, tj. CaO , $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ oraz koagulant PIX 112, w ilościach odpowiadających ustalonym dawkom: 1,5; 3; 4,5; 7,5; 13,5 i $19,5 \text{ g/dm}^3$ w przypadku PIX 112, 1; 2; 3; 5; 9 i 13 g/dm^3 w przypadku $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ oraz 2; 4; 6; 8; 10;



Rys. 7.5. Wielostanowiskowe mieszadło laboratoryjne Velp JLT4

12; 15; 20; 25 i 30 g/dm³ w przypadku CaO. Dodatkowo, w celu wyznaczenia różnicowego rozkładu wielkości cząstek w cieczy pofermentacyjnej, po oczyszczaniu z użyciem FeCl₃ · 6 H₂O oraz PIX 112 przyjęto kolejne dwie dawki tych reagentów: 10 i 20 g/dm³. Szybkie mieszanie (150 obr./min) prowadzono przez 2 min, następnie zmniejszono częstotliwość obrotów mieszadła do ok. 20 obr./min i prowadzono wolne mieszanie. W badaniach oceniających wpływ czasu flokulacji na wydajność procesu wolne mieszanie prowadzono przez 20, 30, 40 i 60 min. Następnie wyłączano mieszadła, a próbki pofermentu poddawano sedymentacji przez 30 min. W badaniach dotyczących analizy zmian stężenia azotu amonowego próbki po dozowaniu reagentów mieszano przez 1, 6, 24 i 48 h, po czym przez 30 min poddawano je sedymentacji. Po określonym czasie mierzono stężenie N–NH₄⁺ w sklarowanej cieczy. Uzyskane w każdym przypadku próbki przed poddaniem ich analizie filtrowano przez średnią bibułę filtracyjną.

7.3.2. Wytrącanie struwitu

Eksperymenty związane z wytrącaniem struwitu z ciekłej frakcji pofermentu prowadzono, przyjmując optymalne parametry, wybrane na podstawie literatury przedmiotu (podrozdz. 6.2). W realizowanych badaniach reakcje wytrącania struwitu prowadzono przy pH 9,0. Próbkę pofermentu o objętości 500 cm³ ustawiano na mieszadło mechanicznym Velp Scientifica FC6S. Następnie dawkowano do niej MgCl₂ oraz NaH₂PO₄. Dawki reagentów (tabela 7.5) ustalono tak, aby po uwzględnieniu stężeń Mg²⁺, N–NH₄⁺ i PO₄^{3–} w roztworze badawczym stosunki molowe N:Mg:P wynosiły odpowiednio: 5,13:1:1 (roztwór A), 1:1:1 (roztwór B), 2:1:1 (roztwór C) oraz 1:1,1:1,1 (roztwór D). Wartość temperatury roztworów mieściła się w zakresie 20–23°C. Po dodaniu odpowiedniej ilości reagentów przeprowadzano korektę pH do wartości 9,0 za pomocą 0,1 mol/dm³ NaOH. Takie właściwości (temperatura i pH) cieczy pofermentacyjnej sprzyjają, zgodnie z doniesieniami w literaturze przedmiotu, wytrącaniu struwitu. Następnie próby mieszano przez 5 min z szybkością 160 obr./min, po czym poddawano je trwającej 30 min sedymentacji.

Tabela 7.5. Dawki soli magnezu i fosforu użyte w wytrącaniu struwitu

Roztwór	Dawka, g/dm ³	
	MgCl ₂	NaH ₂ PO ₄
A	1,318	2,084
B	10,826	8,540
C	4,212	4,048
D	12,170	9,450

7.3.2.1. Analiza osadu po wytrącaniu struwitu przy użyciu mikroskopu elektronowego

Roztwory A i D poddano dalszym badaniom, tj. analizie osadu powstającego po wytrącaniu struwitu. Zdjęcia wykształconych kryształów wykonano za pomocą mikroskopu optycznego Axio Imager.M1m (Zeiss) w trybie światła przechodzącego oraz przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego JSM-6610LV (JEOL) po napyleniu próbek węglem za pomocą automatycznej powlekarki JEC-530 (JEOL).

7.3.2.2. Analiza osadu po wytrącaniu struwitu przy użyciu spektrometru do pomiaru FTIR

W celu potwierdzenia, że otrzymane kryształy to struwit, wykonano pomiary FTIR. Przeprowadzono je z wykorzystaniem spektrometru Vertex 70V (Brucker) w zakresie liczb falowych ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) z rozdzielczością 2 cm^{-1} . Próbki utarto w moździerzu agatowym, następnie niewielką ilość (1% w/w) zmieszano z nadmiarem proszku KBr (99% w/w) i ponownie rozdrabniano, aż do uzyskania jednorodnej konsystencji. Z mieszaniny przygotowano pastylki o średnicy 13 mm. Następnie zarejestrowano widma IR dla każdej próbki przy użyciu spektrometru.

7.3.2.3. Analiza osadu po wytrącaniu struwitu przy użyciu dyfraktometru do analiz XRD

Pomiary XRD wykonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Rigaku Ultima IV. Wzory dyfrakcyjne rejestrowano w zakresie kątów $2\theta\ 5\text{--}70^\circ$, z krokiem $0,005^\circ$ i prędkością skanowania $5^\circ/\text{min}$. Pozostałe parametry obejmowały promieniowanie Cu-K α pracujące przy napięciu 40 kV i przy natężeniu prądu 30 mA. Fazy krystaliczne zostały zidentyfikowane na podstawie bazy danych Crystallography Open Database (COD). Analizę danych z dyfrakcji proszkowej przeprowadzono za pomocą programu ReX 0.8.3 [247], który może być wykorzystany do użytku niekomercyjnego i jest nieodpłatnie dostępny na stronie <https://www.rexpd.org>.

7.3.2.4. Analiza osadu po wytrącaniu struwitu przy użyciu analizatora wielkości cząstek

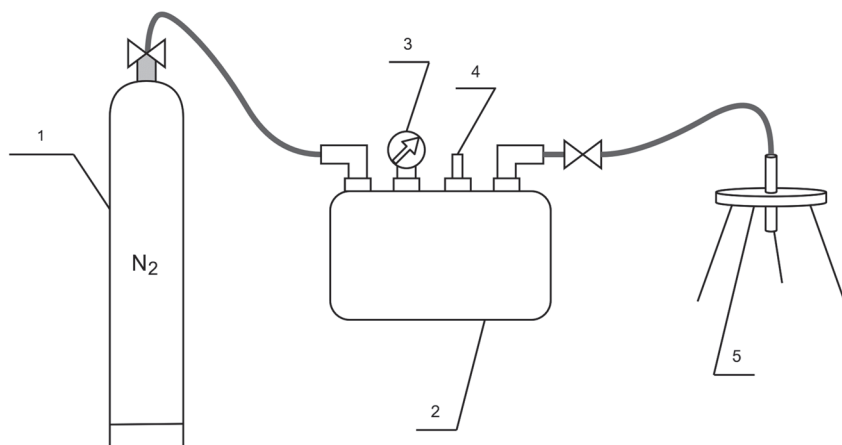
Rozkład wielkości cząstek otrzymanych kryształów struwitu przeprowadzono metodą dyfrakcji laserowej przy użyciu analizatora wielkości cząstek Mastersizer 2000, wyposażonego w urządzenie dyspergujące HydroMu (Malvern Instruments Ltd.). W urządzeniu tym umiesz-

czano szklane naczynie z wodą, a cząstki stałe, których rozkład wielkości ma być określony, były do niego dodawane w postaci proszku lub zawiesiny wodnej. Mieszadło śmigłowe i pompa mają zapewnić dokładne wymieszanie, cyrkulację i przetłaczanie powstałej rozcieńczonej zawiesiny cząstek przez komorę pomiarową aparatu. Dodatkowo w jednostce dyspergującej możliwe jest generowanie ultradźwięków, które zapewniają rozbijanie ewentualnych agregatów cząstek.

7.3.3. Ciśnieniowa filtracja membranowa

Do przeprowadzenia procesu ciśnieniowej filtracji membranowej wykorzystano dwie instalacje, przy czym każda z nich została wyposażona w inny rodzaj membran. Przed przystąpieniem do prowadzenia badań w tym w zakresie testowany poferment poddawano 72-godz. sedymentacji. Na rysunkach 7.6–7.7 przedstawiono laboratoryjną instalację firmy Sterlitech z komorą ciśnieniową 316 SS o pojemności 3,8 dm³. Komora ta jest przystosowana do pracy z płaskimi membranami ceramicznymi. Proces prowadzony był w układzie *dead-end*, przy ciśnieniu transmembranowym zawierającym się w przedziale 0,1–0,3 MPa.

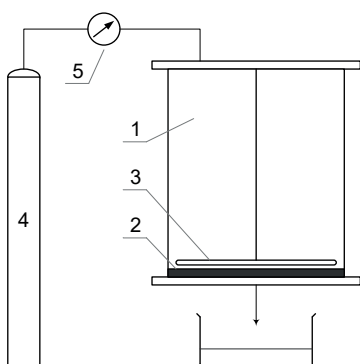
Ocenę skuteczności oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu z biogazowni odpadów komunalnych z wykorzystaniem membran polimerowych prowadzono na stanowisku badawczym, wyposażonym w komorę Amicon 8400 firmy Millipore (rys. 7.8–7.9). Komora ta pozwala na realizację procesu filtracji w układzie *dead-end* i jest przystosowana do pracy z membranami płaskimi. Jej pojemność wynosi 400 cm³, zaś średnica membrany 76 mm. Aby zapewnić wyrównanie stężeń w całej objętości roztworu, komorę UF umieszczano na mieszadle ma-



Rys. 7.6. Schemat instalacji laboratoryjnej firmy Sterlitech;
1 – butla ze sprężonym azotem, 2 – zbiornik ciśnieniowy, 3 – manometr,
4 – zawór bezpieczeństwa, 5 – membrana ceramiczna w obudowie



Rys. 7.7. Instalacja laboratoryjna firmy Sterlitech do filtracji ciśnieniowej



Rys. 7.8. Schemat zestawu laboratoryjnego z komorą Amicon 8400 firmy Millipore;
1 – komora Amicon 8400,
2 – membrana, 3 – mieszadło,
4 – butla ze sprężonym azotem,
5 – reduktor

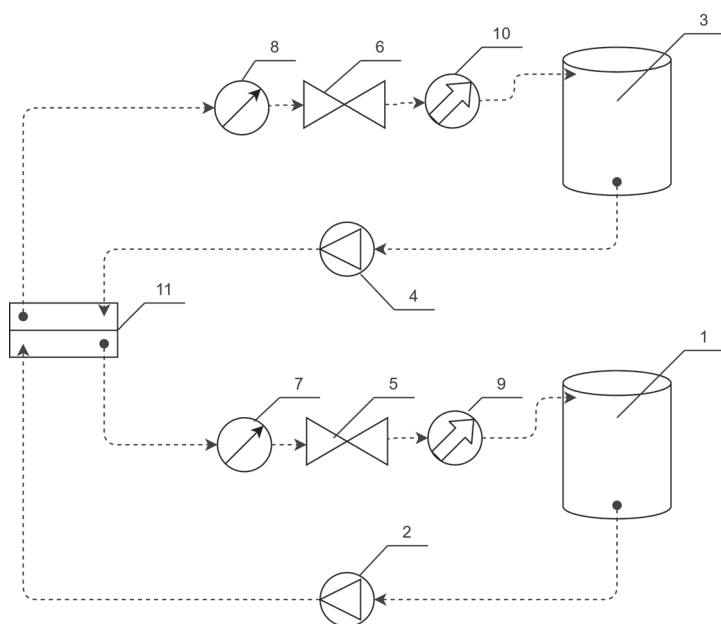


Rys. 7.9. Komora Amicon 8400 z mieszadłem magnetycznym

gnetycznym ARE firmy OMC Envag. Ciśnienie transmembranowe zastosowane w badaniach z użyciem komory Amicon 8400 wynosiło 0,1–0,4 MPa.

7.3.4. Wymuszona osmoza

Eksperymenty związane z określeniem przydatności procesu wymuszonej osmozy do oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu prowadzono z wykorzystaniem laboratoryjnej instalacji SEPA FO CELL firmy Sterlitech Corporation, której membrana o powierzchni 0,014 m² z warstwą aktywną skierowana była w stronę roztworu zasilającego (rys. 7.10–7.11). Instalacja ta pozwala na prowadzenie testów separacyjnych w układzie *cross-flow*, z wydajnością mieszczącą się w zakresie 10–100 dm³/d i maksymalnym ciśnieniem roboczym równym 6,9 MPa. Jej zasadnicze elementy to: komora SEPA FO (wymiary powierzchni czynnej: 0,97 mm × 14,7 cm × 9,53 cm), zbiornik roztworu zasilającego (ang. *feed solution*), zbiornik roztworu odbierającego (ang. *draw solution*), 2 pompy perystaltyczne (Gear Pump Drive firmy Masterflex) o zmiennej prędkości przepływu i ciśnieniu 7,6 MPa pozwalające na cyrkulację cieczy w układzie oraz



Rys. 7.10. Schemat instalacji SEPA FO CELL; 1 – zbiornik roztworu zasilającego, 2 – pompa roztworu zasilającego, 3 – zbiornik roztworu odbierającego, 4 – pompa roztworu odbierającego, 5 – zawór kontrolny koncentratu, 6 – zawór kontrolny roztworu odbierającego, 7 – manometr koncentratu, 8 – manometr roztworu odbierającego, 9 – przepływomierz koncentratu, 10 – przepływomierz roztworu odbierającego, 11 – komora SEPA FO



Rys. 7.11. Laboratoryjna instalacja SEPA FO CELL

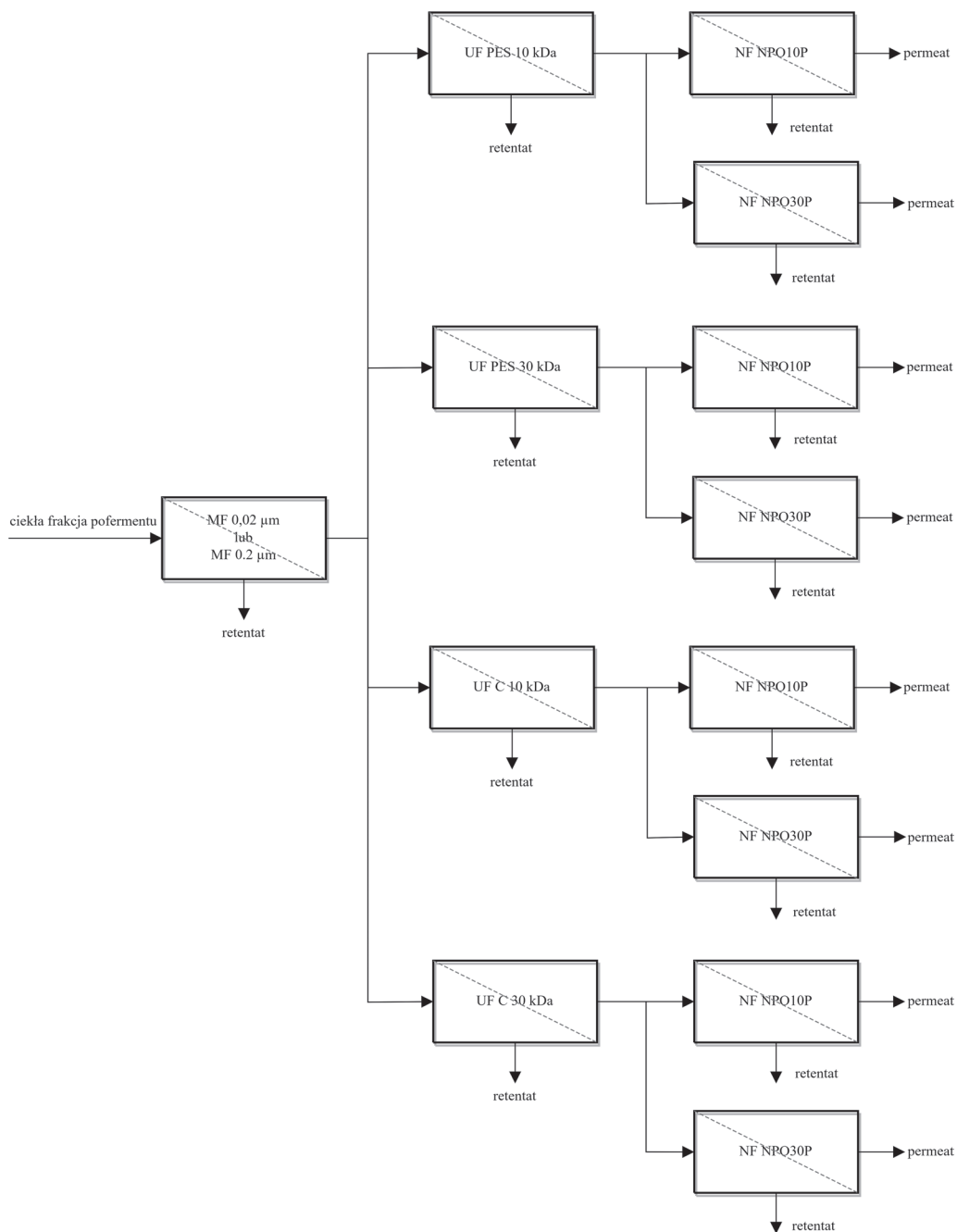
2 wagi cyfrowe (Isolab firmy Archem) używane do monitorowania zmian masy roztworu zasilającego i odbierającego. Minimalna objętość każdego zbiornika była równa $3,7 \text{ dm}^3$. Prędkość liniowa przepływu cieczy w układzie wynosiła $0,2 \text{ m/s}$. Badane roztwory odbierające miały następujące stężenia: $0,5 \text{ mol NaCl/dm}^3$, 1 mol NaCl/dm^3 oraz 3 mol NaCl/dm^3 . W trakcie procesu prowadzono pomiary stężenia chlorków, przewodności i stężenia RWO w roztworze zasilającym oraz w roztworze odbierającym.

7.3.5. Zintegrowany proces membranowy

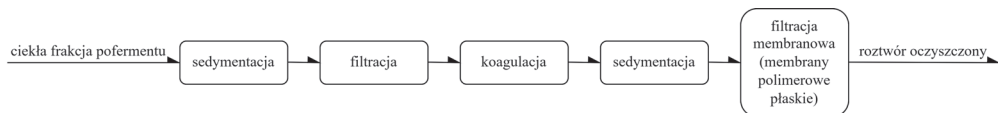
Badania nad oceną możliwości sekwencyjnego oczyszczania frakcji ciekłej pofermentu z wykorzystaniem ciśnieniowych procesów membranowych przeprowadzono, łącząc trzy etapy separacji membranowej: mikro-, ultra- i nanofiltrację. Proces zintegrowany tego typu prowadzono w różnych wariantach (rys. 7.12). W wyniku sekwencyjnego użycia membran uzyskano roztwory będące nadawą dla kolejnego procesu oczyszczania.

Badania nad oczyszczaniem cieczy pofermentacyjnej w procesie zintegrowanym, będącym połączeniem konwencjonalnych procesów oczyszczania z filtracją membranową, obejmowały trzy warianty, w których wykorzystano opisane wcześniej w tym rozdziale instalacje/ stanowiska badawcze:

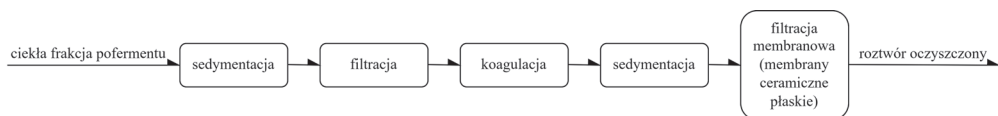
- wariant 1: sedymentacja + filtracja + koagulacja + sedymentacja + filtracja membranowa przy użyciu membran polimerowych (rys. 7.13);



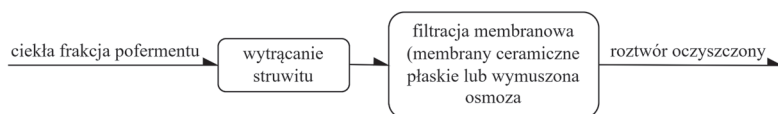
Rys. 7.12. Schemat sekwencyjnej separacji membranowej
ciekłej frakcji pofermentu komunalnego



Rys. 7.13. Wariant 1 procesu zintegrowanego



Rys. 7.14. Wariant 2 procesu zintegrowanego



Rys. 7.15. Wariant 3 procesu zintegrowanego

- wariant 2: sedymentacja + filtracja + koagulacja + sedymentacja + filtracja membranowa przy użyciu membran ceramicznych (rys. 7.14);
- wariant 3: wytrącanie struwitu + filtracja membranowa (UF przy użyciu membran ceramicznych lub wymuszona osmoza) (rys. 7.15).

W wariantach 1 i 2 surowy ciekiły poferment poddano 72-godz. sedymentacji i oczyszczaniu w procesie filtracji przy użyciu filtra workowego o wielkości porów $1\ \mu\text{m}$. Następnie ciecz poddano koagulacji za pomocą $\text{FeCl}_3 \cdot 6\ \text{H}_2\text{O}$, PIX 112 oraz CaO w ilości $10\ \text{g/dm}^3$ i $20\ \text{g/dm}^3$, po której próby poddawano z kolei 30-minutowej sedymentacji i filtracji przy użyciu filtrów bibułowych średnich. Uzyskaną w ten sposób sklarowaną ciecz podawano na membrany UF.

Wariant 3 procesu zintegrowanego obejmował połączenie wytrącania struwitu z filtracją przy użyciu membran ceramicznych bądź z procesem wymuszonej osmozy. Na etapie wstępnego oczyszczania wytrącano struwit z cieklej frakcji pofermentu, przyjmując parametry, które wskazano we wcześniejszych eksperymentach jako najbardziej efektywne: pH 9,0, temperaturę $20\text{--}23^\circ\text{C}$, stosunek molowy $\text{N:Mg:P} = 1:1,1:1$ (roztwór D), czas reakcji 5 min przy szybkości mieszania 160 obr./min oraz czas sedymentacji 30 min. Właściwości roztworu D przedstawiono w tabeli 7.6. Podczyszczoną ciecz podawano następnie na membrany ceramiczne bądź prowadzono proces wymuszonej osmozy.

Doboru parametrów we wszystkich wariantach procesu zintegrowanego dokonano na podstawie przeprowadzonych badań poszczególnych procesów prowadzonych w sposób samodzielny.

Tabela 7.6. Właściwości roztworu badawczego
po wytrącaniu struwitu (roztwór D)

Wskaźnik	Wartość
Przewodność, mS/cm	28,9
pH	9,0
ChZT, mg O ₂ /dm ³	9860
BZT ₅ , mg O ₂ /dm ³	3210
RWO, mg C/dm ³	3670
N-NH ₄ ⁺ , mg/dm ³	404
Mg, mg/dm ³	19,8
Ca, mg/dm ³	31
K, mg/dm ³	1697
Li, mg/dm ³	6
P, mg/dm ³	3,3

7.4. Przygotowanie materiałów

7.4.1. Membrany polimerowe

Przed przystąpieniem do procesu filtracji membranowej testowane membrany poddano wpracowaniu, które polegało na przefiltrowaniu wody redestylowanej przez membrany kolejno pod różnymi ciśnieniami transmembranowymi z zakresu 0,1–0,4 MPa. Wpracowanie prowadzono aż do uzyskania stałych wartości strumienia wody.

Po każdym eksperymencie membrany polimerowe były czyszczone (regenerowane chemicznie) za pomocą roztworu NaOH o stężeniu 0,1 mol/dm³ (cz.d.a. Avantor Performance Materials Poland S.A., Gliwice) i płukane wodą redestylowaną, aż do momentu uzyskania wartości początkowych strumienia permeatu, które zostały osiągnięte podczas wpracowania membran. Membrana do FO nie wymagała wstępnego przygotowywania. Przed procesem była jedynie zanurzana na kilka godzin w wodzie redestylowanej. Regeneracja membrany po przeprowadzonym eksperymencie polegała również na przepłukaniu jej wodą redestylowaną.

7.4.2. Membrany ceramiczne

Wszystkie membrany ceramiczne płaskie przed użyciem poddawane były procedurze przygotowania do właściwej pracy. Obejmowała ona czyszczenie alkaliczne przez umieszczenie membran w roztworze NaOH (15–20 g/dm³) o temperaturze 80°C przez 30 min, płukanie do mo-

mentu uzyskania obojętnego odczynu, czyszczenie kwasem i ponowne płukanie aż do uzyskania obojętnego odczynu. W przypadku membran mikrofiltracyjnych i ultrafiltracyjnych zastosowano czyszczenie 58-proc. HNO_3 lub 75-proc. H_3PO_4 ($5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$) o temperaturze 50°C przez 15 min. W przypadku membran nanofiltracyjnych, zgodnie z zaleceniami producenta membran, użyto wyłącznie roztworu 75-procentowego H_3PO_4 w ilości $1 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ i temperaturze 50°C przez 15 min.

Po każdym procesie membrany były poddawane chemicznemu czyszczeniu za pomocą roztworu NaOH o stężeniu $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ (cz.d.a. Avantor Performance Materials Poland S.A., Gliwice) i płukane wodą redestylowaną aż do momentu uzyskania wartości początkowych strumienia permeatu.

7.5. Metody badawcze

7.5.1. Metody analityczne

Badania przeprowadzono w laboratorium Katedry Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, z wykorzystaniem metod zestawionych w tabeli 7.7.

Tabela 7.7. Zastosowane metody badawcze

Badany parametr	Metoda badawcza	Aparat	Norma lub udokumentowana procedura badawcza
pH	metoda potencjometryczna	multimetr cyfrowy HQ40D z elektrodą IntelliCAL™ PHC101	PN-EN ISO 10523:2012
Przewodność elektryczna właściwa	metoda konduktometryczna	multimetr cyfrowy HQ40D z elektrodą IntelliCAL™	PN-EN 27888:1999
Fe	metoda spektrofotometryczna 1,10-fenantroliną	Shimadzu UV-VIS 1800	PN-ISO 6332:2001
Mn	metoda spektrofotometryczna	Shimadzu UV-VIS 1800	PN-92/C-04590/03
Ca	metoda miareczkowa	—	PN-ISO 6058:1999
Mg	metoda obliczeniowa	—	PN-C 04554-4:1999
Substancje rozpuszczone, sucha pozostałość	metoda wagowa	—	PN-78 C-04541
Zawiesiny lotne	metoda wagowa	—	PN-72 C-04559

Tabela 7.7. cd.

Badany parametr	Metoda badawcza	Aparat	Norma lub udokumentowana procedura badawcza
Zawiesiny ogólne	metoda wagowa	–	PN-EN 872:2007
OWO i RWO (w próbkach sączonych przez sączek 0,45 µm)	metoda wysokotemperaturowego utleniania NPOC; metoda termiczna	analizator węgla Hach IL550	PN-EN 1484:1999
ChZT	metoda dwuchromianowa	–	Standard Methods 5220 D
BZT ₅	metoda rozcieńczeń	–	PN-EN 1899-1:2002
Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	metoda chromatografii jonowej	chromatograf jonowy Thermo Scientific Dionex Aquion z detektorem konduktometrycznym do analizy anionów lub kationów	PN-EN ISO 10304-2:2001
Na ⁺ , K ⁺	metoda chromatografii jonowej	chromatograf jonowy Thermo Scientific Dionex Aquion z detektorem konduktometrycznym do analizy anionów lub kationów	PN-ISO 14911:(2001)
N-NH ₄ ⁺	metoda spektrofotometryczna, bezpośredniej nesslerizacji	spektrofotometr Shimadzu UV-VIS 1800	Standard Methods 4500-NH3 C
N-NO ₃ ⁻	metoda chromatografii jonowej	chromatograf jonowy Thermo Scientific Dionex Aquion z detektorem konduktometrycznym do analizy anionów lub kationów	PN-EN ISO 10304-2001
PO ₄ ³⁻	metoda spektrofotometryczna z kwasem askorbinowym	spektrofotometr Shimadzu UV-VIS 1800	PN-EN ISO 3946:2000

Badany parametr	Metoda badawcza	Aparat	Norma lub udokumentowana procedura badawcza
Cr	absorpcyjna spektroskopia atomowa (ASA) z atomizacją płomieniową oraz bezpłomieniową	Spektrometr absorpcji atomowej iCE 3500 Thermo Solar	PN-EN 1233:2000
Zn, Co, Cu, Ni	absorpcyjna spektroskopia atomowa (ASA) z atomizacją płomieniową	Spektrometr absorpcji atomowej iCE 3500 Thermo Solar	PN-ISO 8288:2002
Cd, Pb	absorpcyjna spektroskopia atomowa (ASA) z atomizacją płomieniową oraz bezpłomieniową	Spektrometr absorpcji atomowej iCE 3500 Thermo Solar	PN-ISO 8288:2002
Ba, As	absorpcyjna spektroskopia atomowa (ASA) z atomizacją bezpłomieniową	Spektrometr absorpcji atomowej iCE 3500 Thermo Solar	Procedura badawcza PB10
Hg	absorpcyjna spektroskopia atomowa (ASA) – selektywna dla Hg z zatężaniem przez amalgamacje	Analizator rtęci AMA 254	Procedura badawcza PB3
Ilość bakterii mezo- i termofilnych	posiew metodą wgłębną	–	PN-EN ISO 8199

Każdorazowo, za wyjątkiem oznaczania RWO, przed analizą próbna była filtrowana przy użyciu filtrów z bibuły średniej (10–15 µm).

7.5.2. Oznaczenie rozkładu wielkości cząstek

Pomiar rozkładu wielkości cząstek przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru laserowego Mastersizer 2000 (Malvern, Wielka Brytania), wyposażonego w urządzenie dyspersyjne HydroMu (Malvern, Wielka Brytania) o zakresie pomiarowym wielkości cząstek 0,1–2000 µm.

W procedurze pomiarowej, w zależności od stężenia cząstek stałych, ok. 3 cm^3 zawiesiny wlewano do zlewki o pojemności 700 cm^3 , wypełnionej wodą krążącą w celi pomiarowej. Pomiar rozkładu wielkości cząstek prowadzono bez ultradźwięków (zawiesina cyrkulowała przez całą pomiarową, ale nie generowano ultradźwięków), a następnie w trakcie ultradźwiękowej sonikacji zawiesiny (odbywała się w zlewce, z której zawiesina jest pompowana i cyrkulowana przez całą pomiarową) aż do ustabilizowania rozkładu wielkości cząstek (rozpad ewentualnych aglomeratów).

Rozkład wielkości cząstek oznaczono również za pomocą aparatu Nicomp 380 DLS (Nicomp Particle Sizing Systems, Santa Barbara, USA), w którym metoda DLS jest wykorzystywana do badania rozkładów wielkości cząstek w próbkach o rozmiarach cząstek 1 nm – $5\text{ }\mu\text{m}$. Pomiar przeprowadzano w ok. $3,5\text{ cm}^3$ rozcieńczonej zawiesiny umieszczonej w komorze. Dzięki zastosowaniu algorytmu analizy Nicomp złożone rozkłady wielomodalne zostały przeanalizowane z najwyższą rozdzielczością i powtarzalnością.

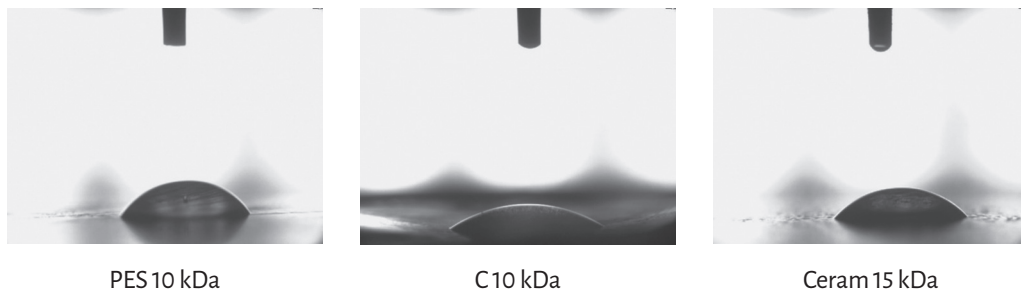
Pomiary przeprowadzono w laboratorium Katedry Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych Politechniki Wrocławskiej.

7.5.3. Pomiar potencjału ζ

Pomiary potencjału ζ przeprowadzano w temperaturze 25°C przy użyciu analizatora potencjału ζ (Malvern Zetasizer 2000, Wielka Brytania). Rozcieńczoną zawiesinę kondycjonowano w zlewce przez 10 min w określonym pH. Odczyn regulowano za pomocą wodorotlenku sodu lub kwasu solnego. Następnie, wykorzystując do tego strzykawkę, zawiesinę umieszczano w komorze elektroforetycznej. Wartość potencjału ζ wyznaczano jako średnią z kolejnych pięciu pomiarów.

7.5.4. Pomiar kąta zwilżania membran

Celem poszerzenia charakterystyki testowanych membran określono ich zwilżalność. Miarą zwilżalności jest kąt zwilżania definiowany jako kąt zawarty między płaszczyzną powierzchni ciała stałego i styczną do powierzchni kropli osadzonej na tym ciele stałym w punkcie trójfazowego kontaktu [248]. Pomiar kąta zwilżania został wykonany metodą ASTM D5946 i polegał na umieszczeniu na powierzchni membrany, za pomocą mikrostrzykawki Hamiltona, kropli wody destylowanej Milli-Q (Millipore, USA) o objętości ok. $5\text{ }\mu\text{l}$, przy zachowaniu tej samej minimalnej wysokości igły nad powierzchnią membrany oraz kierunku ścięcia jej końcówki. Pomiary te wykonano przy użyciu urządzenia PGX 50372 (Fibro System AB, Szwecja). Przykładowe zdjęcia kropeł wykonane kamerą CCD po upływie 5 s od momentu osadzenia na



Rys. 7.16. Przykładowe zdjęcia kropeł osadzonych na powierzchni wybranych membran

powierzchni membrany obrazuje rys. 7.16. Na każdej membranie osadzono min. 7 kropli, za każdym razem na „świeżej” powierzchni.

7.5.5. Pomiar średniej wielkości porów membran ceramicznych

Standardowe badania porometryczne przeprowadzono dla wszystkich płaskich membran ceramicznych przy użyciu porometru POROLUXTM1000 (Belgia) (rys. 7.17), metodą krokową/stabilizacji ciśnienia. W metodzie tej punkt danych jest rejestrowany tylko wtedy, gdy algorytmy stabilności (zdefiniowane przez użytkownika) są spełnione zarówno w przypadku ciśnienia, jak i przepływu, co oznacza, że porometr wykrywa, kiedy pory opróżniają się przy określonym ciśnieniu, i czeka, aż wszystkie pory o tej samej średnicy (ale o różnej długości i krętości)



Rys. 7.17. Użyty w badaniach porometr POROLUXTM1000 z uchwytem na próbki

zostaną całkowicie opróżnione przed przyjęciem punktu danych. Jest to potwierdzone w wyniku pomiaru stabilnego przepływu gazu przed zwiększeniem ciśnienia do następnej wartości. Metoda ta jest najbardziej dokładna i zalecana do zastosowań badawczych i rozwojowych.

Pomiar średnicy porów techniką FBP (ang. *first bubble point*) został wykonany metodą *step/stability* (ang.) umożliwiającą pomiar rzeczywistego FBP. Tok postępowania podczas pomiaru FBP jest następujący: ciśnienie w komorze próbki wzrasta liniowo dzięki dostarczeniu stałego przepływu gazu przed otwarciem największego z porów, a następnie, w momencie, gdy strumień gazu przechodzi przez próbkę przez największe pory, wzrost ciśnienia spada (największe pory są otwarte i strumień gazu przechodzi przez próbkę). Pomiar FBP dokonywany jest przy ciśnieniu, przy którym to następuje. Badania z tym związane były prowadzone przy prędkości przepływu równej $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ i odchyleniu 30%. Obliczanie tego punktu w odniesieniu do ciśnienia, przy którym wykrywane są pierwsze ciągłe pęcherzyki gazu, definiuje norma ASTM F-316-03. Jako ciecz zwilżającą zastosowano płyn Porefil ($\gamma = 16,1 \text{ mN/m}$). Gradient wzrostu ciśnienia wynosił 30 s/bar .

Procedura przygotowywania próbek obejmowała przycięcie ich do średnicy zewnętrznej równej 25 mm . Następnie próbki, jeszcze przed pomiarami, były moczone w Porefile przez 10 min i umieszczane w próżni w celu zapewnienia pełnej impregnacji. Z uwagi na ich grubość były przytrzymywane specjalnym uchwytem do próbek, stosowanym do materiałów o znacznej grubości. Probki były podtrzymywane standardową siatką nośną.

Pomiary średnic porów płaskich membran ceramicznych przeprowadzono w laboratorium Me-Sep sp. z o.o. (Kraków).

7.6. Parametry służące do oceny wyników badań

7.6.1. Współczynnik zmniejszania (usunięcia/retencji) zanieczyszczeń

Skuteczności separacji oceniano, oznaczając stężenie zanieczyszczeń w roztworze poddawanym oczyszczaniu i w roztworze oczyszczonym oraz wyznaczając na tej podstawie wartość współczynnika zmniejszania (usunięcia/retencji) R ze wzoru:

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_n} \right) \cdot 100, \%$$

gdzie:

c_p – stężenie zanieczyszczeń w roztworze oczyszczonym, g/m^3 ,

c_n – początkowe stężenie zanieczyszczeń w roztworze poddawanym oczyszczaniu, g/m^3 .

Wartości $R > 90\%$ wyznaczone zostały z błędem mniejszym niż 1% .

7.6.2. Strumień permeatu

Oceny właściwości transportowych membran stosowanych w ciśnieniowych procesach membranowych dokonano przez wyznaczenie strumienia permeatu J . Definiuje się go jako objętość permeatu uzyskaną z jednostkowej powierzchni membrany w jednostce czasu:

$$J = \frac{V}{A \cdot t}, \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{d}}$$

gdzie:

- V – objętość permeatu, m^3 ,
- A – powierzchnia membrany, m^2 ,
- t – czas filtracji, d.

Oceny intensywności blokowania membran dokonano, obliczając wartości względnej przepuszczalności membran J/J_0 , definiowanej jako iloraz strumienia permeatu J do strumienia wody redestylowanej nowej membrany J_0 .

7.6.3. Opór membran

Podatność membran na *fouling* została również określona na podstawie wartości oporów membrany. Gdy filtracji poddawano wodę redestylowaną, wartość oporu membran R_{mem} wyznaczana była z równania Hagena-Poiseuille'a:

$$J = \frac{\Delta p}{\mu \cdot R_{\text{mem}}}, \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{d}}$$

gdzie:

- Δp – ciśnienie transmembranowe, Pa,
- μ – współczynnik lepkości dynamicznej, Pa·s,
- R_{mem} – opór membrany, m^{-1} .

W przypadku filtracji ciekłej frakcji pofermentu równanie Hagena-Poiseuille'a przyjmuje postać:

$$J = \frac{\Delta p}{\mu \cdot (R_{\text{mem}} + R_f + R_{\text{pol}})}, \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{d}}$$

gdzie:

- R_f – opór membrany wynikający z blokowania powierzchni i porów membrany przez substancje znajdujące się w roztworze, m^{-1} ,

R_{pol} – opór warstwy polaryzacyjnej przy powierzchni membrany, m^{-1} .

7.6.4. Ciśnienie osmotyczne

Ciśnienie osmotyczne (Π) roztworów odbierających w procesie wymuszonej osmozy wyznaczono, wykorzystując równanie van't Hoffa:

$$\Pi = i \cdot c \cdot R \cdot T$$

gdzie:

i – współczynnik van't Hoffa, bezwymiarowy; w przypadku NaCl wynosi 2,

c – stężenie molowe, mol/dm^3 ,

R – stała gazowa, $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$; $R = 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$,

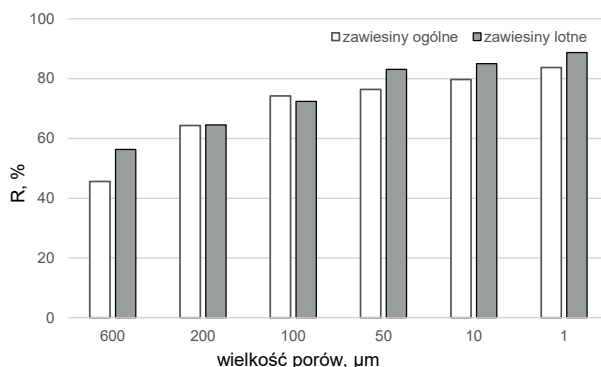
T – temperatura roztworu, K.

8. Wyniki badań i ich analiza

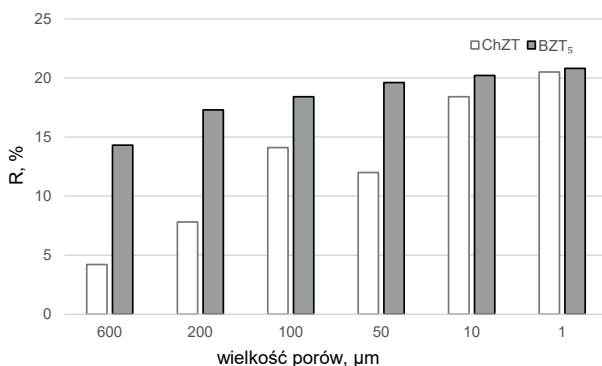
8.1. Podczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu

8.1.1. Podczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu w procesie filtracji

Wstępne badania, mające na celu podczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu pochodzącego z biogazowni odpadów komunalnych przez usunięcie z niej zawiesin oraz związków organicznych i nieorganicznych występujących w formie zawieszonych w procesie filtracji, przeprowadzono przy użyciu sześciu filtrów workowych o różnej wielkości porów. Uzyskane wyniki badań, tj. stopień usunięcia zawiesin oraz związków organicznych (mierzonych jako ChZT i BZT₅) (rys. 8.1–8.2), świadczą o tym, że zastosowanie filtrów workowych o średnicy porów 600 µm pozwoliło na usunięcie tylko 45% zawiesin ogólnych i 56% zawiesin lotnych. Na podstawie analizy stopnia usunięcia związków organicznych stwierdzono, że w tym przypadku był on dużo mniejszy i wynosił ok. 4% (oznaczonych jako ChZT) oraz 14% (oznaczonych jako BZT₅). Zaobserwowano, że wraz ze zmniejszaniem średnicy porów stosowanych filtrów workowych skuteczność filtracji rosła. Przykładowo, dzięki filtrom workowym o średnicy porów 50 µm skuteczność usuwania zawiesin ogólnych kształtowała się na poziomie 77% (83% zawiesin lotnych), natomiast rozpuszczonych związków organicznych na poziomie 12% (ChZT) oraz 20% (BZT₅). Zauważono również, iż jakkolwiek proces filtracji umożliwiał eliminację frakcji zawieszonych, to oczyszczana



Rys. 8.1. Zestawienie skuteczności usuwania zawiesin z ciekłej frakcji masy pofermentacyjnej w procesie filtracji z zastosowaniem filtrów workowych

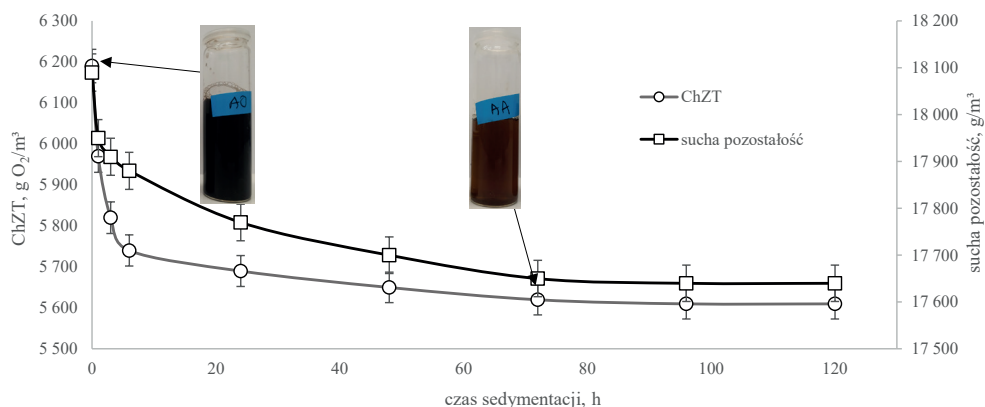


Rys. 8.2. Zestawienie skuteczności usuwania związków organicznych z ciekłej frakcji masy pofermentacyjnej w procesie filtracji z zastosowaniem filtrów workowych

ciekła frakcja pofermentu w dalszym ciągu zawierała dużą ilość substancji rozpuszczonych oraz cząstki o wielkości $< 1 \mu\text{m}$. Pomimo tego wydaje się, że zastosowanie filtracji jako etapu wstępnego oczyszczania jest zasadne, gdyż przyczynia się do zmniejszenia zawartości zanieczyszczeń w roztworze i pozwala ograniczyć zjawisko blokowania membran w sytuacji, gdyby kolejnym etapem oczyszczania miała być separacja membranowa.

8.1.2. Podczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu w procesie sedymentacji

Badania dotyczące zastosowania sedymentacji do podczyszczania ciekłej frakcji pofermentu pochodzącego z biogazowni odpadów komunalnych miały na celu określenie wpływu czasu sedymentacji na skuteczność obniżenia wartości ChZT oraz suchej pozostałości w anali-



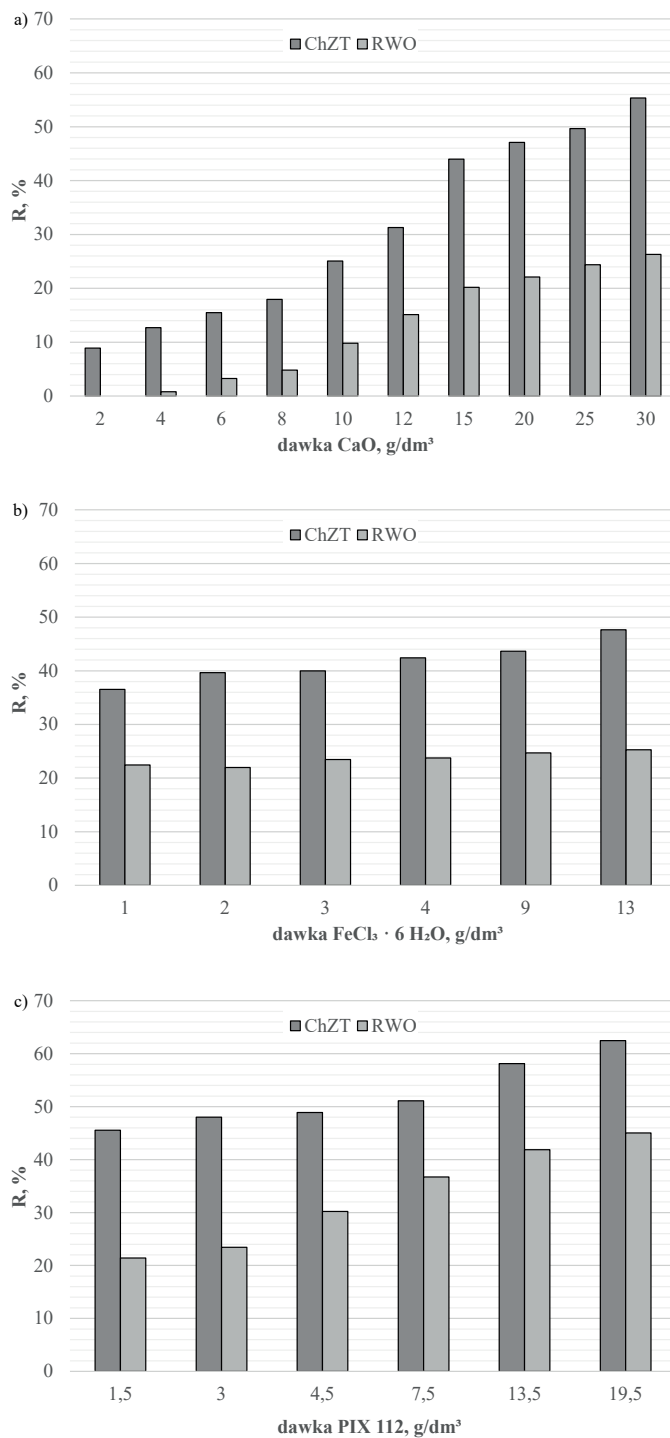
Rys. 8.3. Wpływ czasu sedymentacji na skuteczność obniżenia ChZT i suchej pozostałości w ciekłej frakcji pofermentu

zowanym roztworze (rys. 8.3). Zaobserwowano, iż wykorzystanie sedymentacji jako wstępnego oczyszczania pofermentu pozwala na istotne zmniejszenie zawartości zanieczyszczeń w roztworze. Analiza krzywych kinetycznych pozwoliła stwierdzić, że optymalny czas sedymentacji wynosił 72 h. Po jego przekroczeniu skuteczność oczyszczania cieczy pofermentacyjnej najpierw zwiększała się, a po krótkim czasie osiągnęła stały poziom. Po 72 h sedymentacji wartość ChZT została obniżona o 9,2%, a sucha pozostałość o 2,4%. Uzyskane w wyniku sedymentacji częściowe sklarowanie roztworu nie tylko spowodowało wizualną zmianę jego jakości, ale również zmniejszyło ilość zawartych w nim większych cząstek, które mogłyby blokować membranę podczas filtracji pofermentu.

8.1.3. Podczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu w procesie koagulacji/chemicznego strącania

Ze względu na obecność w ciekłym pofermencie dużej ilości związków organicznych i nieorganicznych zarówno w formie rozpuszczonej, koloidalnej, jak i zawieszonej przed zastosowaniem bardziej zaawansowanych metod oczyszczania przeprowadzono testy wstępnego oczyszczania w procesie koagulacji/chemicznego strącania z użyciem $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, PIX 112 oraz CaO . O wyborze do badań koagulantów żelazowych ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, PIX 112) zadecydowała ich mniejsza wrażliwość na zmiany temperatury oraz powstawanie podczas koagulacji z ich udziałem większych aglomeratów. Ponadto ewentualne wtórne zanieczyszczenie roztworu pozostałościami związków żelaza jest znacznie mniej niebezpieczne niż w przypadku stosowania odczynników glinowych. Do badań wykorzystano wapno (CaO) ze względu na jego niską cenę, a przede wszystkim ze względu na jego powszechność. Umożliwia ono nie tylko koagulację i chemiczne wytrącanie zanieczyszczeń, ale również dezynfekcję, a wytworzony osad może mieć właściwości użytkowe.

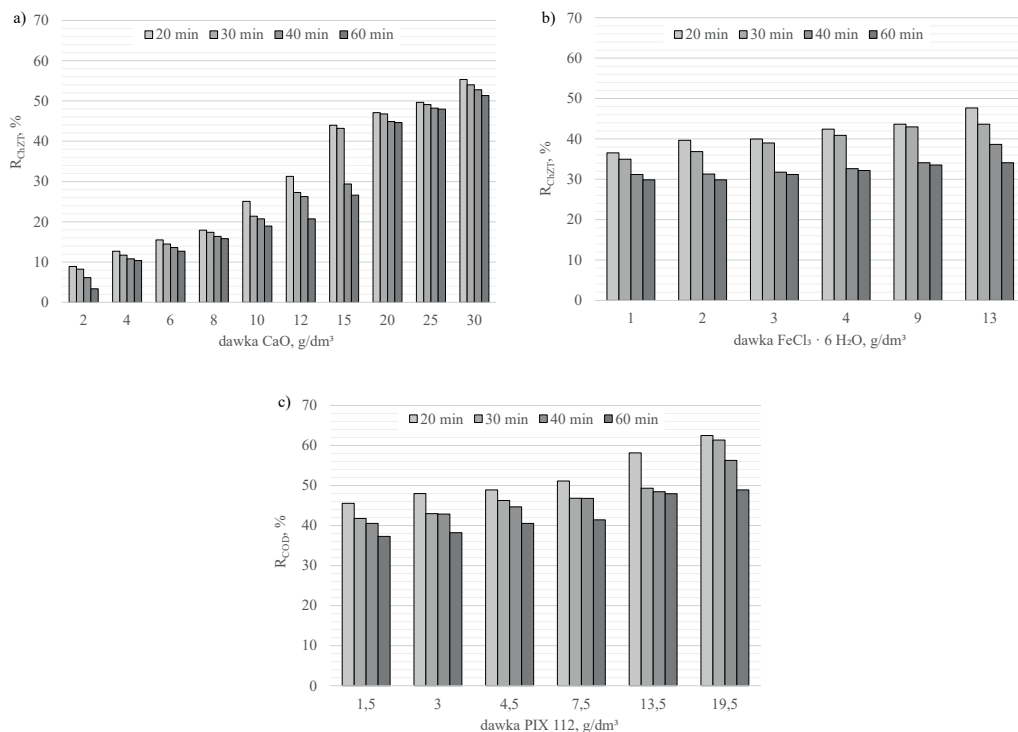
Skuteczność podczyszczania ciekłej frakcji pofermentu w procesie koagulacji/chemicznego strącania jest różna. Zależy bowiem od wielu czynników związanych zarówno ze sposobem realizacji procesu, jak i właściwościami stosowanych reagentów. Przeprowadzone badania pozwoliły określić wpływ dawki reagentu, jego rodzaju oraz czasu reakcji na skuteczność podczyszczania ciekłego pofermentu (rys. 8.4). W przypadku wszystkich testowanych reagentów zaobserwowano, iż wzrost ich dawek skutkował zmniejszeniem wartości ChZT oraz stężenia RWO. Przykładowo, roztwór $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ po 20 min procesu i przy dawce 3 g/dm^3 spowodował, że skuteczność zmniejszenia wartości ChZT wyniosła 40%, a stężenia RWO 23%, zaś przy dawce 13 g/dm^3 odpowiednio 48 i 25%. Im większa była dawka reagentu, tym więcej kłaczek sorbujących zanieczyszczenia znajdowało się w oczyszczanym pofermencie. Po dodaniu wapna kłaczki te zawierały głównie CaCO_3 , natomiast po dodaniu $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ i PIX 112 zawiesina powstała w wyniku wytrącania się $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



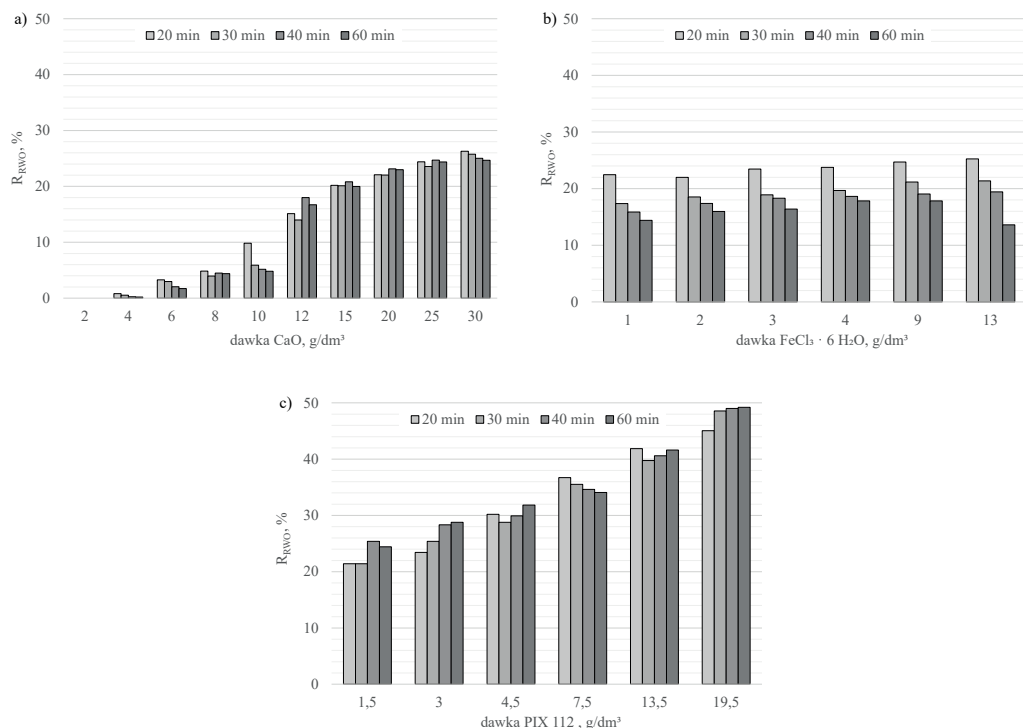
Rys. 8.4. Skuteczność zmniejszenia ChZT i usunięcia RWO w wyniku zastosowania CaO (a), FeCl₃ · 6 H₂O (b) i PIX 112 (c) (czas wolnego mieszania: 20 min)

Analiza uzyskanych wyników pokazuje, że wszystkie testowane reagenty mogą skutecznie podczyszczać ciekłą frakcję pofermentu. Porównując uzyskane efekty, tj. usunięcie w takim samym stopniu substancji organicznej, stwierdzono, że były one lepsze w przypadku nawet niewielkich dawek (kilku g/dm^3) $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ i koagulantu żelazowego PIX 112 niż nawet wyższych dawek (ponad 15 g/dm^3) CaO . Z dwóch odczynników na bazie żelaza użytych w takiej samej ilości wyższą skuteczność gwarantował PIX 112. W przypadku wszystkich zastosowanych odczynników zaobserwowano również, że niezależnie od ich dawki stopień zmniejszenia ChZT był znacznie wyższy niż stopień usunięcia RWO.

Ze względu na fakt, iż w wielu procesach fizyczno-chemicznych czas reakcji, a w opisywanych badaniach czas mieszania, może mieć istotny wpływ na skuteczność usuwania zanieczyszczeń, w kolejnym etapie prac oceniono zmiany ChZT i RWO wraz z wydłużeniem czasu flokulacji. Stwierdzono, że niezależnie od rodzaju testowanego reagentu wydłużanie czasu reakcji powyżej 20 min nie wpłynęło w żaden sposób na efektywność procesu (rys. 8.5–8.6). Wyjątek stanowił PIX 112, w przypadku którego wydłużenie czasu wolnego mieszania spowodowało wzrost skuteczności usuwania związków organicznych (RWO). Pozostałe reagenty



Rys. 8.5. Wpływ czasu wolnego mieszania na skuteczność zmniejszenia ChZT przy zastosowaniu CaO (a), $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (b) i PIX 112 (c)

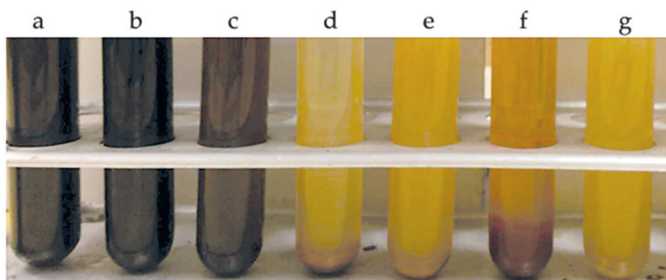


Rys. 8.6. Wpływ czasu flokulacji na skuteczność usuwania RWO po zastosowaniu CaO (a), FeCl₃ · 6 H₂O (b) i PIX 112 (c)

przewodzący do nieznacznego wzrostu zawartości związków organicznych. Wyjaśnieniem tego zjawiska jest prawdopodobnie desorpcja zanieczyszczeń z powierzchni wcześniej uformowanych kłaczków. Efektem zbyt długiego mieszania była częściowa dezintegracja kłaczków i desorpcja związków uprzednio zaadsorbowanych w procesie koagulacji. Uwzględniając opisane powyżej obserwacje, można stwierdzić, że optymalny (z punktu widzenia spadku stężenia ChZT i RWO) czas wolnego mieszania wynosi 20 min.

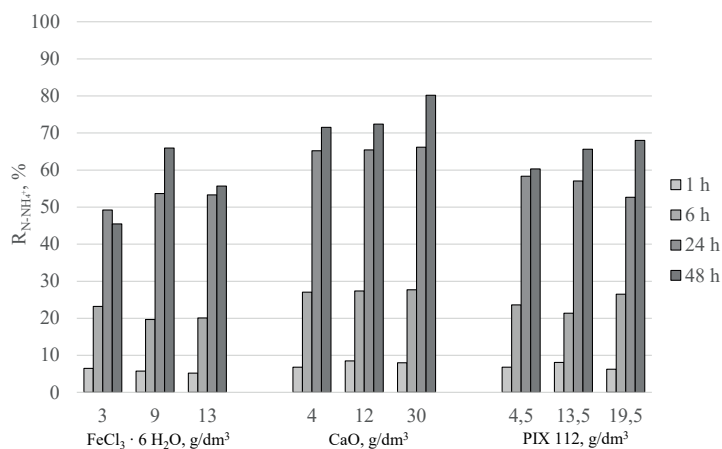
Wstępnemu oczyszczaniu ciekłej frakcji komunalnego pofermentu przez zastosowanie koagulacji/chemicznego strącania towarzyszy również efekt wizualny (rys. 8.7).

W związku z tym, że azot amonowy występuje w ciekłej frakcji pofermentacyjnej w bardzo wysokim stężeniu, a jego obecność w wodzie odzyskanej nie jest pożądana, w kolejnych seriach badawczych określono wpływ czasu mieszania roztworu (po dawkowaniu reagentów) na zmianę stężenia azotu amonowego (rys. 8.8). Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że po zastosowaniu wszystkich reagentów, w przeciwieństwie do ChZT i RWO, stężenie $N-NH_4^+$ w oczyszczanej cieczy pofermentacyjnej nie zależało od jego dawki, a jedynie od czasu reakcji. Wydłużenie czasu trwania procesu z 1 h do 48 h umożliwiło zwiększenie sku-



Rys. 8.7. Efekt wizualny towarzyszący podczyszczaniu ciekłej frakcji cieczy pofermentacyjnej w procesie koagulacji/chemicznego strącania w surowej frakcji cieczy pofermentacyjnej (a) oraz po dodaniu: 10 g/dm³ PIX 112 (b), 10 g/dm³ CaO (c), 10 g/dm³ FeCl₃·6H₂O (d), 20 g/dm³ PIX 112 (e), 20 g/dm³ CaO (f), 20 g/dm³ FeCl₃·6H₂O (g)

teczności usuwania N-NH₄⁺ z 7 do 72%, z 6 do 45% i z 7 do 60% odpowiednio dla najniższej z badanych dawek CaO, FeCl₃·6H₂O i PIX 112. W każdym przypadku zauważono, że w początkowej fazie procesu skuteczność usuwania N-NH₄⁺ była niska i po 1 h zawierała się w zakresie 5–8%, a po 6 h wzrosła do wartości z zakresu 20–28%. Wraz z upływem czasu reakcji stopień obniżenia zawartości azotu amonowego wzrastał, a po 24 h trwania procesu mieścił się w zakresie 49–66%. Wydłużenie czasu flokulacji o kolejne 24 h tylko nieznacznie zwiększyło, tj. do 80%, usunięcie N-NH₄⁺. Czas mieszania wynoszący 24 h wybrano więc jako najkorzystniejszy z punktu widzenia eliminacji azotu amonowego z ciekłej frakcji pofermentu. Ponadto stwierdzono, że rodzaj zastosowanego reagentu nie pozostaje bez znaczenia dla skuteczności usuwania N-NH₄⁺ z cieczy pofermentacyjnej. Zgodnie z oczekiwaniami najlepsze wyniki uzyska-



Rys. 8.8. Wpływ czasu reakcji na efektywność procesu odpędzania N-NH₄⁺ z ciekłej frakcji pofermentu komunalnego za pomocą FeCl₃·6H₂O, CaO i PIX 112

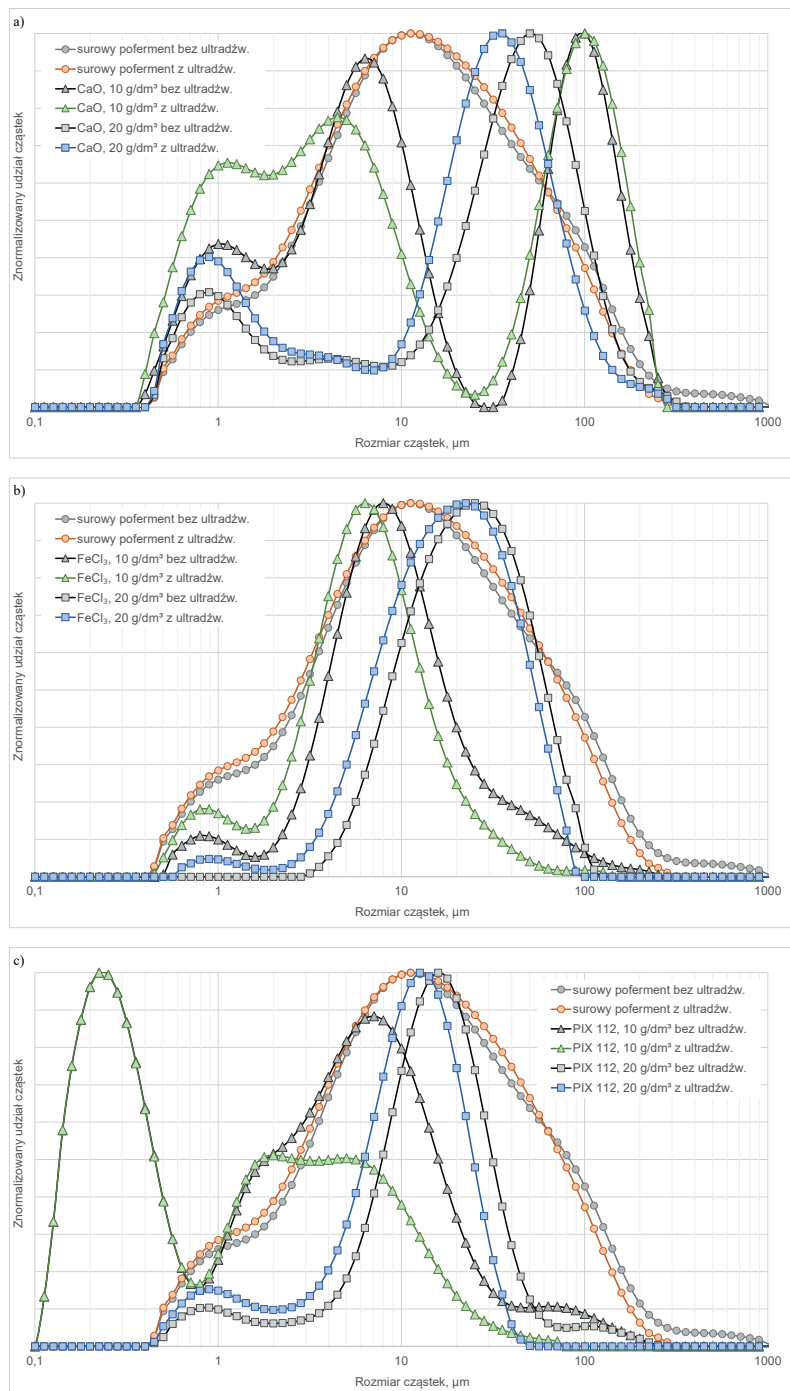
no, gdy jako odczynnik zastosowano CaO. Wyjaśnieniem tego zjawiska może być wartość pH, która przy badanych dawkach CaO (4, 12 i 30 g/dm³) pH wynosiła 12 i więcej. W tych warunkach N-NH_4^+ występuje w postaci gazowego amoniaku, który może być uwalniany do atmosfery. Zaskakujące było to, że zastosowanie jako odczynnika związków chemicznych na bazie żelaza ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ lub PIX 112) również spowodowało znaczne obniżenie stężenia azotu amonowego w oczyszczanej cieczy. Oba odczynniki spowodowały obniżenie wartości pH roztworów (przy maksymalnych dawkach $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ do 7,5 i PIX 112 do 6,26), co zdecydowanie unieвозмоżliwiło uwalnianie gazowego NH_3 .

Zastosowanie chemicznego oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu, w tym przypadku koagulacji/strącania chemicznego, powoduje, że w roztworze, po dodaniu reagentów chemicznych, zachodzą reakcje chemiczne, które m.in. zmieniają potencjał ζ cząstek koloidalnych. Dodatkowo zastosowanie koagulacji zmienia proporcje wielkości cząstek. Z tego względu surową, ciekłą frakcję pofermentu oraz próbki oczyszczone kolejno w procesie koagulacji/strącania chemicznego oraz sedymentacji przeanalizowano pod kątem rozkładu wielkości zawieszonych cząstek i ich potencjału ζ w zakresie pH 2–12 (rys. 8.9–8.10).

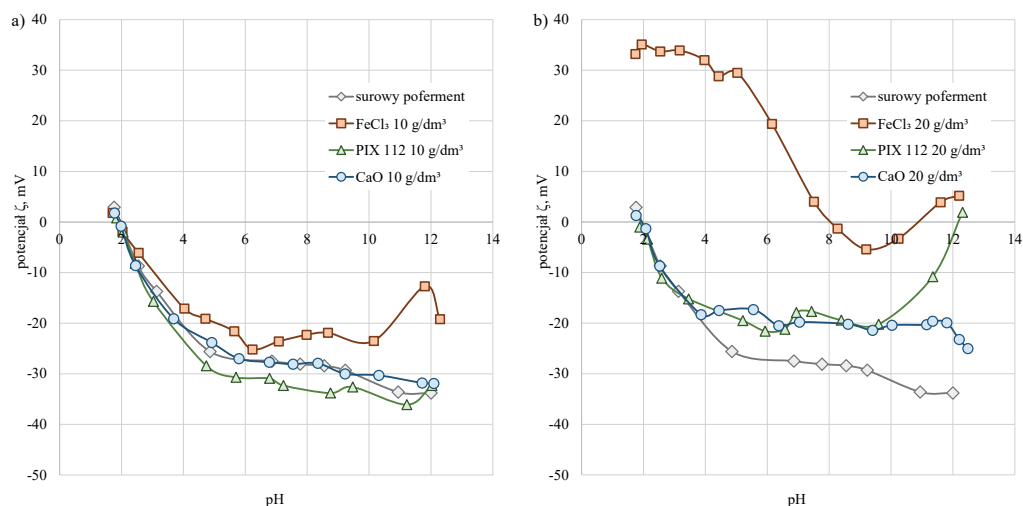
Stwierdzono, że zawiesinę surowego pofermentu pochodzącego z biogazowni odpadów komunalnych cechowało pH o wartości ok. 7,2 oraz duże zmętnienie i czarne zabarwienie (rys. 8.7) pochodzące od małych i stabilnych cząstek obecnych w zawiesinie. Większe cząstki opadały na dno, ale zawiesina była mętna z powodu małych cząstek zawieszonych. Rozkład wielkości cząstek był duży i wahał się w zakresie ok. 0,4–300 μm , a bez użycia ultradźwięków pojawiały się agregaty o rozmiarach nawet do 900 μm (rys. 8.9). Wartości d_{10} , d_{50} , d_{90} próbki surowej podana jest w tabeli 7.1. (podrozdz. 7.1). Po zastosowaniu ultradźwięków d_{10} zmniejszyło się do 1,8 μm , d_{50} do 11,5 μm , a d_{90} do 62 μm .

Na wartości mierzonego potencjału ζ surowej ciekłej frakcji pofermentu, będącej mieszaniną różnych typów cząstek, wpływał szeroki zakres rozmiarów cząstek. Próbką ta charakteryzowała się wysokimi ujemnymi wartościami potencjału ζ w zakresie pH 5–12 (potencjał ζ w zakresie $-25 \div -35$ mV). W sytuacji, gdy pH wynosiło ok. 2 (rys. 8.10), występował IEP.

Stosowanie wapna w postaci CaO lub Ca(OH)_2 w technologii oczyszczania ścieków jest dość powszechną praktyką [249]. W wyniku procesów mechanicznych, chemicznych i biologicznych nadaje ono wysoki odczyn alkaliczny. Wapno palone (CaO) ma wysokie powinowactwo do wody. Wchodząc z nią w reakcję, przekształca się w hydrat (wodorotlenek wapnia, Ca(OH)_2), czemu towarzyszy uwalnianie energii cieplnej. Mniejsza ilość CaO (10 g/dm³) wizualnie niewiele zmieniła w próbce surowego pofermentu (rys. 8.7c): kolor zawiesiny pozostał czarny, jedynie zmętnienie nieznacznie zmniejszyło się, a część cząstek opadła na dno. Można było zaobserwować zmianę w rozkładzie wielkości cząstek (rys. 8.9a) w postaci wyraźnego piku dla dużych cząstek i szerokiego, spłaszczającego się i przesuwającego się w kierunku



Rys. 8.9. Znormalizowany różnicowy rozkład wielkości cząstek surowej cieczy pofermentacyjnej i cieczy pofermentacyjnej po oczyszczaniu z użyciem CaO (a), $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (b), PIX 112 (c) i sedymentacji (czas wolnego mieszania 20 min, czas sedymentacji 30 min)



Rys. 8.10. Potencjał ζ surowej cieczy pofermentacyjnej i cieczy pofermentacyjnej po oczyszczaniu za pomocą CaO , $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ i PIX 112 w dawce 10 g/dm^3 (a), 20 g/dm^3 (b) i sedymentacji (czas wolnego mieszania 20 min, czas sedymentacji 30 min)

drobniejszych cząstek po sonikacji piku dla cząstek w zakresie $2\text{--}20 \mu\text{m}$. Ilość 20 g/dm^3 CaO spowodowała zanik tej frakcji i zmniejszenie udziału cząstek powyżej $100 \mu\text{m}$. Wartość d_{10} pozostała w zasadzie niezmienną (ok. $1 \mu\text{m}$), nawet po ultradźwiękach, natomiast wartość d_{90} zmniejszyła się ze 120 do $90 \mu\text{m}$ i uległa dalszemu zmniejszeniu po sonikacji próbki. Mediana średnicy wzrosła z 7,8 do $34,3 \mu\text{m}$, a po ultradźwiękach z 6 do $24 \mu\text{m}$. Niższa dawka CaO nie zmieniła zależności potencjału ζ od pH, co jest spójne z niską skutecznością oczyszczania pofermentu przy tej dawce, pokazaną na rys. 8.4a. Z kolei zwiększenie dawki CaO do 20 g/dm^3 skutkowało zmniejszeniem ujemnej wartości potencjału ζ o ok. 10 mV powyżej pH 4 (rys. 8.10b). Nie zaobserwowano przesunięcia IEP.

Zastosowanie jako koagulantu 10 g/dm^3 $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ spowodowało, że w roztworze pozostały nieliczne czarne cząstki masy pofermentacyjnej, które po pewnym czasie opadły na dno. Natomiast pojawiły się drobne, żółte cząstki, które w większości pozostawały w stanie zawieszonym. W lekko alkalicznym roztworze wodnym $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ reaguje z jonem wodorotlenkowym, tworząc kłaczki wodorotlenku żelaza(III), a dokładniej $\text{FeO}(\text{OH})^-$. W tym przypadku pH roztworu nieznacznie obniżyło się do ok. 7. Rozkład wielkości cząstek w supernatancie przesunął się nieznacznie w kierunku drobniejszych cząstek (rys. 8.9b). Mediana średnicy wynosiła ok. 8 i $6 \mu\text{m}$, odpowiednio przed i po zastosowaniu ultradźwięków. Parametry d_{10} i d_{90} były równe i wynosiły 3 i $31 \mu\text{m}$, a po ultradźwiękach odpowiednio 1,6 i $16 \mu\text{m}$. Dawka 10 g/dm^3 $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ obniżała ujemną wartość potencjału ζ o ok. 5–10 mV w zakresie pH 2,5–12. Nie zaobserwowano jednak przesunięcia wartości IEP (rys. 8.10a).

Zwiększanie dawki $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ do 20 g/dm^3 powodowało powstawanie większej ilości osadu i znacznie większe zmętnienie oraz pomarańczowe zabarwienie zawiesiny. Chlorek żelaza(III) ulega hydrolizie w wodzie, w wyniku czego roztwór przybiera barwę czerwono-brunatną, a środowisko staje się kwasowe (w tym przypadku pH obniżyło się do ok. 4,1). W porównaniu z surową frakcją pofermentu w rozkładzie wielkości cząstek wyraźnie zauważalne jest zanikanie frakcji najdrobniejszej i największej (rys. 8.9). Wartość d_{50} wynosiła ok. $21,5 \mu\text{m}$ i po zastosowaniu ultradźwięków zmniejszyła się do $17,3 \mu\text{m}$. Wartości d_{10} i d_{90} były równe odpowiednio $8,2$ i $52,7 \mu\text{m}$ oraz $5,8$ i $44 \mu\text{m}$ (rys. 8.9b). $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w ilości 20 g/dm^3 generował dodatni, wysoki potencjał elektrokinetyczny w zakresie pH 1,8–5. Przy pH 8 pojawił się IEP, następnie potencjał ζ , po spadku do wartości ok. -5 mV , ponownie osiągnął wartość dodatnią, gdy pH wynosiło ok. 11 (rys. 8.10b).

Użycie kolejnego z testowanych reagentów, tj. siarczynu(VI) żelaza(III) w ilości 10 g/dm^3 w postaci handlowego produktu o nazwie PIX 112, w zasadzie nie spowodowało zmiany obrazu makroskopowego zawiesiny. Ze względu na kwasowy charakter koagulantu pH obniżyło się nieznacznie do wartości 7,1. Zawiesina pozostała mętna i zabarwiona na czarno (rys. 8.7b), co pozwoliło stwierdzić, iż 10 g/dm^3 okazało się niewystarczające do uzyskania zamierzonego efektu oczyszczania. Zastosowanie koagulantu żelazowego spowodowało usunięcie najgrubszej frakcji cząstek pofermentu i powstanie frakcji drobniejszej niż w surowym pofermencie (rys. 8.9c). Mediana średnicy przesunęła się w kierunku $2,5 \mu\text{m}$, wartość d_{10} wyniosła $0,2 \mu\text{m}$, a d_{90} $15,8 \mu\text{m}$. Po sonikacji wartość d_{50} wynosiła ok. $1 \mu\text{m}$, a d_{90} spadła do $9 \mu\text{m}$. Zaobserwowano, że zastosowanie tego koagulantu nie spowodowało zmiany wartości IEP pofermentu. Dawkowanie 10 g/dm^3 PIX 112 nie zmieniło charakteru przebiegu zależności potencjału ζ od pH, ale zwiększyło wartość ujemnego potencjału o ok. 5 mV (rys. 8.10a).

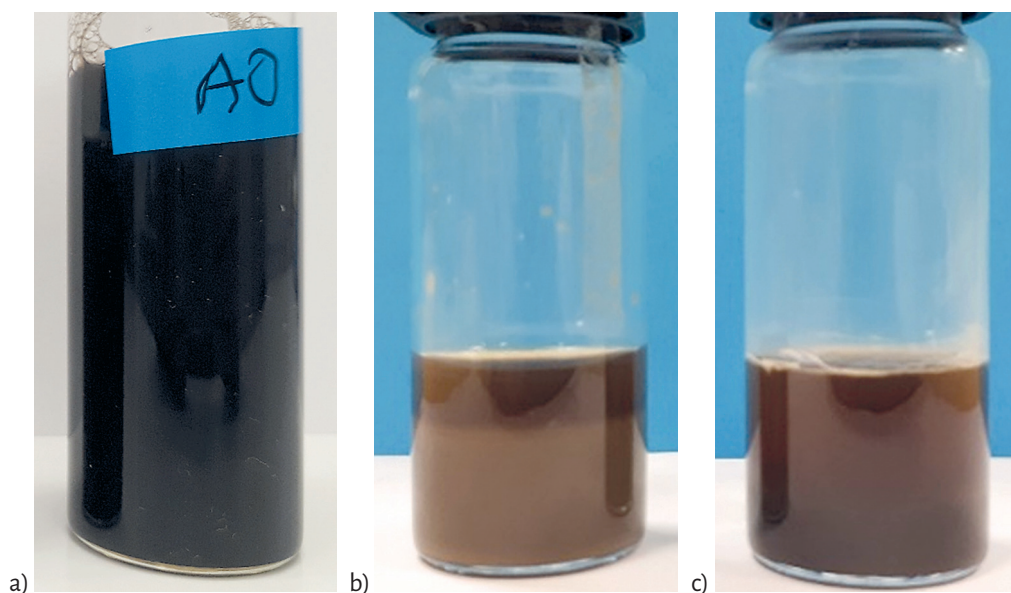
Zwiększenie do 20 g/dm^3 dawki $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (w postaci PIX 112) skutkowało zmianą obrazu makroskopowego zawiesiny. Obserwowana zawiesina była stabilna, mętna i zmieniała barwę na rdzawą (rys. 8.7e). Siarczan(VI) żelaza(III) rozpuszcza się w wodzie i, silnie hydrolizując, daje żółto-brązowe zabarwienie (na skutek powstawania m.in. $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$). W wyniku zachodzących reakcji chemicznych pH roztworu obniżyło się do 6,3. Rozkład wielkości cząstek wskazuje na prawie całkowity zanik w sonikowanej próbce cząstek mających więcej niż $50 \mu\text{m}$ (rys. 8.9c). Wartość d_{50} wynosiła $14 \mu\text{m}$ i po ultradźwiękach przesunęła się do $10 \mu\text{m}$. Wartość d_{10} wynosiła odpowiednio ok. 4 i $2 \mu\text{m}$, natomiast d_{90} nieznacznie przekraczała odpowiednio 32 lub $21 \mu\text{m}$. Przy dawce PIX 112 równej 20 g/dm^3 znacząco zmienia się przebieg zależności potencjału ζ , ale tylko w zakresie pH powyżej 3. IEP tworzył się przy pH wynoszącym ok. 12,2. Gdy wartość pH mieściła się w zakresie 5–10, potencjał ζ oscylował wokół -20 mV (rys. 8.9b).

Obserwowane zmiany potencjału ζ (rys. 8.10), jak również rozkładu wielkości cząstek (rys. 8.9) pozostałych w roztworze, wraz ze zmianą dawki reagentu, wskazują na znaczenie tego czynnika w doborze systemu oczyszczania pofermentu. Zbyt małe dawki reagentów powodują,

że frakcja koloidalna nie ulega destabilizacji, a tym samym nie jest eliminowana (lub jest, ale z ograniczoną skutecznością) z roztworu. Dodatkowo, cząsteczki pozostające w roztworze mają inne właściwości niż te, które występują w przypadku zanieczyszczeń w roztworze surowym, a tym samym mogą w zupełnie inny sposób wpływać na kolejne procesy technologiczne oczyszczania roztworu. Znajomość zmiany rozkładu wielkości cząstek, jak również potencjału ζ jest szczególnie istotna w przypadku, gdy kolejnymi procesami w układzie technologicznym oczyszczania pofermentu są procesy membranowe. Obecność w roztworze po koagulacji zanieczyszczeń o mniejszych rozmiarach może nasilać wewnętrzny *fouling* membran porowatych, natomiast znak ładunku koloidu będzie określał kierunek i siłę oddziaływań elektrostatycznych między cząstkami a membraną.

8.1.4. Podczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu przez wytrącanie struwitu

Ze względu na problemy, jakie może powodować niekontrolowane wytrącanie struwitu w instalacjach biogazowni, np. wzrost oporów hydraulicznych na skutek blokowania rurociągów transportujących, uszkodzenia mechaniczne pomp, wzrost kosztów eksploatacyjnych związanych z usuwaniem wyżej wymienionych zagrożeń, zbadano możliwości wytrącania struwitu z ciekłej frakcji pofermentu pochodzenia komunalnego celem poprawy jego jakości na etapie wstępnego podczyszczania badanego roztworu.



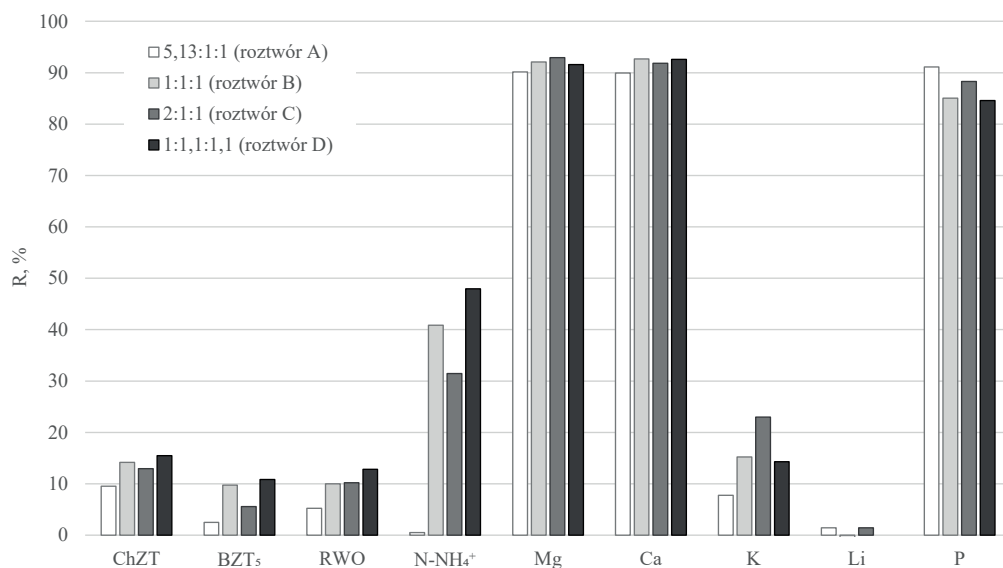
Rys. 8.11. Fotografie surowego pofermentu (a), próbek podczas wytrącania struwitu, tj. próbki D (N:Mg:P 1:1,1:1,1) (b) i próbki A (N:Mg:P 5,13:1:1) (c)

Badania miały umożliwić znalezienie sposobu zarówno poprawy końcowej jakości cieczy pofermentacyjnej, jak i ograniczenia *foulingu* membran użytych w kolejnym etapie oczyszczania.

Stwierdzono, że po dodaniu do próbek ciekłej frakcji pofermentu związków Mg i P oraz po przeprowadzeniu korekty odczynu następowało zmętnienie roztworu, co mogło świadczyć o rozpoczęciu wytrącania się struwitu (rys. 8.11). Zawiesiny zawierające kryształy wytrąconego struwitu różnią się między sobą: ilość osadu w roztworze D (N:Mg:P 1:1,1:1,1) (rys. 8.11b) jest większa niż ilość osadu w roztworze A (N:Mg:P 5,13:1:1) (rys. 8.11c), co prawdopodobnie jest wynikiem proporcji użytych odczynników strącających. Dodatkowo wytrącony osad w roztworze D jest jaśniejszy (jasnobrązowy), a osad w roztworze A dużo ciemniejszy (ciemnobrązowy). Pozostały supernatant jest również dużo jaśniejszy niż surowa frakcja pofermentu (rys. 8.11a).

Na rysunku 8.12 przedstawiono skuteczność usuwania wybranych makroelementów z próbek ciekłej frakcji pofermentu, w których wytrącano struwit przy zastosowaniu $MgCl_2$ (stanowiącego zewnętrzne źródło magnezu) oraz NaH_2PO_4 (stanowiącego zewnętrzne źródło fosforu). Niezależnie od przyjętego stosunku molowego N:Mg:P zaobserwowano niewielki stopień usunięcia związków organicznych. W oczyszczonej wstępnie cieczy pofermentacyjnej (supernatancie) ChZT, BZT₅ oraz stężenie RWO zmniejszyły się maksymalnie o 15% w porównaniu do stężeń w próbce początkowej.

Stężenia $N-NH_4^+$ w oczyszczonych próbkach odcieków pofermentacyjnych uległy obniżeniu, lecz wykazywały dużą zmienność. Zaobserwowano, iż skuteczność usuwania $N-NH_4^+$ była



Rys. 8.12. Zależność stopnia usunięcia wybranych wskaźników od stosunku molowego N:Mg:P w analizowanej próbce podczas wytrącania struwitu

zależna od ilości dozowanych suplementów magnezu i fosforu i wynosiła od 0 (gdy N:Mg:P = 5,13:1:1) do 48% (gdy N:Mg:P = 1:1,1:1,1). Ani z badań własnych, ani z doniesień w literaturze przedmiotu [173–174, 178, 250–252] nie wynikało jednoznacznie, jaka ilość azotu amonowego powinna zostać usunięta. Rozbieżności te mogły być spowodowane różną charakterystyką jakościową badanych cieczy. Uzyskany efekt zmniejszenia zawartości N-NH_4^+ może być częściowo skutkiem uwalniania gazowego NH_3 , który przy pH 9 może stanowić ok. 30% azotu amonowego w roztworze.

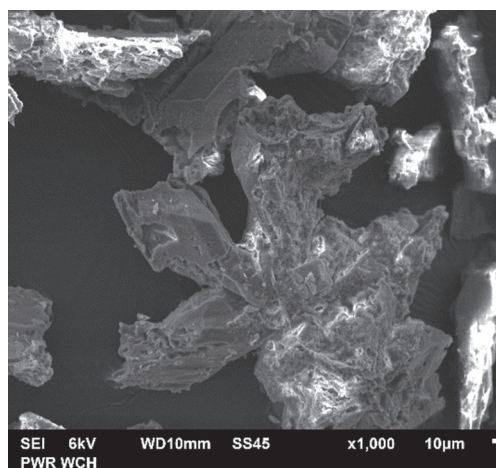
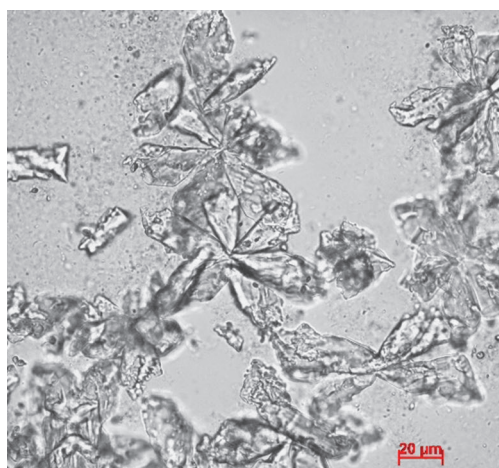
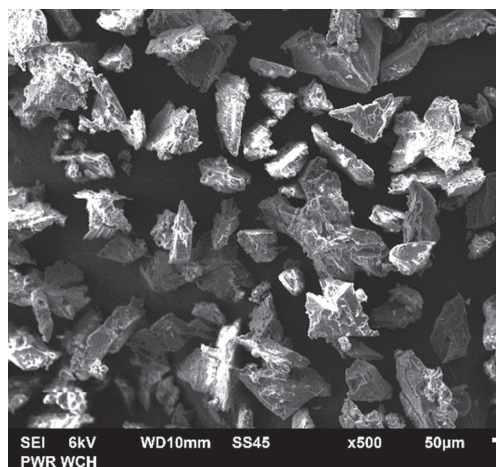
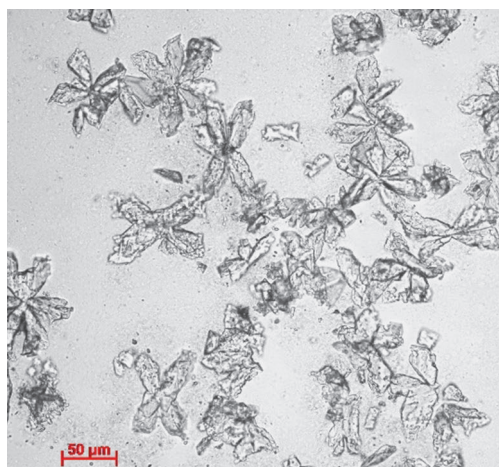
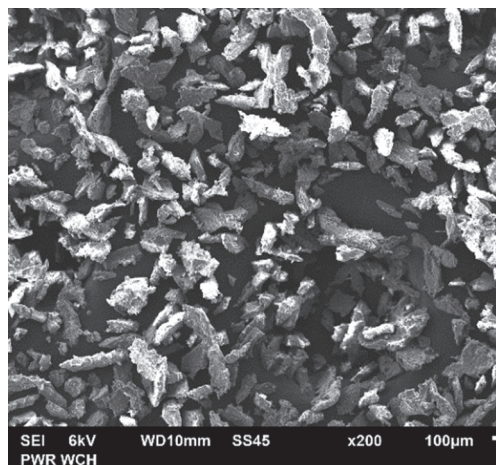
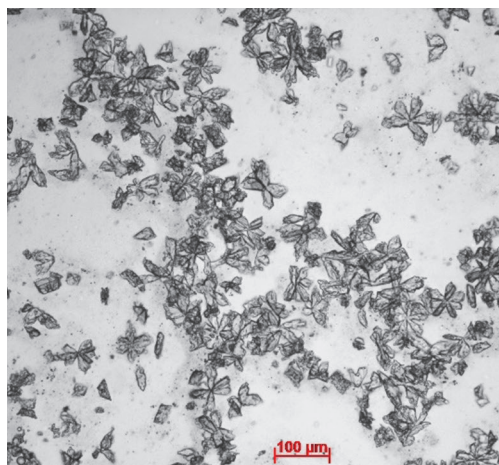
Efektywność wytrącania jonów magnezu i wapnia z pofermentu była w zasadzie niezależna od przyjętego stosunku molowego. Pomimo zewnętrznego dozowania związku magnezu stężenia jonów magnezu w oczyszczanym roztworze zmieniały się w zakresie 16,6–23,1 g/m³ i były dużo niższe od stężenia początkowego. Podobnie było w przypadku stężeń jonów wapnia w próbkach badanych cieczy po wytrącaniu struwitu (30,8–42,3 g/m³). Rahman i in. [178] wykazali, że obecność Ca^{2+} w roztworze o pH powyżej 9,5 przyczynia się do zwiększenia stężeń m.in. Ca_3PO_4 oraz CaHPO_4 . W przeprowadzonych eksperymentach odczyn odcieku był niższy, stąd też nie zaobserwowano wytrącania soli wapnia. Kolejnym czynnikiem decydującym o wytrącaniu struwitu było zachowanie odpowiedniej proporcji $\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$. Według Jaffer i in. [253] wartość tego ilorazu powinna być poniżej 1. Również w badaniach własnych wartość ta wynosiła poniżej 1, przez co nie powinno wystąpić ryzyko wytrącania hydroksyapatytu. Można więc przypuszczać, że nastąpiło wytrącanie struwitu z analizowanego roztworu.

W oczyszczanym pofermencie nieznacznemu obniżeniu, tj. o 22%, w stosunku do stężenia w próbce początkowej uległo stężenie potasu. Stężenia jonów fosforu w oczyszczanych próbkach pofermentu również uległy znacznemu obniżeniu i wykazywały sporą zmienność, zależną od ilości reagentów dodawanych w odpowiednich stosunkach molowych. Najwyższą efektywność wytrącania fosforu zaobserwowano podczas dawkowania reagentów w stosunku molowym 5,13:1:1 (91%). Prawdopodobnie takie warunki najbardziej sprzyjały wytrącaniu tego pierwiastka w krystalicznej formie, tj. jako struwit potasowy ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Przy wszystkich analizowanych stosunkach molowych N:Mg:P można było zaobserwować znikome usunięcie litu oraz wzrost stężenia jonów sodu, co jest całkowicie zrozumiałe ze względu na dawkowanie do oczyszczanej cieczy pofermentacyjnej źródła fosforu w postaci NaH_2PO_4 .

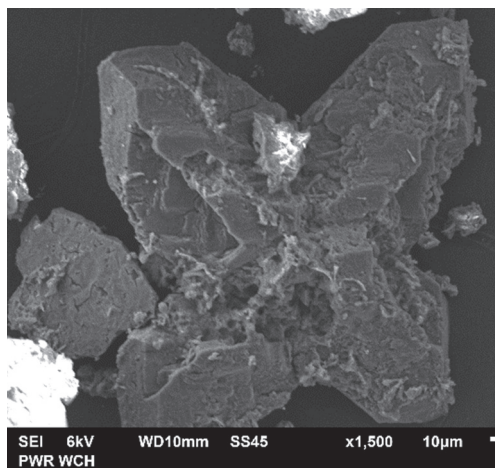
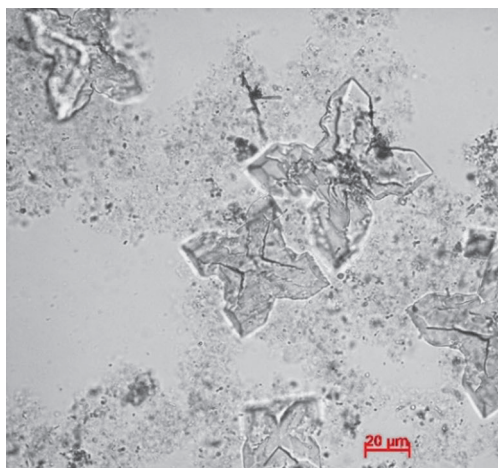
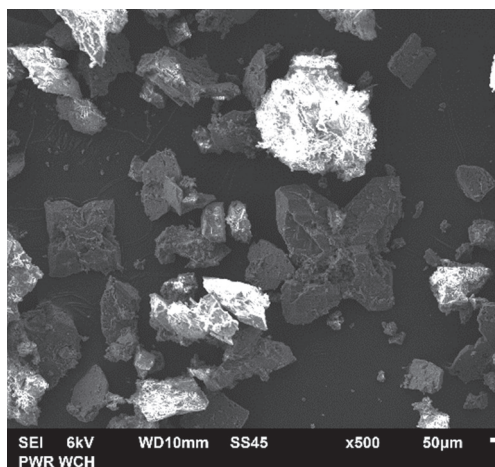
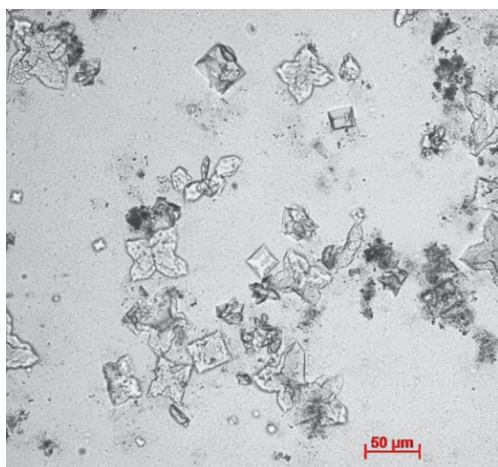
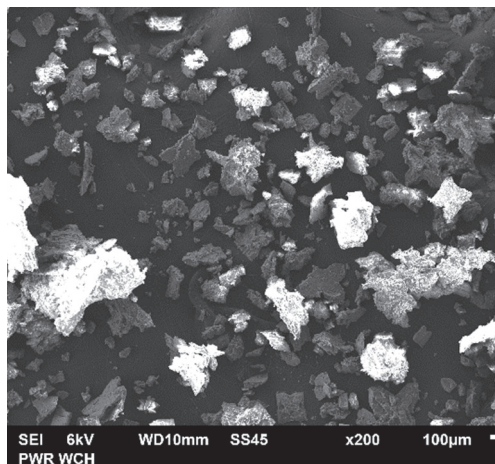
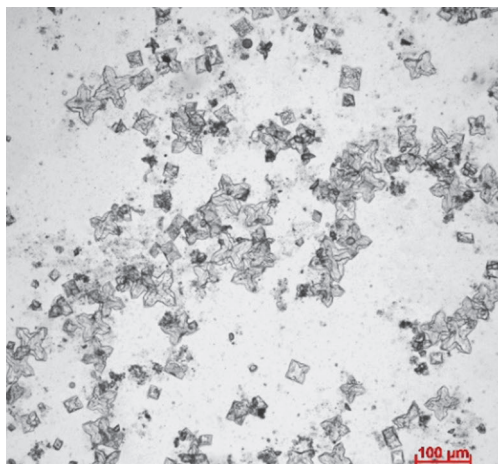
Analizując zmiany stężeń poszczególnych wskaźników w próbkach oczyszczonego pofermentu, zdecydowano, iż dalszym badaniom pod kątem identyfikacji powstałego osadu oraz jego analizy zostaną poddane dwa skrajne spośród analizowanych stosunków molowych N:Mg:P, tj. 5,13:1:1 (roztwór A) i 1,1:1:1 (roztwór D).

Struwit może przyjmować różne formy krystaliczne. Zmienność morfologiczna jego kryształów może zależeć od takich czynników, jak: przesycenie, kinetyka wzrostu, pH, ciężar właściwy oraz obecność moderatorów lub inhibitorów [254].



Rys. 8.13. Obraz mikroskopowy osadu po wytrąceniu struwitu – roztwór D

Rys. 8.14. Obraz SEM osadu po wytrąceniu struwitu – roztwór D



Rys. 8.15. Obraz mikroskopowy osadu po wytrąceniu struwitu – roztwór A

Rys. 8.16. Obraz SEM osadu po wytrąceniu struwitu – roztwór A

Na zdjęciach mikroskopowych obu próbek (rys. 8.13–8.14) widać, że osad uzyskany po dodaniu MgCl_2 oraz NaH_2PO_4 w stosunku molowym 1:1,1:1,1 (w próbce D) zbudowany jest z kryształów pod względem kształtu podobnych do liści kasztanowca (ang. *dendritic*), składających się z 4–6 członów przypominających obrysem trumnę (ang. *coffin-like*). Kryształy złożone z 4 członów przyjmują kształtem dużą literę X (ang. *X-shape*). Są dość kruche, ponieważ na zdjęciach SEM, na których jest osad wcześniej przesączony i wysuszony, jest ich już mniej lub są połamane. W literaturze przedmiotu można znaleźć przykłady struktur struwitu rozgałęzionych lub przyjmujących kształtem dużą literę X [255]. Naukowcy przypisują to m.in. nierównorodnemu występowaniu przesycenia (ang. *heterogeneous supersaturation distribution*) w otoczeniu kryształów, co może prowadzić do ich rozrostu w jednej lub dwóch płaszczyznach i tworzenia się wydłużonych lub rozgałęzionych struktur. Nie bez znaczenia jest również obecność w środowisku reakcyjnym różnego rodzaju dodatków, np. biopolimerów czy polimerów syntetycznych [255–256].

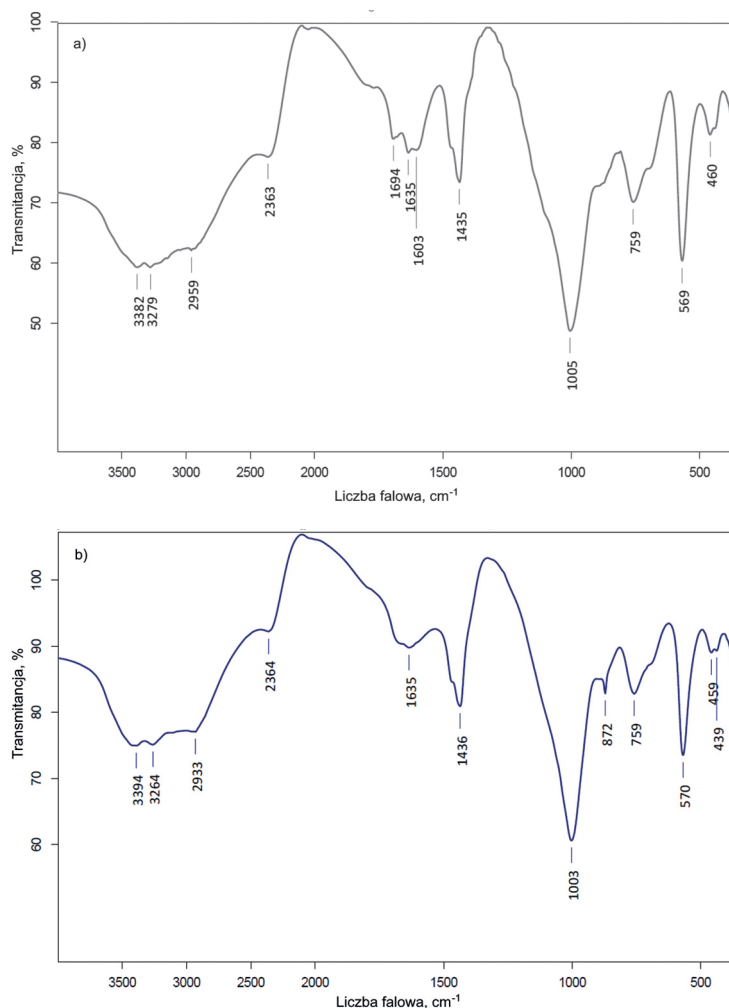
W przypadku osadu uzyskanego po dodaniu MgCl_2 oraz NaH_2PO_4 w stosunku molowym 5,13:1:1 (roztwór A, rys. 8.15–8.16) widoczne są drobniejsze kryształy przypominające pryzmat (ang. *prism-like*) oraz większe kryształy (ang. *quadrangular structures*), które przekształcają się w struktury przypominające małą literę x (wpisane w kwadrat). Zdaniem Li i in. [255] prążki i wgłębienia pozostawione na czworokątnych strukturach tabularnych mogą świadczyć o tym, że struktury tabularne są złożone z czterech kryształów w kształcie grotu strzały. W konsekwencji czworokątna struktura tabularna jest prawie 4-krotnie większa od struktury w kształcie grotu strzały, co potwierdza możliwość zachodzenia procesu montażu.

Na zdjęciach z mikroskopu optycznego i SEM (rys. 8.13–8.16) widoczna jest również duża ilość materii organicznej i mikroorganizmów.

Parametry widm FTIR kryształów struwitu wyhodowanych w środowisku pofermentacyjnym (rys. 8.17) są zgodne z wartościami podawanymi w literaturze przedmiotu. Absorpcja występująca między 3500 a 3250 cm^{-1} , jest spowodowana drganiami rozciągającymi O–H i N–H, a także sugeruje obecność wody hydratacyjnej. Słabe pasmo pojawiające się przy 2364 cm^{-1} może być przypisane drganiom rozciągającym H–O–H klastra cząsteczek wody. Pasma przy 1435 cm^{-1} jest spowodowane asymetrycznymi drganiami zginającymi H–N–H. Wibracje zlokalizowane w rejonie 1000 i 460 cm^{-1} są charakterystyczne dla grupy fosforanowej.

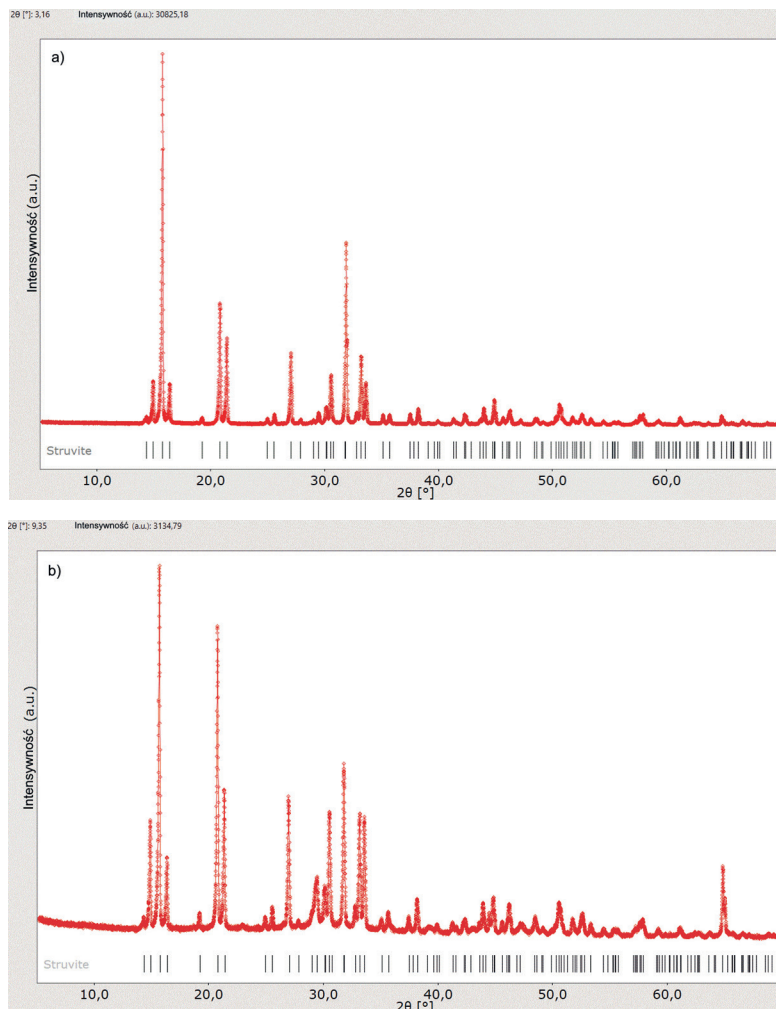
Najsilniejsze pasmo, tj. przy 1005 cm^{-1} , jest spowodowane antysymetrycznymi drganiami rozciągającymi grupy fosforanowej. Pasma przy 872 i 759 cm^{-1} są związane z wiązaniem H–jon amonowy–woda i wiązaniem H–woda–woda, a pasma przy 570 i 460 cm^{-1} są przypisane odpowiednio do zgięcia P–O i trybu PO_4^{3-} . Widmo FTIR wskazuje zatem na obecność wody hydratacyjnej, zginanie i rozciąganie N–H oraz zginanie i rozciąganie P–O [254, 257].

Również przeprowadzone badania XRD potwierdzają, że otrzymane kryształy to fosforan magnezowo-amonowy. Zauważalna jest różnica w morfologii kryształów osadu w roztwo-



Rys. 8.17. Widmo FTIR kryształów struwitu wyhodowanych w cieplej frakcji komunalnego pofermentu w osadzie roztworów D (a) i A (b)

rach D i A, przejawiająca się intensywnością poszczególnych refleksów na dyfraktogramach. Struwit krystalizuje w ortorhombicznej grupie przestrzennej $Pmn2_1$. Parametry komórki jednostkowej są następujące: $a = 6,955 \text{ \AA}$, $b = 6,142 \text{ \AA}$, $c = 11,218 \text{ \AA}$ [256]. Proszkowy wzór dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) wytrączonych kryształów przedstawiono na rys. 8.18. Pionowe linie na dole odpowiadają wzorcowi XRD ortorhombicznego struwitu (COD 9007674). Jak widać na wzorach, wszystkie piki dyfrakcyjne mogą być przypisane do czystej fazy syntetycznego $MgNH_4PO_4 \cdot 6 H_2O$. Nie wykryto też żadnych zauważalnych pików pochodzących od innych faz. W przyjętych warunkach udało się więc z powodzeniem otrzymać kryształy struwitu.



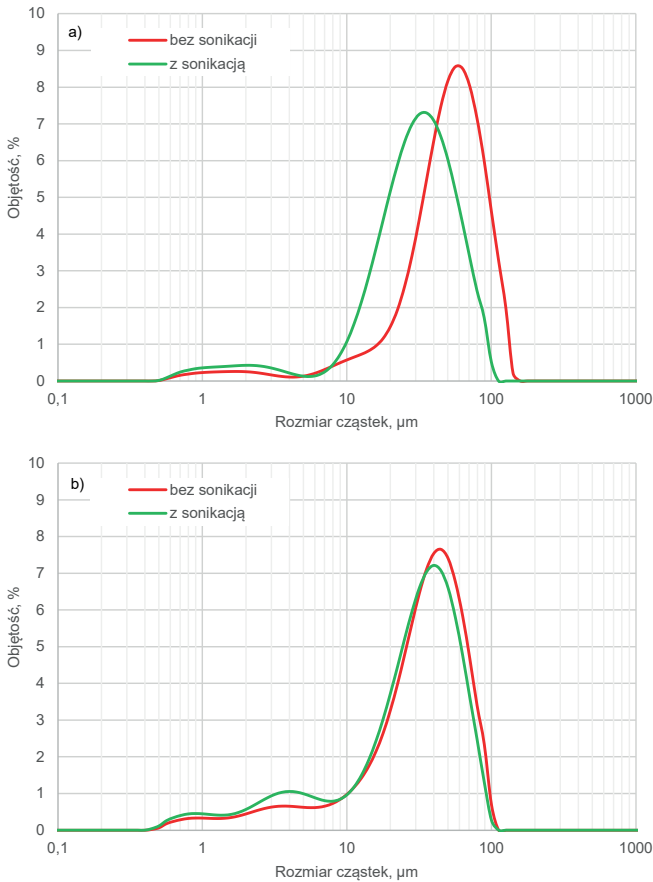
Rys. 8.18. Wzór dyfrakcyjny XRD wytrączonych kryształów
w osadzie roztworów D (a) i A (b)

Analizując rozkład wielkości cząstek w wytrączonych osadach, stwierdzono (rys. 8.19), że osad w roztworze D charakteryzuje się nieznacznie większymi cząstkami kryształów struwitu, które łatwo ulegają rozbiciu podczas sonikacji próbki. Pierwotna średnica określająca 90% populacji cząstek (d_{90}) ulega zmniejszeniu z 90 do 60 μm , w związku z czym wartość średnicy frakcji większych cząstek przesuwają się w lewo. Z kolei osad w roztworze A wykazuje większą stabilność rozmiaru kryształów – d_{90} zmienia się jedynie o ok. 5 μm po sonikacji próbki (tabela 8.1). Drobniejszą frakcję obecną w rozkładach wielkości osadów tworzą cząstki znajdujące się w pofermencie. W przypadku osadu w roztworze D frakcja ta mieści się w zakresie 400–4000 nm, a w przypadku osadu w roztworze A jest większa od 400 nm i łączy się z frakcją średnich

cząstek o średniej średnicy, tj. średnicy o długości ok. 4 μm , a następnie przechodzi we frakcję grubszych cząstek.

Tabela 8.1. Wartości d_{10} , d_{50} i d_{90} dla rozkładu wielkości cząstek w osadach analizowanych roztworów

		Średnica, μm		
		d_{10}	d_{50}	d_{90}
Osad w roztworze D	bez sonikacji	17,43	49,11	89,53
	z sonikacją	10,82	29,13	59,88
Osad w roztworze A	bez sonikacji	6,22	33,53	64,81
	z sonikacją	3,72	29,66	59,56



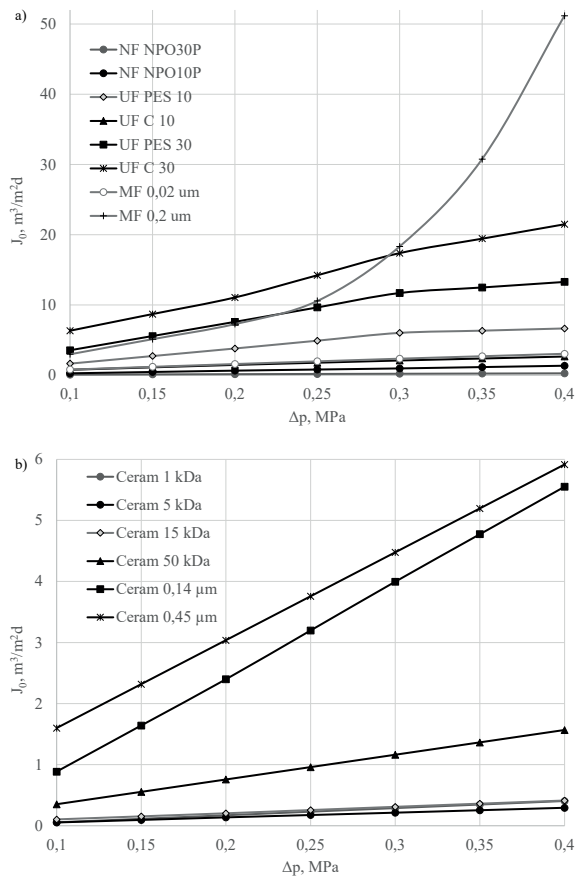
Rys. 8.19. Rozkład wielkości cząstek w roztworach D (a) i A (a); linia czerwona – bez sonikacji, linia zielona – z sonikacją próbki

8.2. Oczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu z biogazowni odpadów komunalnych w ciśnieniowych procesach membranowych

8.2.1. Właściwości membran polimerowych i ceramicznych

Celem analizy właściwości transportowych oraz ich podatności na blokowanie określono strumień objętościowy permeatu wody redestylowanej. Na rysunku 8.20 przedstawiono wpływ wartości ciśnienia transmembranowego na strumień permeatu badanych membran polimerowych i ceramicznych.

Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że w przypadku wszystkich typów badanych membran wzrost ciśnienia transmembranowego skutkował zwiększeniem wartości strumienia permeatu. W analizowanym zakresie ciśnień zależność strumienia objętościowego wody



Rys. 8.20. Wpływ ciśnienia transmembranowego na wielkość strumienia permeatu membran polimerowych (a) i ceramicznych (b) w stosunku do wody redestylowanej

redestylowanej od ciśnienia transmembranowego była niemal liniowa w przypadku większości testowanych membran. Jedynie w przypadku membrany mikrofiltracyjnej 0,2 μm zależność ta miała charakter wykładniczy. Wzrost wartości *cut-off* membran, a tym samym wzrost promienia porów membrany, powodował wzrost wydajności hydraulicznej membran. Największy strumień permeatu osiągnięto przy użyciu membrany mikrofiltracyjnej 0,2 μm i wynosił on 51,2 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$, natomiast najmniejszy, o wielkości 0,253 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ (przy najwyższym z badanych ciśnień 0,4 MPa) przy użyciu membrany nanofiltracyjnej NPO30P.

Dokładniejsze uzasadnienie różnic we właściwościach transportowych i separacyjnych testowanych membran polimerowych i ceramicznych wymagało poszerzenia ich charakterystyki dostarczonej przez producentów (podrozdz. 7.2.3, tabela 7.4) o pomiary własne dotyczące zwilżalności badanych membran oraz średnie rozmiary porów (w tym przypadku dane z literatury przedmiotu dotyczące membran polimerowych uzupełniono o własne pomiary odnoszące się do membran ceramicznych). Na podstawie wyznaczonych wartości kąta zwil-

Tabela 8.2. Kąt zwilżania i średni rozmiar porów membran MF, UF i NF

Typ membrany	Kąt zwilżania, °	Średni rozmiar porów, nm
Membrany płaskie organiczne		
PES 10 kDa	52,0	2,04 [258]
PES 30 kDa		8,38 [258]
C 10 kDa	37,9	5,01 [258]
C 30 kDa		12,55 [258]
NP010P	62,5	b.d.
NP030P		
0,02 μm	95,6	
0,2 μm		
Membrany płaskie ceramiczne		
Ceram 1 kDa	59,6	35,53
Ceram 5 kDa	—	37,69
Ceram 15 kDa		52,45
Ceram 50 kDa		67,09
Ceram 0,14 μm		0,12 μm
Ceram 0,45 μm		0,29 μm

Źródło: oprac. własne na podstawie badań własnych i [258].

zania określono charakter powierzchni testowanych membran: im większa była ta wartość, tym membrana była mniej podatna na zwilżanie. Spośród badanych membran najbardziej hydrofobowe okazały się membrany mikrofiltracyjne 0,02 i 0,2 μm , wykonane z polipropylenu (o kątach zwilżania powyżej 95°). Z kolei właściwości najbardziej hydrofilowe wykazały membrany wykonane z regenerowanej celulozy (o kącie zwilżania 37,9°).

Wyznaczone wartości kątów zwilżania i rozmiarów porów testowanych membran polimerowych i ceramicznych zawarto w tabeli 8.2.

8.2.1.1. Rozkład wielkości porów membran ceramicznych

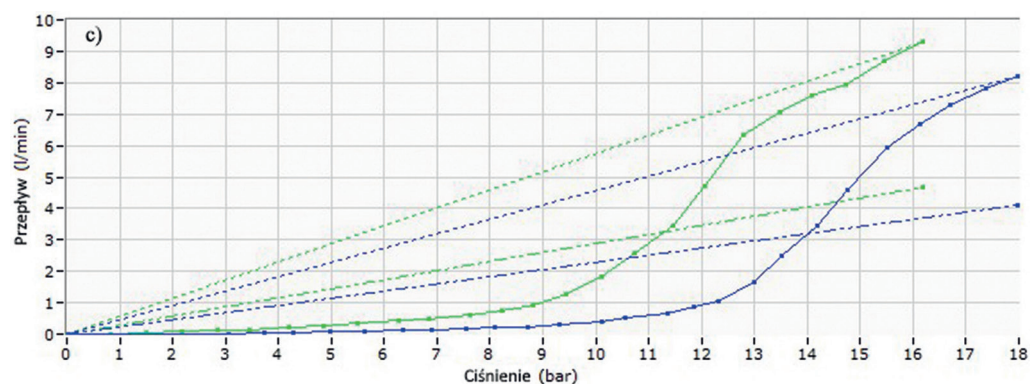
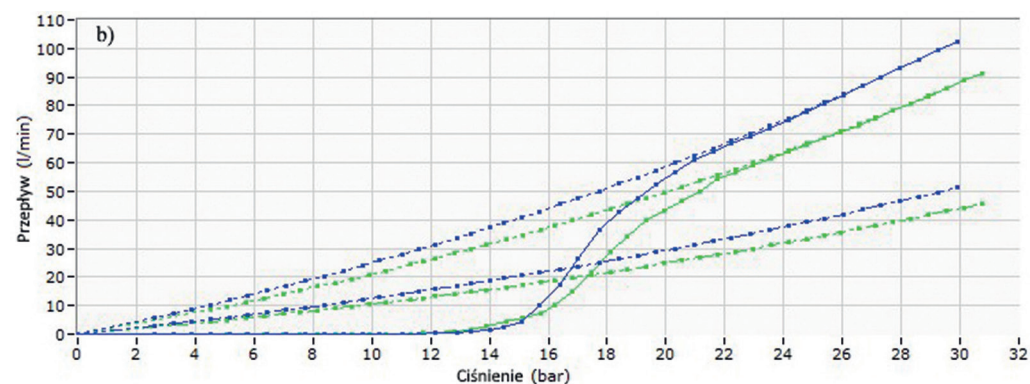
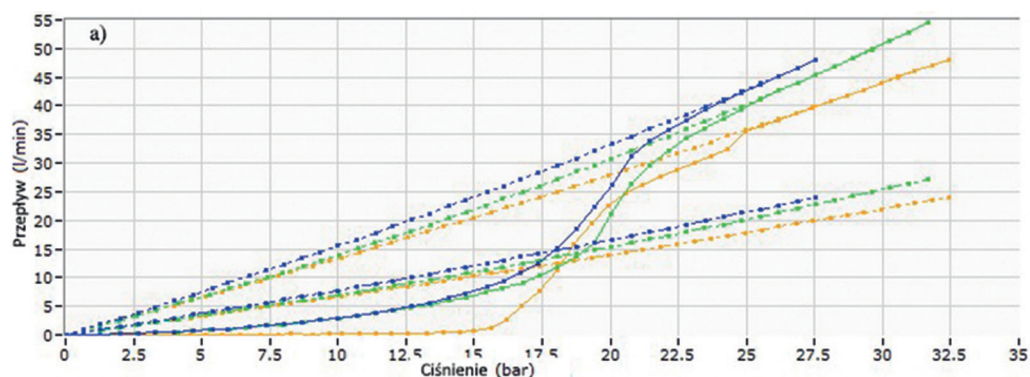
Właściwości membran, tj. wielkość porów, hydrofobowość, przepuszczalność i ładunek, wpływają w istotny sposób na ich zdolności separacyjne. W celu porównania skuteczności płaskich membran ceramicznych w oczyszczaniu ciekłej frakcji pofermentu przeprowadzono badania, które miały umożliwić określenie wielkości i średnich rozmiarów porów membran. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 8.3 oraz na rys. 8.21, natomiast membrany po pomiarach z użyciem porometru POROLUXTM1000 na rys. 8.22.

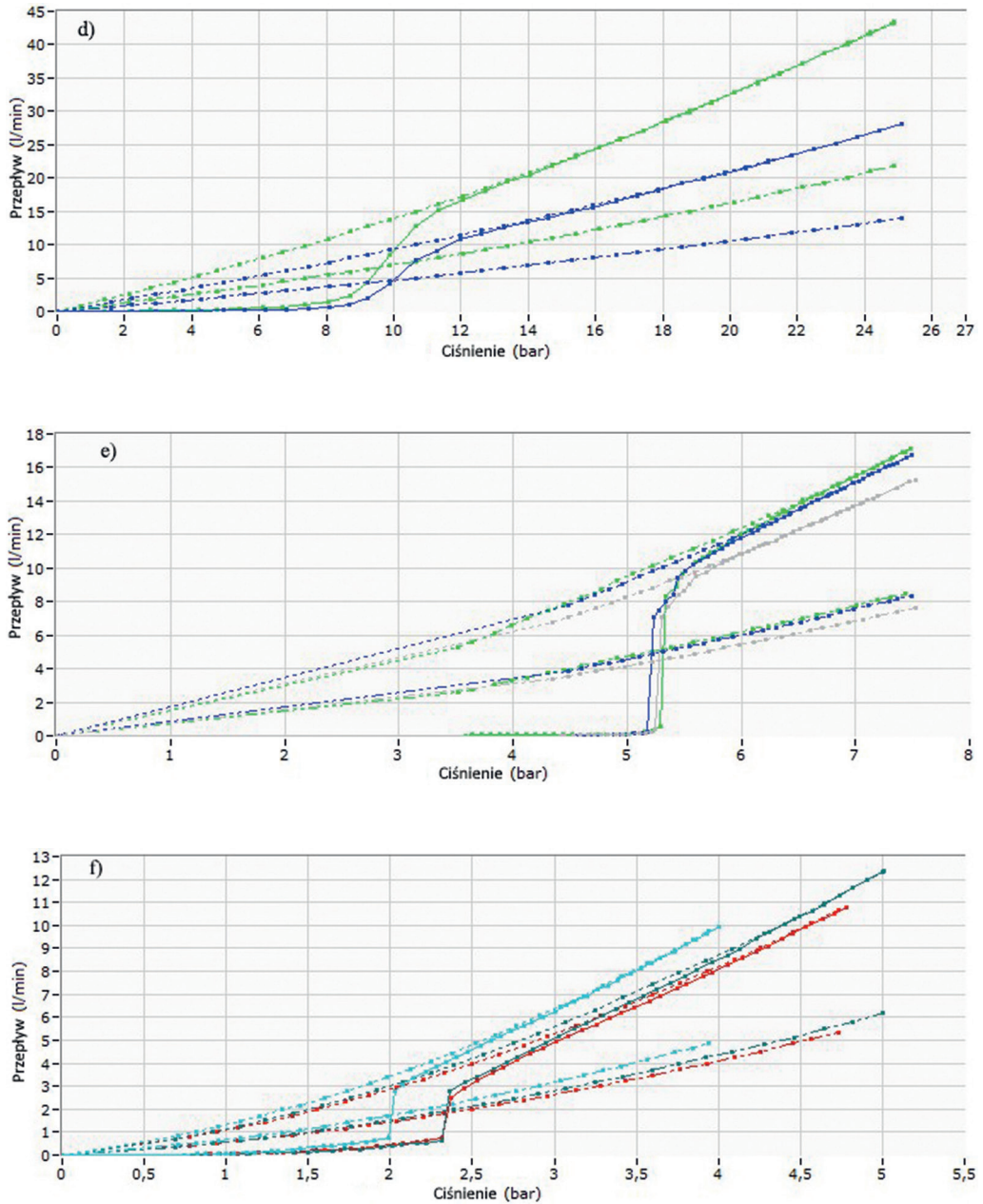
Tabela 8.3. Wyniki pomiaru wielkości porów płaskich membran ceramicznych

Typ membrany	FBP, nm		Średnia wielkość porów, nm		Wielkość najmniejszych porów, nm	
	wartość	odchylenie standardowe	wartość	odchylenie standardowe	wartość	odchylenie standardowe
1 kDa	393,8	198,5	35,53	1,38	24,03	0,93
5 kDa	162,8	50,9	37,69	0,88	21,96	0,22
15 kDa	307,7	186,7	52,45	8,06	38,52	2,83
50 kDa	381,9	120,5	67,09	2,00	36,22	1,10
0,14 μm	160	20	122	1	95	9
0,45 μm	820	50	290	30	150	20

Wyniki badań uzyskane przy użyciu porometru POROLUXTM1000 w zdecydowanej większości (w przypadku membran 1, 5 i 50 kDa oraz 0,14 i 0,45 μm – rys. 8.21a, b, d–f) wykazują dobrą zgodność w zakresie średniej wielkości porów i przepływu. Odstępstwem są jedynie wyniki uzyskane w przypadku membrany o *cut-off* 15 kDa (rys. 8.21c), którą cechuje niewielki rozrzut. Ponadto w przypadku membrany o *cut-off* 1 kDa zaobserwowano rozrzut w wielkości porów w FBP. W trakcie przeprowadzania testu przedstawionego na rys. 8.21a jako

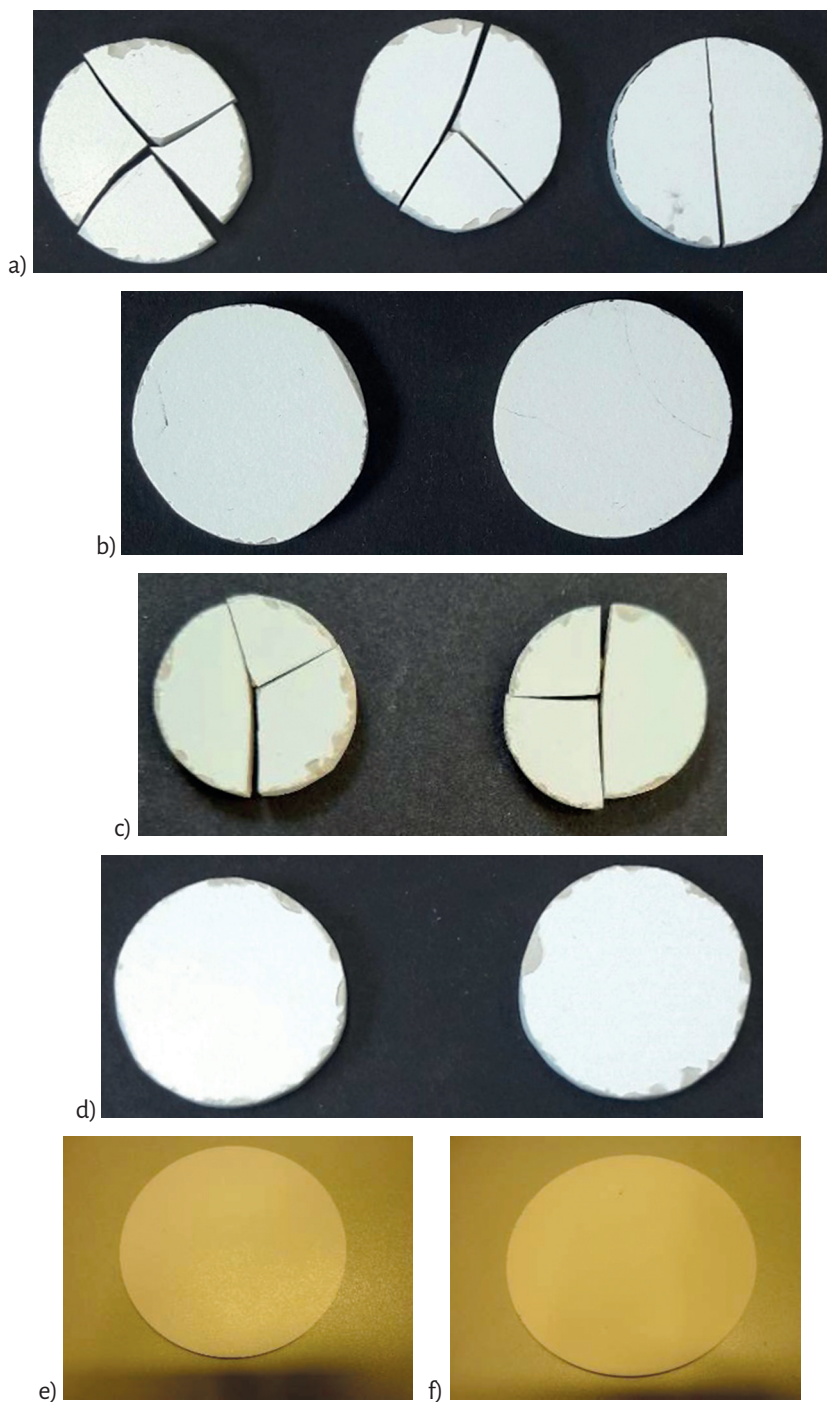
krzywa pomarańczowa słyszalny był odgłos pęknięcia próbki oraz zaobserwowano niewielki skok przepływu. Wyższe wartości FBP mogą wskazywać na obecność niewielkiej liczby większych pustych przestrzeni (pre-FBP) lub mogą być związane z małymi uszkodzeniami, które prowadziły do pęknięcia próbek podczas pomiarów. Dotyczy to również membrany o *cut-off* 50 kDa (rys. 8.21d), którą również cechował, jak się okazało, rozrzut w wielkości porów w FBP.





Rys. 8.21. Obraz przepływu gazu z pomiarów poszczególnych próbek płaskich membran ceramicznych: 1 kDa (a), 5 kDa (b), 15 kDa (c), 50 kDa (d), 0,14 μm (e), 0,45 μm (f)

Próbki membran UF 5 i 50 kDa oraz MF 0,14 i 0,45 μm nie uległy uszkodzeniu podczas pomiaru (rys. 8.22b, d–f). Natomiast wszystkie próbki membran UF o *cut-off* 1 i 15 kDa przy ciśnieniu odpowiednio 24 i 16–18 barów, pękały na dwie lub więcej części (rys. 8.22a, c).

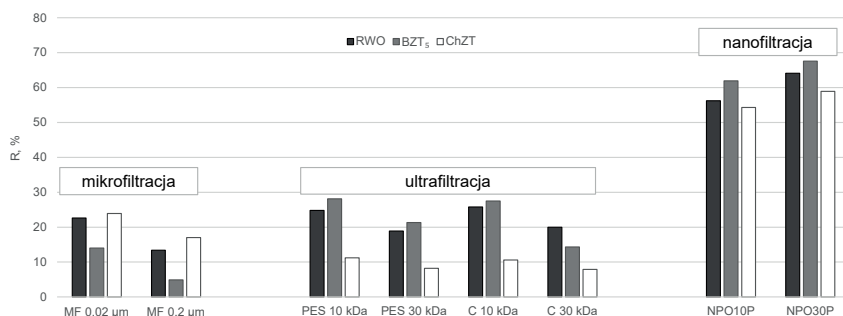


Rys. 8.22. Fotografie próbek różnych membran ceramicznych po pomiarach przy użyciu porometru POROLUX™1000:
1 kDa (a), 5 kDa (b), 15 kDa (c), 50 kDa (d), 0,14 μm (e), 0,45 μm (f)

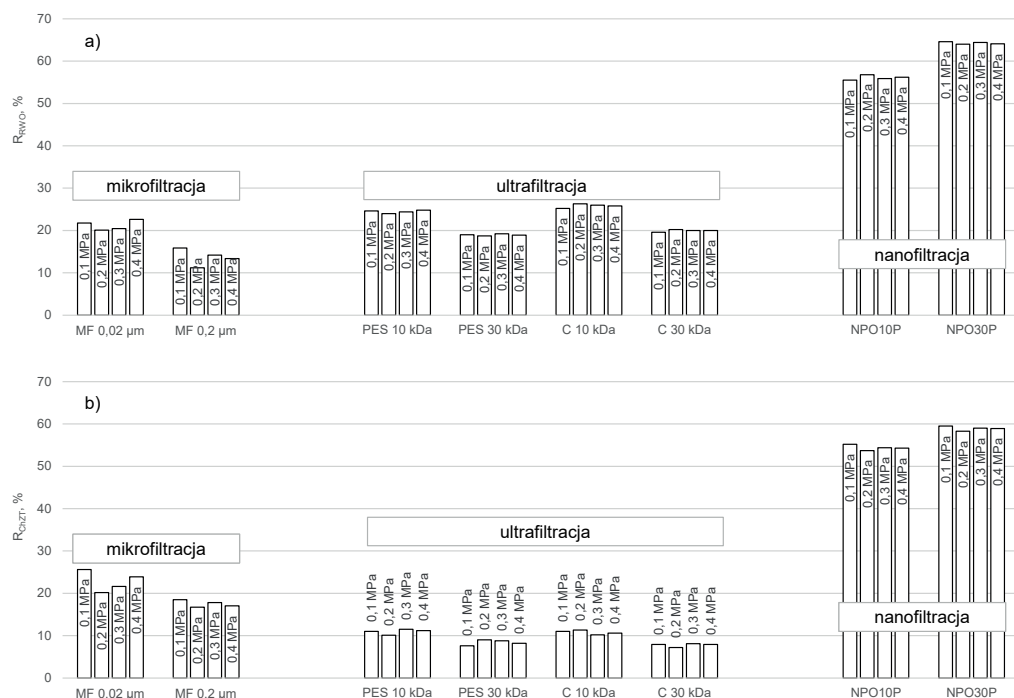
8.2.2. Oczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu z użyciem płaskich membran polimerowych

Za przydatne w zakresie oczyszczania ciekłego pofermentu uznaje się ciśnieniowe procesy membranowe (mikro-, ultra- i nanofiltrację) przy użyciu membran polimerowych. Na podstawie analizy wcześniejszych wyników pomiarów ustalono, że w kolejnym etapie filtracji przy użyciu membran polimerowych wszystkie próby ciekłej frakcji pofermentu będą poddawane trwającej 72 h sedimentacji. Oceniając ich skuteczność, dokonano analizy wpływu rodzaju testowanych membran na skuteczność separacji związków organicznych z analizowanego roztworu.

Porównując uzyskane wyniki (rys. 8.23), można zauważyć, że właściwości separacyjne wszystkich testowanych membran w obrębie konkretnego procesu są podobne. Zaobserwowano jednak również, że wraz ze wzrostem wartości *cut-off* membran nieznacznie pogarsza się jakość permeatu. Użycie membrany MF 0,02 μm pozwoliło oczyścić ciekły poferment w bardzo niewielkim stopniu. Wartości współczynników retencji RWO, BZT₅ oraz ChZT w oczyszczonych próbkach pofermentu wynosiły odpowiednio: 22,6% (obniżenie z 6 086 do 4 709 g C/m³), 14,0% (obniżenie z 9 520 do 8 186 g O₂/m³) i 23,9% (obniżenie z 11 450 do 8 715 g O₂/m³) ($\Delta p = 0,4$ MPa). Zastosowanie membrany o większych porach (MF 0,2 μm) spowodowało obniżenie tych wartości odpowiednio o: 13,4% (do 5 272 g C/m³), 4,9% (do 9 054 g O₂/m³) i 17,0% (do 9 501 g O₂/m³). Niewiele wyższą skuteczność separacji związków organicznych z pofermentu uzyskano w procesie ultrafiltracji. Skuteczność UF zależała od granicznej rozdzielczości membrany. Okazało się, że wraz ze wzrostem wartości *cut-off*, a tym samym średniego rozmiaru porów następowało pogorszenie jakości permeatu oczyszczanego roztworu. Membrany o bardziej zwartej strukturze umożliwiły uzyskanie permeatu o mniejszej zawartości związków organicznych. Analizując materiał użytej membrany UF, stwierdzono, że nie miał on istotnego wpływu na właściwości

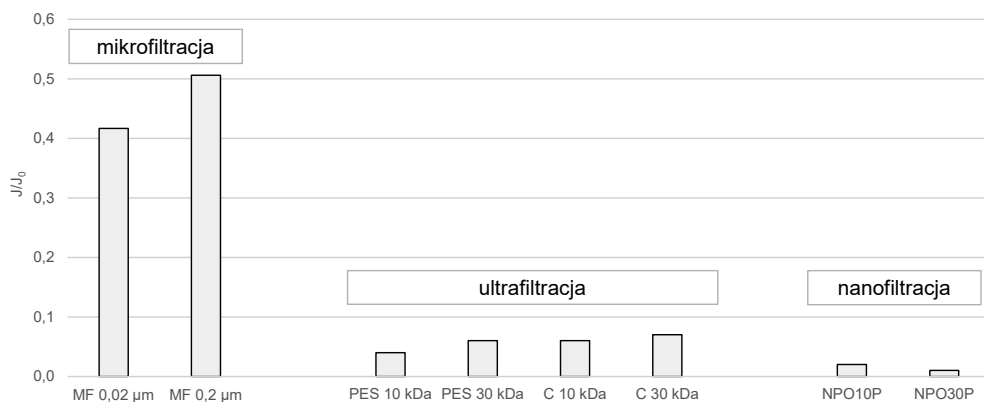


Rys. 8.23. Wpływ typu membrany na skuteczność separacji zanieczyszczeń organicznych z ciekłej frakcji komunalnego pofermentu ($\Delta p = 0,4$ MPa)



Rys. 8.24. Wpływ ciśnienia transmembranowego na współczynnik retencji RWO (a) i ChZT (b) badanych membran polimerowych

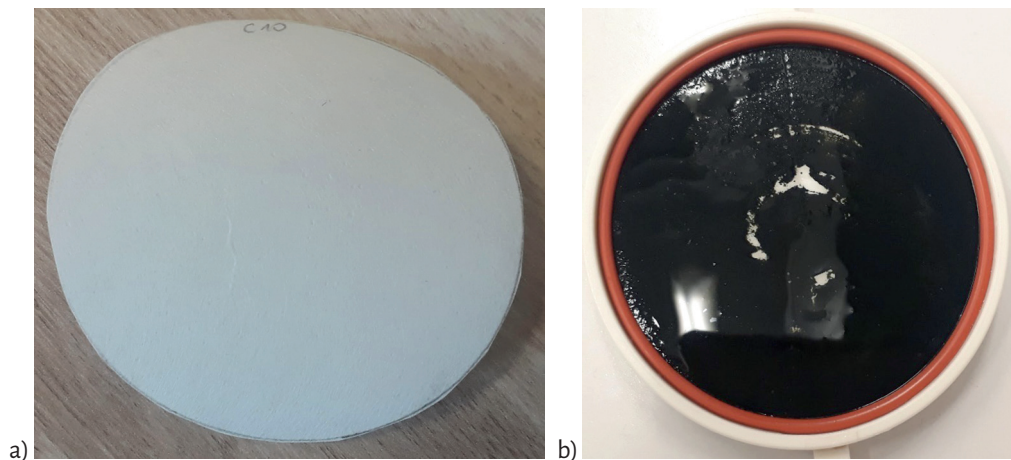
separacyjne testowanych membran. Zarówno polieterosulfon, jak i regenerowana celuloza powodowały, że zawartość związków organicznych w permeacie utrzymywała się na porównywalnym poziomie. Przykładowo, przy stałym ciśnieniu transmembranowym 0,4 MPa wartości R_{WO} , R_{ChZT} oraz R_{BZT_5} , w zależności od *cut-off* użytej membrany, zmieniały się w przedziałach odpowiednio: 18,9–25,8% (obniżenie do 4 790–4 376 g C/m³), 14,3–28,1% (obniżenie do 10 511–10 168 g O₂/m³) i 7,9–11,2% (obniżenie do 7 492–6 845 g O₂/m³). Zastosowanie membran nanofiltracyjnych pozwoliło na uzyskanie wyższych wartości współczynników retencji w przypadku zarówno RWO, BZT₅, jak i ChZT. W przypadku nanofiltracji o skuteczności separacji makrocząsteczek organicznych decyduje nie tylko mechanizm sitowy, ale także mechanizm rozpuszczania i dyfuzji oraz oddziaływania elektrostatyczne między membraną a składnikami roztworu. Zwarta struktura użytych membran NF pozwalała na skuteczniejsze, w porównaniu do membran MF i UF, usunięcie zanieczyszczeń z badanego pofermentu. Oczyszczanie z wykorzystaniem membrany NPO10P pozwoliło uzyskać współczynniki retencji RWO, BZT₅ i ChZT na poziomie 56,2% (obniżenie do 2 666 g C/m³), 61,9% (obniżenie do 3 627 g O₂/m³) i 54,3% (obniżenie do 5 233 g O₂/m³), zaś w przypadku membrany NPO30P: 64,1% (obniżenie do 2 185 g C/m³), 67,6% (obniżenie do 3 084 g O₂/m³) i 58,9% (obniżenie do 4 706 g O₂/m³).



Rys. 8.25. Intensywność blokowania membran mikro-, ultra- i nanofiltracyjnych podczas oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu przy stałym ciśnieniu transmembranowym 0,4 MPa

Celowa okazała się również ocena wpływu wielkości siły napędowej procesu (w tym przypadku ciśnienia transmembranowego) na końcową jakość oczyszczanego ciekłego pofermentu. Uzyskane wartości współczynników retencji RWO, BZT₅ oraz ChZT (rys. 8.24) wszystkich testowanych membran świadczą o tym, że zmiana ciśnienia transmembranowego nie wpływała znacząco na efektywność oczyszczania analizowanego pofermentu. Różnice między uzyskanymi współczynnikami retencji zanieczyszczeń organicznych w zakresie ciśnień 0,1–0,4 MPa utrzymywały się na porównywalnym poziomie, tj. w zakresie 10–13% (niezależnie od rodzaju stosowanej membrany).

Zastosowanie ciśnieniowych procesów membranowych do oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu jest uzależnione także od podatności na blokowanie (rys. 8.25). *Fouling* membran jest bowiem jednym z głównych problemów występujących podczas eksploatacji systemu membranowego, a powodowany jest osadzaniem się zanieczyszczeń z oczyszczanego roztworu na powierzchni membrany oraz w jej strukturze. Powoduje to spadek strumienia permeatu (jeżeli procesy prowadzone są przy stałym ciśnieniu transmembranowym) lub wzrost ciśnienia (jeżeli procesy prowadzone są przy stałym strumieniu permeatu). Jak wynika z badań, szczególnie podatne na blokowanie były membrany nanofiltracyjne, co może być związane z obniżeniem intensywności oddziaływań elektrostatycznych między membraną a makrocząsteczkami organicznymi zawartymi w ciekłym pofermencie. Niskie wartości współczynnika względnej przepuszczalności membran UF należy przypisać wewnętrznemu blokowaniu porów przez zanieczyszczenia obecne w oczyszczanym roztworze. Porównując materiał, z którego wykonane były membrany, tj. polietersulfon i regenerowaną celulozę, można zauważyć, że spośród membran o takiej samej wartości *cut-off* minimalnie mniejszą podatnością na blokowanie charakteryzują się membrany wykonane z regenerowanej celulozy, co może wynikać



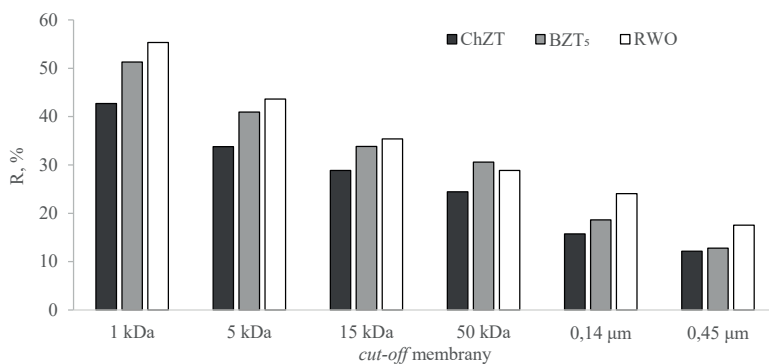
Rys. 8.26. Fotografie nowej membrany z regenerowanej celulozy 10 kDa (a) i tej samej membrany z utworzonym plackiem filtracyjnym (b) podczas oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu

z silnych właściwości hydrofilowych tego polimeru. Zastosowanie membran hydrofilowych pozwala więc na ograniczenie akumulacji materiału na granicy roztwór-membrana i wydłuża cykl pracy membrany. Uzyskane wyniki badań są zgodne ze zmierzonymi kątami zwilżania membran (tabela 8.2), świadczącymi o hydrofilowości lub hydrofobowości membran. Membrany o tej samej wartości *cut-off*, lecz wykonane z różnych materiałów, różnią się ponadto średnimi rozmiarami porów, co także ma wpływ na intensywność *foulingu* membran. Niezależnie od typu badanej membrany powstające aglomeraty związków organicznych tworzyły placki filtracyjny na jej powierzchni (rys. 8.26).

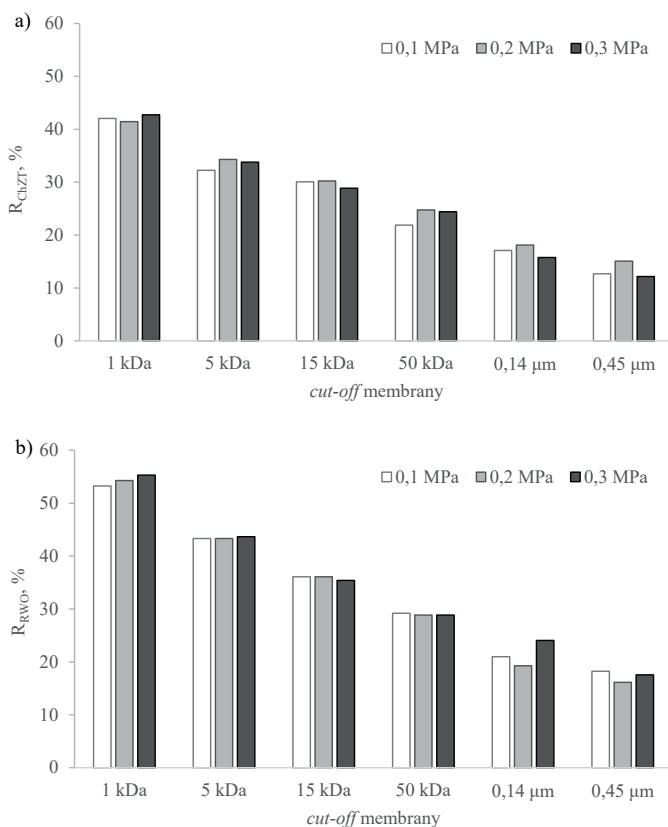
8.2.3. Oczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu z użyciem płaskich membran ceramicznych

8.2.3.1. Skuteczność oczyszczania ciekłego pofermentu z użyciem membran ceramicznych

Podstawą oceny skuteczności oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu w procesach MF i UF z wykorzystaniem płaskich membran ceramicznych była analiza wpływu granicznej rozdzielczości membran oraz parametrów prowadzenia procesu (ciśnienia transmembranowego, czasu trwania procesu) na zmianę wartości ChZT, BZT₅ oraz stężenia RWO. Wszystkie próby ciekłej frakcji pofermentu poddawane w kolejnym etapie filtracji z wykorzystaniem membran ceramicznych, podobnie jak w przypadku filtracji przy użyciu membran polimerowych, były podczyszczane w trakcie 72-godzinnej sedymentacji.



Rys. 8.27. Wpływ rodzaju membrany na skuteczność zmniejszenia ChZT, BZT₅ i usunięcia RWO z ciekłej frakcji pofermentu w procesie sedymentacji-filtracji membranowej z wykorzystaniem membran ceramicznych ($\Delta p = 0,3$ MPa)



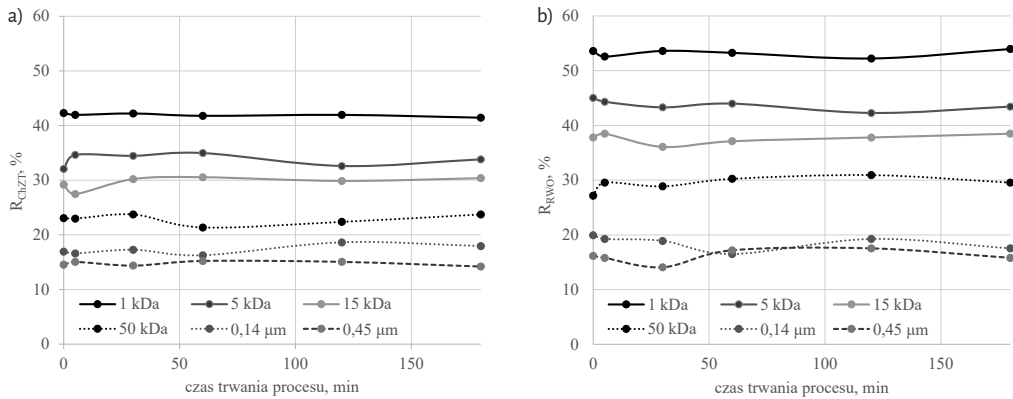
Rys. 8.28. Wpływ ciśnienia transmembranowego na skuteczność zmniejszenia ChZT (a) i usunięcia RWO (b) z ciekłej frakcji pofermentu w procesie sedymentacji-filtracji membranowej z wykorzystaniem membran ceramicznych

Przedstawione na rys. 8.27 efekty oczyszczania pofermentu w procesie sedymentacji–filtracji membranowej przy użyciu płaskich membran ceramicznych świadczą o tym, że testowane membrany mogą znaleźć zastosowanie w oczyszczaniu pofermentu, chociaż wraz ze wzrostem wartości *cut-off* można było zaobserwować pogorszenie jego jakości. Ponieważ we wszystkich testowanych membranach o separacji zanieczyszczeń decydował przede wszystkim mechanizm sitowy, więc istotny wpływ na skuteczność separacji miała proporcja między wielkością zanieczyszczeń a średnicą porów membrany, wynosząca np. ok. 35,5 nm w przypadku membrany 1 kDa, ok. 37,7 nm w przypadku membrany 5 kDa i ok. 67,1 nm w przypadku membrany 50 kDa (tabela 8.3). Największą zawartość związków organicznych w permeacie uzyskano po użyciu membran mikrofiltracyjnych (o średnicy porów 0,12 i 0,29 μm). Zauważono, iż wraz ze zwiększaniem zawartości membran skuteczność oczyszczania pofermentu była coraz lepsza. Im mniejsza była wartość *cut-off* membrany, tym mniejsze cząstki przechodziły do oczyszczanego roztworu. Najlepszą separację uzyskano w wyniku użycia membrany o *cut-off* 1 kDa. Przykładowo, przy ciśnieniu transmembranowym równym 0,3 MPa wartości R_{ChZT} , R_{BZTS} , oraz R_{RWO} wynosiły odpowiednio: 43% (obniżenie z 6 190 do 3 365 $\text{g O}_2/\text{m}^3$), 51% (obniżenie z 2 170 do 930 $\text{g O}_2/\text{m}^3$) oraz 55% (obniżenie z 3 050 do 1 300 $\text{g C}/\text{m}^3$).

Zauważono również (rys. 8.28), że wielkość siły napędowej wymuszającej transport przez membranę nie miała istotnego wpływu na jakość permeatu. W analizowanym zakresie ciśnień (0,1–0,3 MPa) zawartość związków organicznych utrzymywała się na porównywalnym poziomie. Na przykład, w przypadku ciśnienia 0,1 MPa i membrany 15 kDa wartości współczynników retencji ChZT i RWO wynosiły odpowiednio: 30 i 36%. Wzrost ciśnienia transmembranowego do 0,3 MPa skutkował uzyskaniem odpowiednio: 29 i 35%.

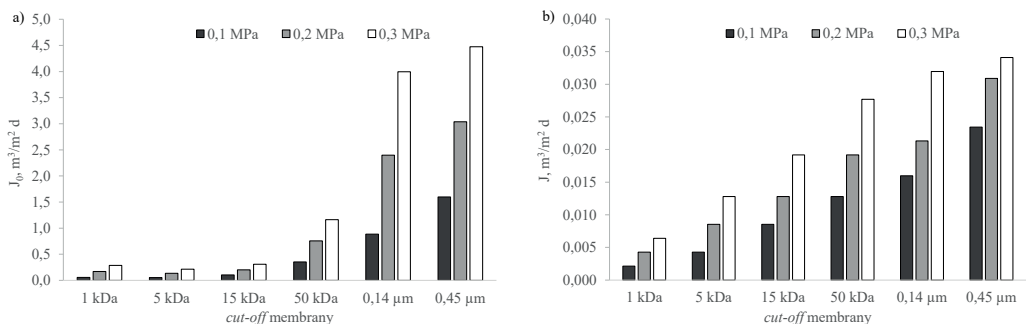
Dokonano również sprawdzenia, czy czas prowadzenia procesu filtracji membranowej wpływa na skuteczność eliminacji zanieczyszczeń organicznych z oczyszczanego roztworu. Wyniki zmian wartości współczynnika retencji ChZT i RWO uzyskane po zastosowaniu każdej z badanych membran przedstawiono na rys. 8.29. Pokazały one, iż skuteczność separacji zanieczyszczeń na membranie jest w zasadzie niezmienna w czasie. Prowadzenie filtracji przez dłuższy czas nie wpływało bowiem na właściwości separacyjne membrany. Współczynniki retencji nie ulegały zmianie, np. membrana o *cut-off* 1 kDa pozwalała na osiągnięcie współczynnika retencji ChZT ok. 42% i RWO ok. 53%. Stała wartość współczynnika retencji zanieczyszczeń w trakcie prowadzenia filtracji na membranie wskazuje również na to, że o ich eliminacji decydował mechanizm sitowy, a nie np. sorpcja na membranie, której wpływ w przypadku niektórych membran obserwowano w początkowym czasie prowadzenia procesu filtracji membranowej.

Decydując o przydatności poszczególnych membran do oczyszczania badanego roztworu, uwagę należy zwrócić nie tylko na ich właściwości separacyjne, ale też i transportowe. Testo-

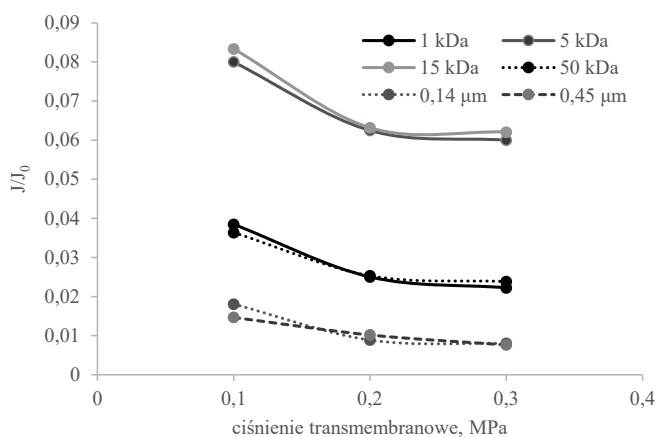


Rys. 8.29. Wpływ czasu filtracji przez membrany ceramiczne na skuteczność zmniejszenia ChZT (a) i usunięcia RWO (b) podczas oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu ($\Delta p = 0,2$ MPa)

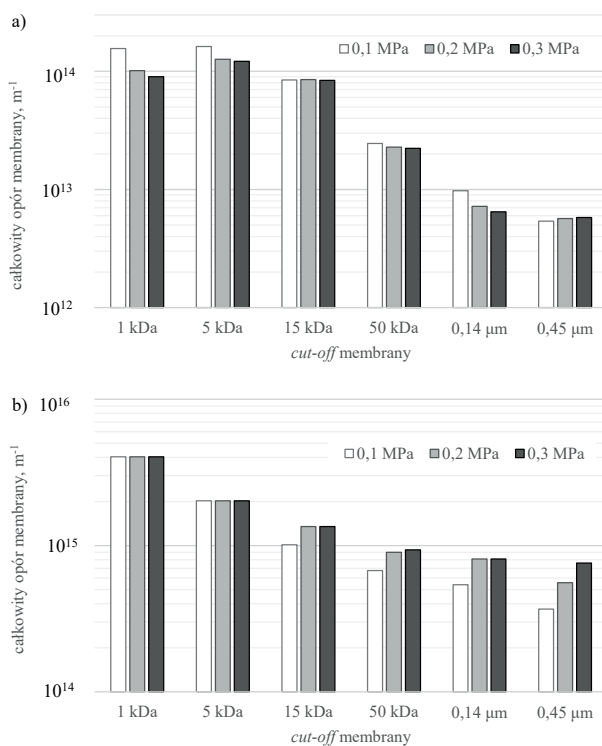
wane membrany różniły się nie tylko bezwzględną wydajnością hydrauliczną (rys. 8.30), co wynikało przede wszystkim z różnic w średnicach porów, ale też podatnością na blokowanie. Na rysunku 8.31 przedstawiono wpływ wartości ciśnienia transmembranowego na wartości względnej przepuszczalności testowanych membran celem zbadania intensywności blokowania. Analiza uzyskanych wyników pokazuje, że w przypadku wszystkich typów membran wzrost wartości ciśnienia transmembranowego skutkował zmniejszeniem wartości J/J_0 . Efekt ten był najbardziej widoczny, gdy *cut-off* membrany wynosiło 5 i 15 kDa. Zauważono również, że wzrost wartości *cut-off* membran, a tym samym wzrost promienia ich porów powodował spadek względnej przepuszczalności (z wyjątkiem membrany 1 kDa). Było to najbardziej widoczne w przypadku membran mikrofiltracyjnych o średnicy porów 0,14 i 0,45 μ m i niezależnie od zastosowanego ciśnienia J/J_0 wynosiło ok. 0,01. Membrany te były najbardziej nieodporne



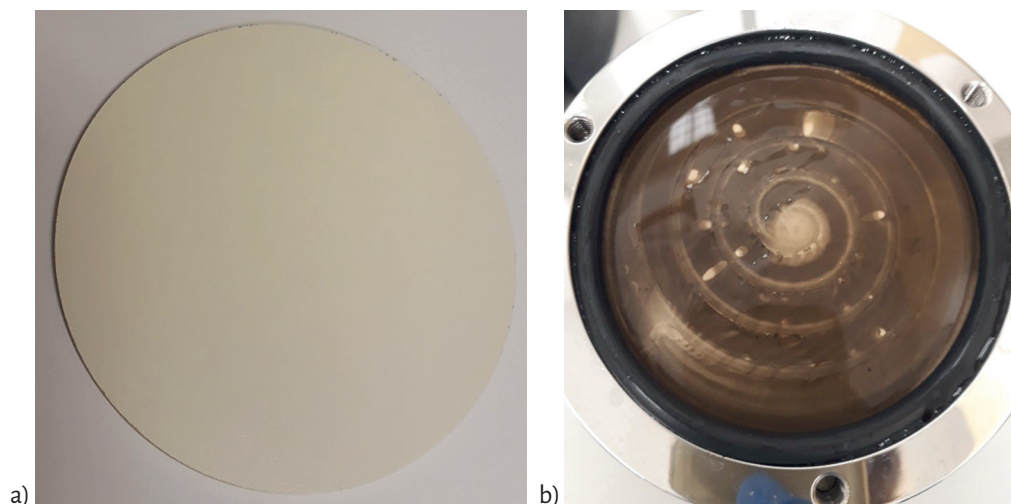
Rys. 8.30. Wpływ ciśnienia transmembranowego na wielkość strumienia permeatu płaskich membran ceramicznych w przypadku wody redestylowanej (a) i frakcji płynnej pofermentu (b)



Rys. 8.31. Zależność względnej przepuszczalności płaskich membran ceramicznych od wartości ciśnienia transmembranowego, uzyskana podczas oczyszczania cieplej frakcji pofermentu



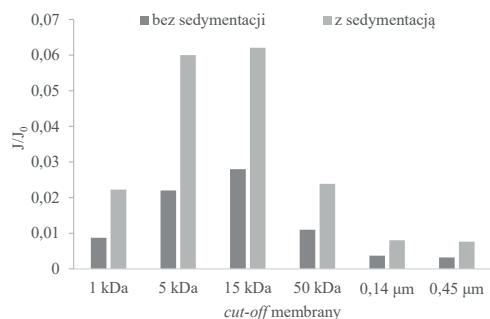
Rys. 8.32. Wartości całkowitego oporu przepływu podczas filtracji przy użyciu membran ceramicznych wody redestylowanej (a) i frakcji płynnej pofermentu (b) przy różnym ciśnieniu transmembranowym



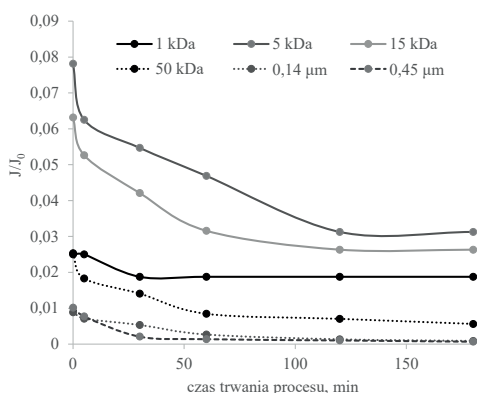
Rys. 8.33. Nowa membrana ceramiczna (a) i powstały na jej powierzchni, podczas oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu, plasek filtracyjny (b)

na blokowanie spośród wszystkich badanych membran, co potwierdza doniesienie w literaturze przedmiotu o zdecydowanie większej podatności na *fouling* membran o większej średnicy porów (w tym wypadku mikrofiltracyjnych) niż bardziej zwartych membran, np. ultrafiltracyjnych [259]. W tych pierwszych dominuje *fouling* wynikający z blokowania porów membrany przez wnikaące w nie cząsteczki z nadawy. Potwierdzają to również wyniki badań własnych średnich rozmiarów porów membran (tabela 8.3).

Jak pokazano na rys. 8.30, wartości strumienia podczas filtracji ciekłej frakcji pofermentu były znacznie mniejsze, niż wartości strumienia podczas filtracji wody redestylowanej, a wynikało to ze wzrostu wartości oporów przepływu na skutek blokowania membran (rys. 8.32). Przykładowo, gdy filtracji poddawano wodę redestylowaną, wartości oporu membrany o *cut-off* 50 kDa przy dwóch skrajnych ciśnień transmembranowych 0,1 i 0,3 MPa wynosiły odpowiednio $2,45 \cdot 10^{13}$ i $2,23 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$, natomiast w przypadku ultrafiltracji ciekłej frakcji pofermentu całkowity opór przepływu ($R_{\text{mem}} + R_f + R_{\text{pol}}$) miał wartości odpowiednio $6,74 \cdot 10^{14}$ i $9,34 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-1}$. Porównując uzyskane wyniki dla ciśnień transmembranowych 0,1–0,3 MPa, zaobserwowano, iż wraz ze wzrostem ciśnienia całkowite opory membran bardziej zwartych (1 i 5 kDa) nie ulegały istotnym zmianom. Większe średnice porów membran powodowały niewielki wzrost oporów wraz ze wzrostem ciśnienia transmembranowego, co mogło być wynikiem zagęszczania struktury placka filtracyjnego tworzącego się na powierzchni membran na skutek działania większej siły napędowej. Mogło to także intensyfikować wnikanie cząstek w strukturę membrany, szczególnie mikrofiltracyjnej, czego efektem był wzrost oporów przepływu. Fotografię utworzonego placka filtracyjnego na płaskiej membranie ceramicznej pokazano na rys. 8.33.



Rys. 8.34. Wpływ sposobu realizacji procesu filtracji przez membrany ceramiczne na względną przepuszczalność membrany ($\Delta p = 0,3 \text{ MPa}$)



Rys. 8.35. Wpływ czasu trwania filtracji membranowej przy użyciu membran ceramicznych na względną przepuszczalność membran ($\Delta p = 0,2 \text{ MPa}$)

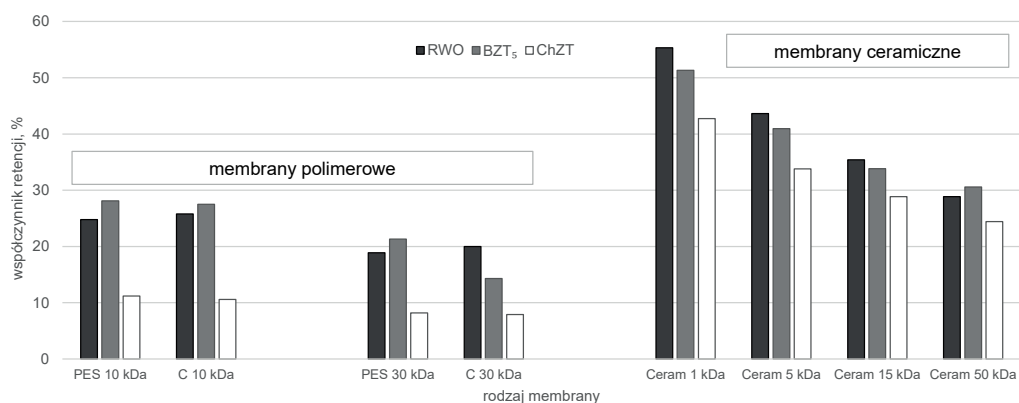
Wstępna sedymentacja roztworu przed separacją membranową pozwoliła na usunięcie pewnej ograniczonej ilości zanieczyszczeń (rys. 8.33), przyczyniając się do poprawy końcowej jakości pofermentu, ale również powodując zmniejszenie intensywności blokowania membran (rys. 8.34).

Porównanie wartości wskaźników J/J_0 uzyskanych podczas oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu w procesie samodzielnej filtracji membranowej z wartościami J/J_0 wyznaczonymi dla układu sedymentacja-filtracja membranowa pozwala zauważyć duży wzrost wskaźnika J/J_0 . Efekt ten zaobserwowano w przypadku każdej z testowanych membran, a był on szczególnie znaczący, gdy membrana była bardziej zwarta (5 i 15 kDa). Zastosowanie sedymentacji pozwala usunąć z roztworu związki, które przy braku wstępnego oczyszczania osadzają się na powierzchni membrany i w ich porach, co pogarsza wydajność hydrauliczną, gdy proces prowadzony jest ze stałą wartością ciśnienia transmembranowego. Przykładowo, przy *cut-off* membrany na poziomie 15 kDa ($\Delta p = 0,3 \text{ MPa}$), wartość J/J_0 samodzielnej ultrafiltracji wynosiła 0,028, podczas gdy zastosowanie sedymentacji przed procesem ultrafiltracji spowodowało wzrost wskaźnika do 0,062.

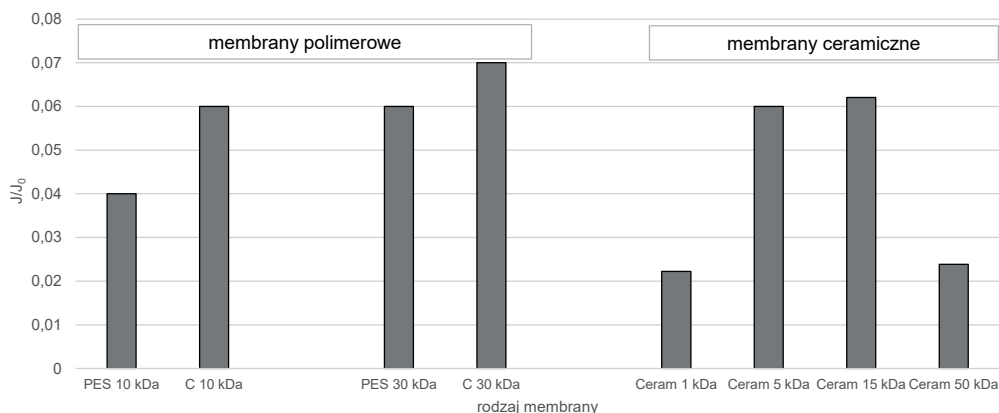
Oceniając wpływ czasu pracy membrany na zmianę wartości względnej przepuszczalności membran (rys. 8.35) stwierdzono, że na skutek postępującego blokowania ich wartość J/J_0 w początkowym czasie prowadzenia procesu sukcesywnie maleje, aby następnie stabilizować się na określonym poziomie. Efekt ten jest widoczny szczególnie w przypadku membran ultrafiltracyjnych o *cut-off* 5 i 15 kDa.

8.2.4. Porównanie właściwości separacyjnych i transportowych membran organicznych i nieorganicznych w procesie filtracji membranowej

Przed przystąpieniem do prowadzenia badań w zakresie zintegrowanych procesów membranowych porównano właściwości separacyjne i transportowe testowanych membran, wykonanych z materiałów organicznych i nieorganicznych, w procesie samodzielnej filtracji membranowej. Porównania tego dokonano przy stałej wartości ciśnienia transmembranowego, tj. 0,3 MPa. Katalogowy parametr, jakim jest *cut-off*, często decyduje o wyborze membrany, dlatego odnośnienie się do niego przy porównywaniu obu typów membran uznano za właściwe. Analiza uzyskanych wyników badań sugeruje (rys. 8.36), że skuteczność usuwania makrocząsteczek organicznych była zdecydowanie większa w przypadku membran ceramicznych niż polimerowych o porównywalnej wartości *cut-off*. Na przykład, membrana ceramiczna o *cut-off* 15 kDa pozwalała na osiągnięcie współczynnika retencji RWO, BZT₅ i ChZT na poziomie odpowiednio 35, 34 i 29% (usunięcie z 2 910 do 1 880 g C/m³ oraz obniżenie odpowiednio z 1 910 do 1 264 g O₂/m³ i z 5 875 do 4 180 g O₂/m³), membrana PES 10 na poziomie odpowiednio 25, 28 i 11% (obniżenie do 2 190 g C/m³ oraz obniżenie odpowiednio do 1 370 g O₂/m³ i 5 220 g O₂/m³), zaś membrana C10 na poziomie odpowiednio 26, 28 i 11% (obniżenie do 2 160 g C/m³ oraz obniżenie odpowiednio do 1 385 g O₂/m³ i do 5 250 g O₂/m³). Spośród wszystkich badanych membran w procesie separacji membranowej najlepsze rezultaty osiągnięto przy użyciu membrany ceramicznej o *cut-off* 1 kDa, w przypadku której skuteczność separacji wynosiła: RWO na poziomie 55%, BZT₅ na poziomie 51% oraz ChZT na poziomie 43% (odpowiednio zmniejsze-



Rys. 8.36. Skuteczność usunięcia RWO oraz zmniejszenia BZT₅ i ChZT podczas ultrafiltracji ciekłej frakcji komunalnego pofermentu przy użyciu membran polimerowych i ceramicznych (po 72 h sedimentacji, $\Delta p = 0,3$ MPa)



Rys. 8.37. Względna przepuszczalność podczas ultrafiltracji ciekłej frakcji komunalnego pofermentu z zastosowaniem membran polimerowych i ceramicznych ($\Delta p = 0,3$ MPa)

nie do $1\,300\text{ g C/m}^3$, 930 i $3\,365\text{ g O}_2/\text{m}^3$). O separacji zanieczyszczeń wszystkich analizowanych membran decydował przede wszystkim mechanizm sitowy. Jak wspomniano w punkcie 8.2.3.1, istotny wpływ na skuteczność separacji miała proporcja między wielkością zanieczyszczeń a średnicą porów membrany.

Dokonano również porównania intensywności blokowania testowanych membran. Przedstawione na rys. 8.37 wartości względnej przepuszczalności membran (J/J_0) wskazują jednoznacznie, że membrany ceramiczne były bardziej podatne na blokowanie niż membrany polimerowe (szczególnie te o granicznej rozdzielczości 1 i 50 kDa). Prawdopodobnie wynikało to z ich silniejszej hydrofobowości, co powodowało większy spadek przepuszczalności. Wartości J/J_0 membran ceramicznych o *cut-off* 5 kDa i 15 kDa są zbliżone do tych uzyskanych w przypadku membran z regenerowanej celulozy o *cut-off* 10 kDa i z polieterosulfonu o *cut-off* 30 kDa (ok. 0,06). Najmniej blokującą membraną okazała się membrana organiczna z regenerowanej celulozy o *cut-off* 30 kDa ($J/J_0 \cong 0,07$). Można to wytłumaczyć silną hydrofilowością tej membrany, co mogło ograniczyć wpływ właściwości fizyczno-chemicznych filtrowanego pofermentu na *fouling* membrany.

8.3. Oczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu w zintegrowanych procesach membranowych

W związku z dość niską skutecznością oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu pochodzącego z biogazowni odpadów komunalnych w samodzielnych konwencjonalnych fizyczno-chemicznych procesach oczyszczania lub ciśnieniowych procesach membranowych w kolejnym etapie oceniono:

- przydatność procesów zintegrowanych, łączących ciśnieniowe procesy membranowe (mikrofiltrację/ultrafiltrację/nanofiltrację), koagulację/ chemiczne strącanie z filtracją przy użyciu membran polimerowych lub ceramicznych roztworu wcześniej podczyszczonego w procesie filtracji i sedymentacji;

- proces łączący wytrącanie struwitu z filtracją z wykorzystaniem membran ceramicznych lub z procesem wymuszonej osmozy.

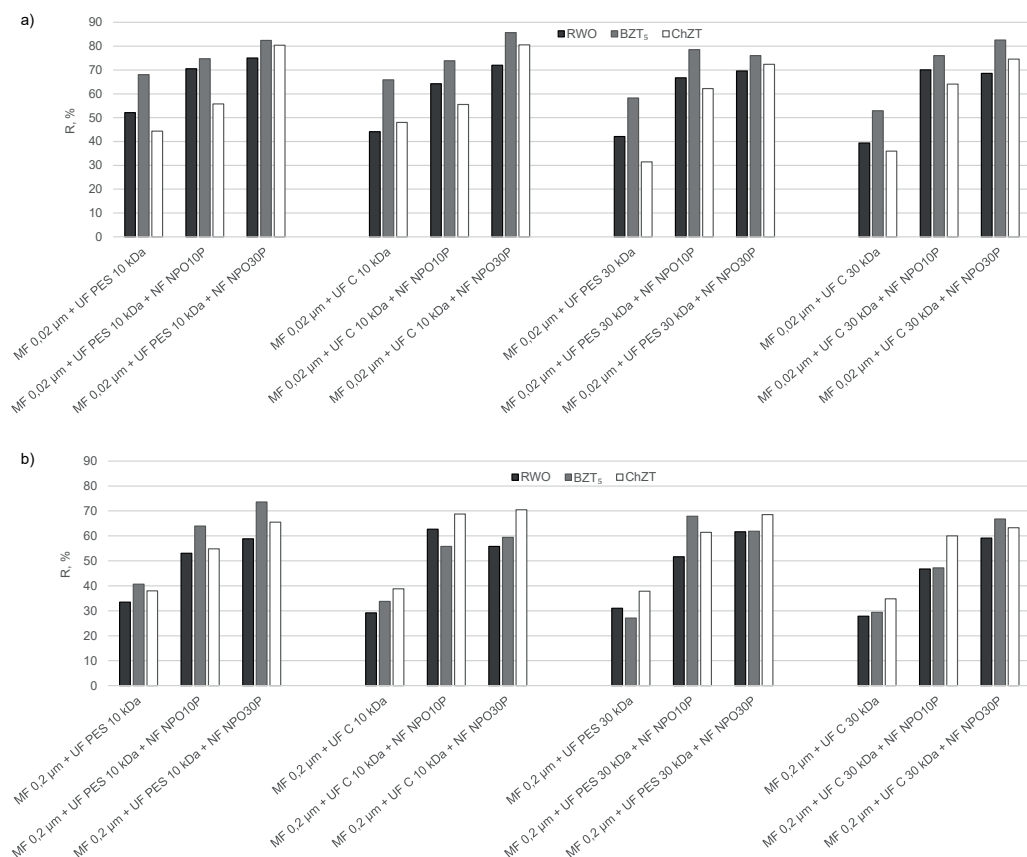
Zastosowanie wymienionych procesów miało spowodować zarówno poprawę końcowej jakości oczyszczanego pofermentu, jak i ograniczyć intensywność blokowania membran.

8.3.1. Sekwencyjne oczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu z wykorzystaniem płaskich membran polimerowych

Celem poprawy skuteczności separacji samodzielnie użytych membran oraz ograniczenia zjawiska ich blokowania zdecydowano się połączyć sekwencyjnie trzy procesy membranowe: mikro-, ultra- i nanofiltrację (zgodnie ze schematem pokazanym w punkcie 7.3.5, na rys. 7.12). Analizując skuteczność sekwencyjnego oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu, można stwierdzić, że o końcowej jakości badanego pofermentu decydowało połączenie właściwości separacyjnych poszczególnych membran, ponieważ pozwoliło to na wzrost skuteczności oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu w porównaniu do efektów uzyskiwanych wtedy, gdy procesy były realizowane samodzielnie (rys. 8.38). Efekt ten zaobserwowano dla wszystkich analizowanych przypadków, niezależnie od granicznej rozdzielczości membrany, jej materiału czy użytego ciśnienia transmembranowego. Skierowanie uzyskanego w procesie mikrofiltracji permeatu do dalszego oczyszczania w procesie ultrafiltracji pokazało, iż połączenie mechanizmów sitowych obu procesów membranowych zwiększa skuteczność usuwania związków organicznych z analizowanego pofermentu. Stwierdzono również, że o końcowej jakości oczyszczanego roztworu decyduje wartość granicznej rozdzielczości użytej membrany. Można zaobserwować, iż wraz ze wzrostem średnicy porów membrany następowało pogorszenie skuteczności oczyszczania pofermentu. Wynika to z faktu, iż przy większej wartości *cut-off* membrany do oczyszczanego roztworu przedostawały się większe cząstki zanieczyszczeń organicznych. Także w połączeniu MF–UF materiał membrany ultrafiltracyjnej pozostawał bez istotnego wpływu na jakość permeatu. Przykładowo, zastosowanie MF 0,02 μm oraz UF przy użyciu membrany wykonanej z polietereosulfonu o *cut-off* 10 kDa przy ciśnieniu transmembranowym równym 0,4 MPa pozwoliło uzyskać wartości R_{RWO} , R_{BZT_5} oraz R_{ChZT} odpowiednio na poziomie 52,1, 68,0 i 44,4% (zmniejszenie z 6 086 do 2 916 g C/m³, z 9 520 do 3 044 i z 11 450 do 6 369 g O₂/m³). Użycie membrany UF o *cut-off* 30 kDa spowodowało natomiast obniżenie współczynników retencji do poziomu 42,1, 58,2 i 31,4% (obniżenie do 3 524 g C/m³, 3 976 i 7 850 g O₂/m³). Z kolei zmiana membrany MF na

etapie wstępnego oczyszczania na 0,2 μm w połączeniu z UF 10 kDa skutkowało uzyskaniem współczynników retencji na poziomie 33,4, 40,7 i 38,0% (zmniejszenie do 2 916 g C/m³, 3 044 i 6 369 g O₂/m³), a zmiana również w tym przypadku membrany UF na 30 kDa dalszym obniżeniem do poziomu 31,0, 27,1 i 37,8% (zmniejszenie do 4 199 g C/m³, 6 942 i 7 118 g O₂/m³).

Połączenie trzech analizowanych ciśnieniowych procesów membranowych pozwoliło na znaczną poprawę skuteczności oczyszczania pofermentu. Efekt ten zaobserwowano w przebiegu wszystkich testowanych wariantów zastosowania różnych typów membran (mikro-, ultra- i nanofiltracyjnych). O końcowej jakości permeatu decydowała kombinacja właściwości kolejno zastosowanych membran. Wartości współczynników retencji RWO, BZT₅ oraz ChZT uzyskane w przypadku obu badanych membran nanofiltracyjnych dowodzą, jak duży wpływ na skład oczyszczanego pofermentu miał rodzaj użytej membrany NF. Łatwo można było

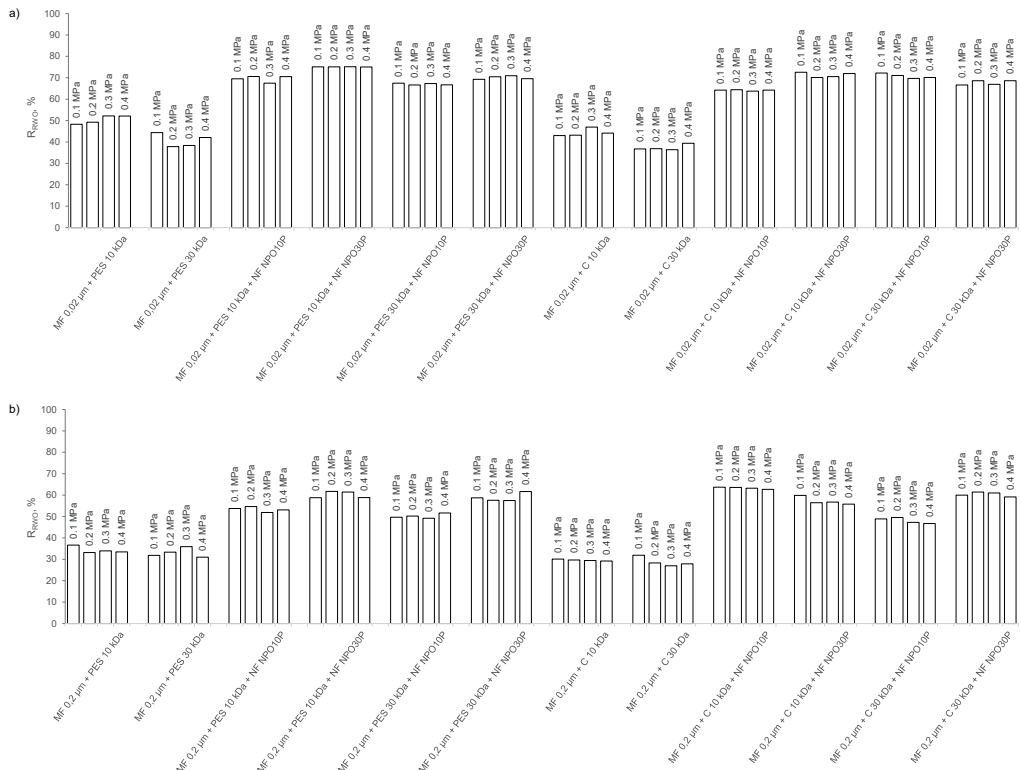


Rys. 8.38. Skuteczność obniżania RWO, BZT₅ i ChZT w różnych konfiguracjach procesów membranowych w przypadku zastosowania membrany MF 0,02 μm (a) i 0,2 μm (b) ($\Delta p = 0,4$ MPa)

dostrzec, że użycie mniej zwartej membrany (NPO10P) skutkowało pogorszeniem jakości końcowego permeatu. Na przykład, membrana NPO30P pozwalała na osiągnięcie R_{RWO} , R_{BZT_5} oraz R_{ChZT} na poziomie 75,0, 82,4 i 80,4% (zmniejszenie do 1 520 g C/m³, 1 671 i 2 248 g O₂/m³), podczas gdy membrana NPO10P pozwoliła na obniżenie RWO, BZT₅ oraz ChZT odpowiednio o 70,5, 74,7 i 55,8% (zmniejszenie do 1 793 g C/m³, 2 409 i 5 064 g O₂/m³) (w przypadku poprzedzenia membran nanofiltrycyjnych sekwencją MF 0,02 µm–UF PES 10 kDa). Lepsze właściwości separacyjne membrany NPO30P mogą wynikać z jej gęstszej struktury [260].

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że najlepsze rezultaty, tj. najlepszą jakość permeatu pod względem zawartości substancji organicznych, uzyskano, prowadząc oczyszczanie sekwencyjne w wariantie mikrofiltracja (membrana 0,02 µm) → ultrafiltracja (membrana PES 10 kDa) → nanofiltryzacja (membrana NPO30P).

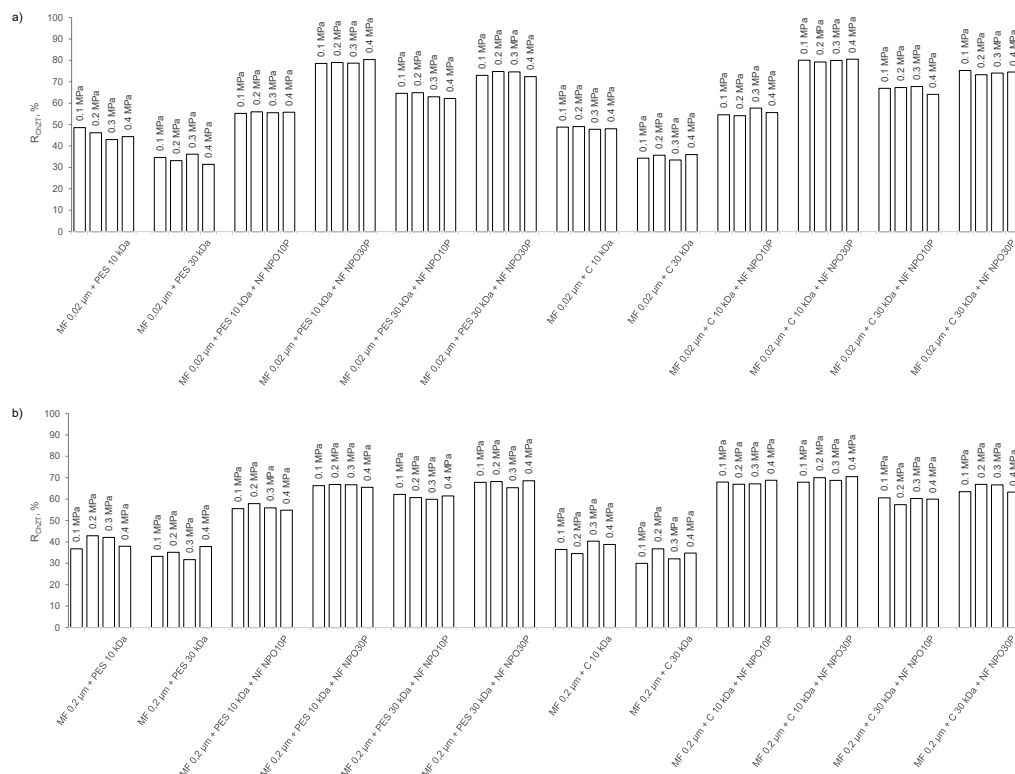
Podobnie jak miało to miejsce wtedy, gdy zastosowano samodzielne procesy membranowe, również w przypadku sekwencyjnego połączenia następujących po sobie procesów



Rys. 8.39. Wpływ ciśnienia transmembranowego na skuteczność usuwania RWO w różnych konfiguracjach procesów membranowych w przypadku zastosowania membran MF 0,02 µm (a) i 0,2 µm (b)

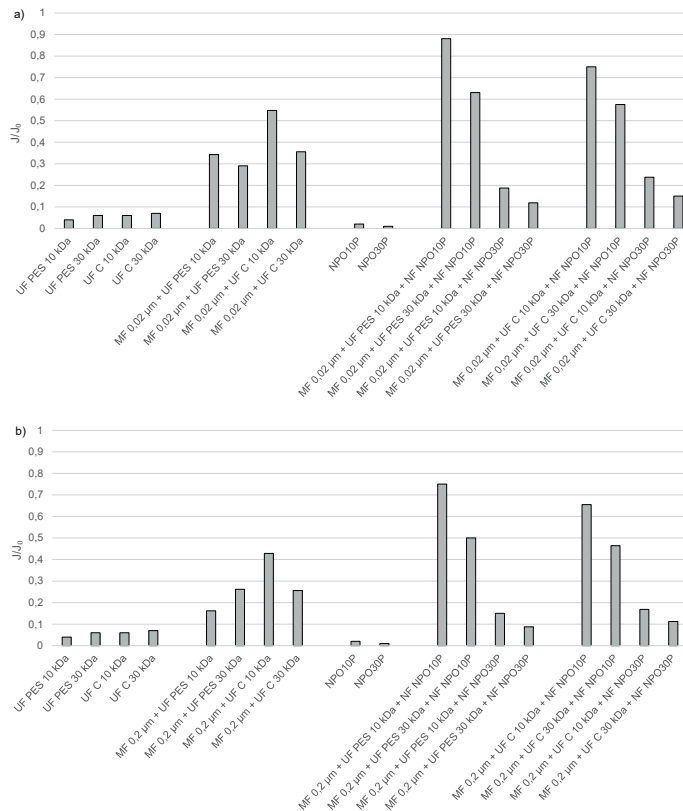
membranowych zbadano wpływ zmiany ciśnienia transmembranowego na końcową jakość permeatu. Stwierdzono (rys. 8.39–8.40), że zmiany wielkości siły napędowej wymuszającej transport przez sekwencyjnie połączone membrany polimerowe nie ma istotnego wpływu na efektywność usuwania związków organicznych z analizowanej cieczy. W analizowanym zakresie ciśnień transmembranowych, tj. 0,1–0,4 MPa, współczynniki retencji RWO i ChZT utrzymywały się w zasadzie na tym samym poziomie.

Celem łączenia procesów membranowych jest, oprócz zwiększenia skuteczności separacji, zmniejszenie intensywności zjawiska *foulingu* membranowego, np. metodą oczyszczania roztworów w zintegrowanych systemach przy użyciu sekwencyjnych procesów membranowych. Zastosowanie sekwencji analizowanych technik membranowych (rys. 8.41) pozwoliło częściowo ograniczyć *fouling* membran. Porównanie wartości J/J_0 uzyskanych w samodzielnym procesie UF i NF z wartościami wyznaczonymi dla układu MF–UF oraz MF–UF–NF wskazuje, że zastosowanie prefiltracji pozwala na poprawę właściwości transportowych ostatniej



Rys. 8.40. Wpływ ciśnienia transmembranowego na skuteczność obniżania ChZT w różnych konfiguracjach procesów membranowych, w przypadku zastosowania membran MF 0,02 μ m (a) i 0,2 μ m (b)

membrany w łańcuchu procesowym. Stwierdzono, że zastosowanie MF 0,2 μm i UF PES 10 przed którąkolwiek z badanych membran NF zmniejsza intensywność *foulingu* membran nanofiltracyjnych. MF zastosowana przed UF usuwa część związków blokujących kolejną membranę, a zastosowanie bardziej zwartej membrany UF (10 kDa) wykonanej z PES lub C między MF a NF usuwa pozostałe związki osadzające się na powierzchniach membran NF. Zastosowanie membrany UF o *cut-off* 30 kDa, która charakteryzuje się większym rozmiarem porów, a tym samym mniejszą skutecznością separacji zanieczyszczeń, nie poprawia tak znacząco właściwości transportowych membran NF, gdyż frakcje pozostające w permeacie mogą wnikać w pory membran NF lub osadzać się na ich powierzchni, przyczyniając się do ich blokowania. Jednocześnie zaobserwowano, że rodzaj membrany wykorzystanej w NF ma również znaczenie w kontekście podatności membrany na blokowanie. Membrana NPO10P po MF 0,2 μm i UF PES 10 spowodowała poprawę jej właściwości transportowych. Taką samą tendencję zaobserwowano po użyciu membrany MF 0,02 μm . Wartości względnej przepuszczalności



Rys. 8.41. Względna przepuszczalność membran MF 0,02 μm (a) i 0,2 μm (b) przy ciśnieniu transmembranowym 0,4 MPa, w różnych konfiguracjach procesu

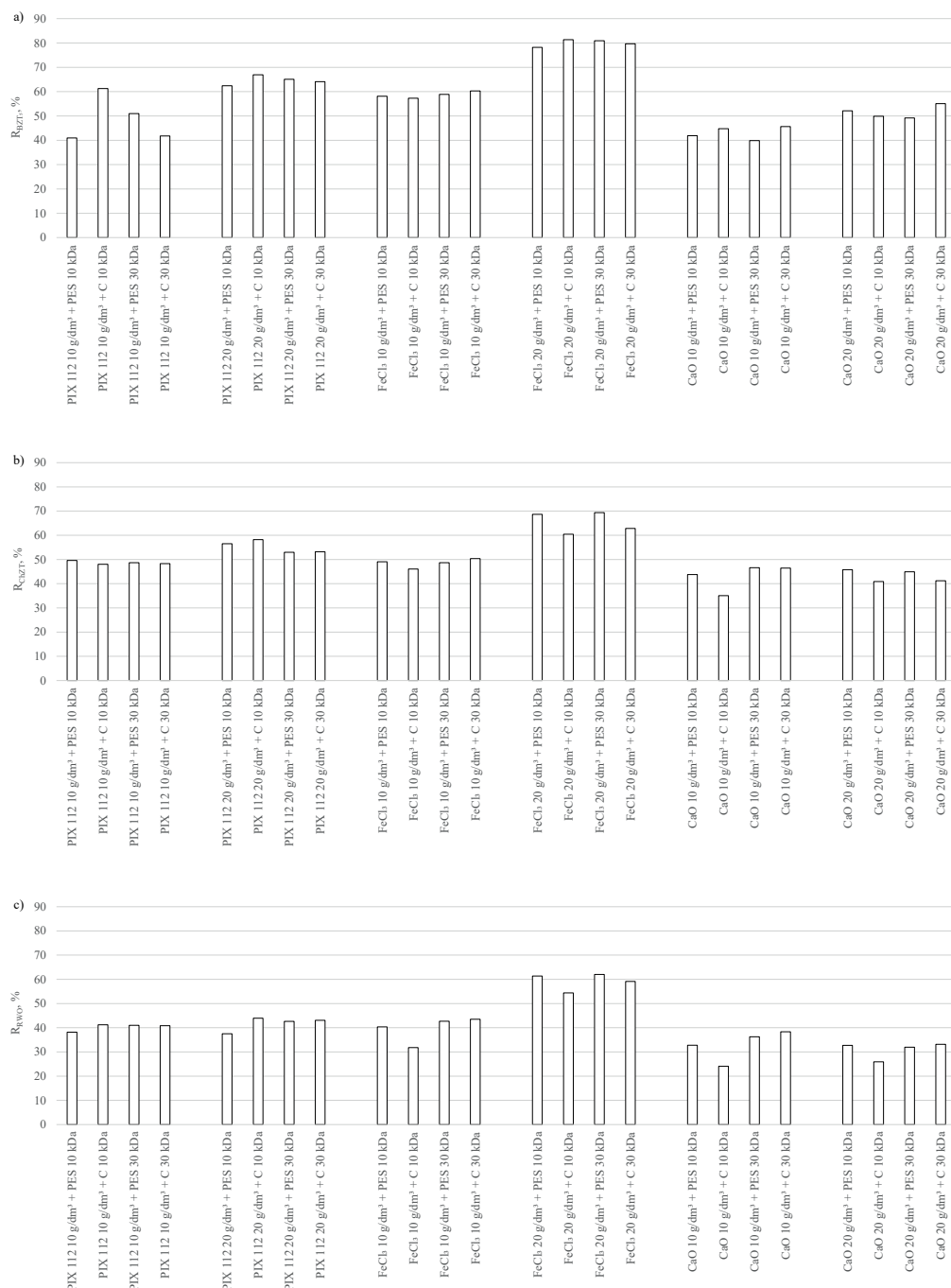
membran (J/J_0) były, gdy membrana NPO30P była końcowym elementem sekwencji, większe niż przy zastosowaniu membrany NPO10P, co może wynikać m.in. z bardziej zwartej struktury drugiej membrany. W tym przypadku jej *fouling* jest spowodowany głównie zjawiskiem blokowania zewnętrznego.

Analizując wartości bezwzględne strumieni permeatu membran nanofiltracyjnych, można zauważyć, że w przypadku wody redestylowanej strumień permeatu membrany NPO10P wynosi $1,327 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$, a w przypadku membrany NPO30P $0,253 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ (przy $\Delta p = 0,4 \text{ MPa}$). Dzięki zastosowaniu tych membran do doczyszczania roztworu po filtracji z sekwencją MF $0,2 \text{ }\mu\text{m} \rightarrow \text{UF PES } 10 \text{ kDa}$ strumienie permeatu tych membran obniżają się odpowiednio do $0,995 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ i $0,038 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$. Natomiast sekwencja MF $0,02 \text{ }\mu\text{m} \rightarrow \text{UF PES } 10 \text{ kDa}$ pozwala na uzyskanie odpowiednio $1,169 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ i $0,047 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$. Tendencja ta jest zgodna z doniesieniami w literaturze przedmiotu [261], a można ją wyjaśnić, analizując wartości *cut-off* i średnice porów badanych membran. Według Kov i in. [260] wartość *cut-off* membrany NPO10P jest większa i mieści się w przedziale 1010–1400 Da (przy średnicy porów 0,80–1,29 nm), natomiast w przypadku membrany NPO30P w przedziale 500–700 Da (przy średnicy porów 0,57–0,93 nm). Może to skutkować wyższym oporem hydraulicznym, a tym samym niższą przepuszczalnością membran NPO30P.

8.3.2. Skuteczność oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu w procesie zintegrowanym: sedimentacja/filtracja/koagulacja/sedimentacja/filtracja membranowa przy użyciu membran polimerowych

W celu odzyskania z cieczy pofermentacyjnej wody o jak najwyższej jakości w kolejnej serii badawczej dokonano oceny jakości oczyszczanego pofermentu w procesie zintegrowanym: sedimentacja/filtracja/koagulacja/sedimentacja/filtracja membranowa. W tej serii badawczej wykorzystano membrany polimerowe wykonane z polieterosulfonu oraz z regenerowanej celulozy o *cut-off* 10 i 30 kDa. Na podstawie badań nad wstępnym oczyszczaniem ciekłej frakcji komunalnego pofermentu w poszczególnych procesach jednostkowych (rozdz. 8.1) w analizowanym procesie zintegrowanym przyjęto: czas wstępnej sedimentacji równy 72 h, filtr workowy o wielkości porów $1 \text{ }\mu\text{m}$, 3 reagenty chemiczne: $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, PIX 112 oraz CaO w ilościach odpowiednio 10 g/dm^3 i 20 g/dm^3 . Po zakończeniu procesów prowadzono przez 30 min sedimentację i filtrację prób przy użyciu filtrów bibułowych średnich. Uzyskaną w ten sposób sklarowaną ciecz oczyszczano w procesie UF.

Na rysunku 8.42 przedstawiono skuteczność separacji zanieczyszczeń w różnych wariantach procesu zintegrowanego z użyciem membran polimerowych, realizowanego przy stałym ciśnieniu transmembranowym $\Delta p = 0,2 \text{ MPa}$. Wcześniej wykazano bowiem, że zmiana wielkości



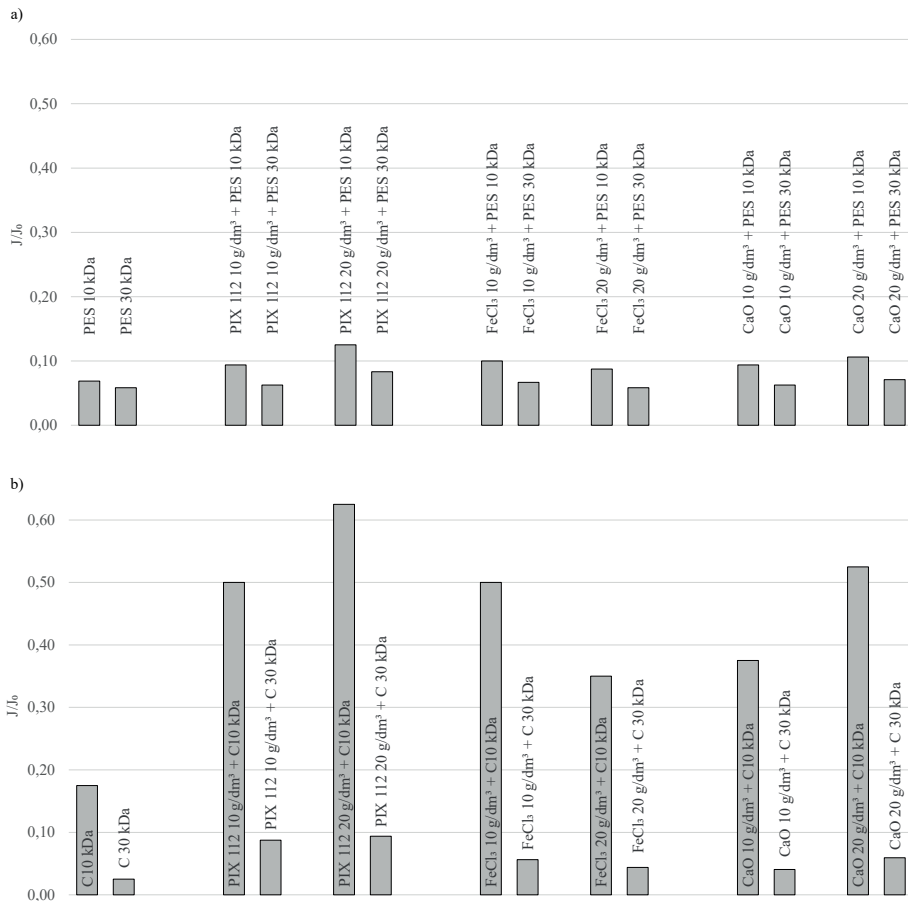
Rys. 8.42. Skuteczność separacji substancji organicznych z ciekłego pofermentu w różnych wariantach procesów zintegrowanych z użyciem membran polimerowych BZT₅ (a), ChZT (b) i RWO (c) ($\Delta p = 0,2$ MPa)

siły napędowej nie powodowała znaczącej zmiany skuteczności separacji (punkt 8.2.2). Wykazano, że połączenie procesów jednostkowych w procesie zintegrowanym: sedymentacja/filtracja/koagulacja/sedymentacja/filtracja membranowa pozwoliło na poprawę efektywności oczyszczania cieczy pofermentacyjnej. Stwierdzono również, że efektywność separacji w procesie zintegrowanym zależy zarówno od dawki reagentu dodawanego do pofermentu przed ultrafiltracją, jak i od *cut-off* membrany. Wzrost dawki reagentu na etapie wstępnego oczyszczania skutkował poprawą końcowej jakości pofermentu oczyszczanego w procesie zintegrowanym. W przeciwieństwie do filtracji membranowej bez obróbki wstępnej wartość *cut-off* membrany nie miała istotnego wpływu na efektywność separacji związków organicznych. Spośród badanych kombinacji reagentów i membran w procesie zintegrowanym najlepsze efekty eliminacji substancji organicznych uzyskano w wyniku koagulacji z zastosowaniem $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ w dawce 20 g/dm^3 na etapie wstępnego oczyszczania w połączeniu z ultrafiltracją przez membrany PES 10 kDa. Dla tych warunków współczynniki zmniejszenia R_{BZT} , R_{CHZT} i usunięcia R_{RWO} wynosił odpowiednio 78% (obniżenie z $8\,362$ do $1\,821 \text{ g O}_2/\text{m}^3$), 69% (obniżenie z $13\,060$ do $4\,095 \text{ g O}_2/\text{m}^3$) i 61% (obniżenie z $6\,086$ do $2\,350 \text{ g C/m}^3$). Bardzo podobne skuteczności separacji substancji organicznych przy tej samej dawce koagulantu były charakterystyczne dla membrany PES 30 kDa (zamniejszenie odpowiednio do $1\,596 \text{ g O}_2/\text{m}^3$, $4\,000 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ i $2\,310 \text{ g C/m}^3$).

Zastosowanie do oczyszczania cieczy pofermentacyjnej technik membranowych, oprócz analizy właściwości separacyjnych membran, sprawia, że konieczna staje się również ocena ich właściwości transportowych. Szczególnie istotne jest przeprowadzenie analizy intensywności blokowania membran. Ultrafiltracja roztworu, niepoprzedzona wstępną obróbką chemiczną, spowodowała znaczne pogorszenie właściwości hydraulicznych membran (rys. 8.43). Zaobserwowano, że na spadek strumienia permeatu ma wpływ zarówno materiał membrany, jak i wartość *cut-off*. Membrany wykonane z silnie hydrofobowego PES były znacznie bardziej podatne na *fouling* niż hydrofilowe membrany C. Ponadto większy spadek strumienia permeatu, w porównaniu do strumienia mierzonego dla wody redestylowanej, obserwowano wówczas, gdy membrany cechowała większa wartość *cut-off*, co wskazuje, że w ich przypadku dominującym czynnikiem był *fouling* wewnętrzny, spowodowany wnikaniem zanieczyszczeń w pory membrany.

Rozważając możliwość zastosowania zintegrowanego procesu: sedymentacja/filtracja/koagulacja/sedymentacja/filtracja membranowa do oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu, należy wziąć pod uwagę również *fouling* membran.

Porównanie wartości J/J_0 uzyskanych podczas oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu w samodzielnym procesie ultrafiltracji z wartościami wyznaczonymi dla procesu zintegrowanego: sedymentacja/filtracja/koagulacja/sedymentacja/filtracja membranowa (rys. 8.43) wskazuje, że zastosowanie każdego z badanych reagentów na etapie obróbki wstępnej pozwala na



Rys. 8.43. Względna przepuszczalność membran uzyskana w przypadku zastosowania samodzielnych membran UF oraz membran w procesie zintegrowanym ($\Delta p = 0,2$ MPa); PES (a), C (b)

poprawę właściwości transportowych membran. Stwierdzono, że koagulant PIX 112 dodany przed ultrafiltracją pozwala w największym stopniu ograniczyć *fouling* testowanych membran. Ponadto w przypadku PIX 112 i CaO zwiększenie dawki reagentu powodowało pewien wzrost wartości J/J_0 , co oznacza, że intensywność blokowania membran uległa zmniejszeniu. Odwrotne zjawisko można było zaobserwować, gdy koagulantem był $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Po zastosowaniu FeCl_3 po procesie koagulacji/sedymentacji w roztworze pozostaje więcej jonów żelaza, niż gdy dozowano PIX 112 ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$). Może to skutkować ich koncentracją w warstwie polaryzacyjnej, a następnie wytrącaniem się na powierzchni membrany.

Analiza wyników badań wykazała również, że materiał, z którego wykonana jest membrana, jest istotnym czynnikiem decydującym o tym, czy wstępne oczyszczanie roztworu

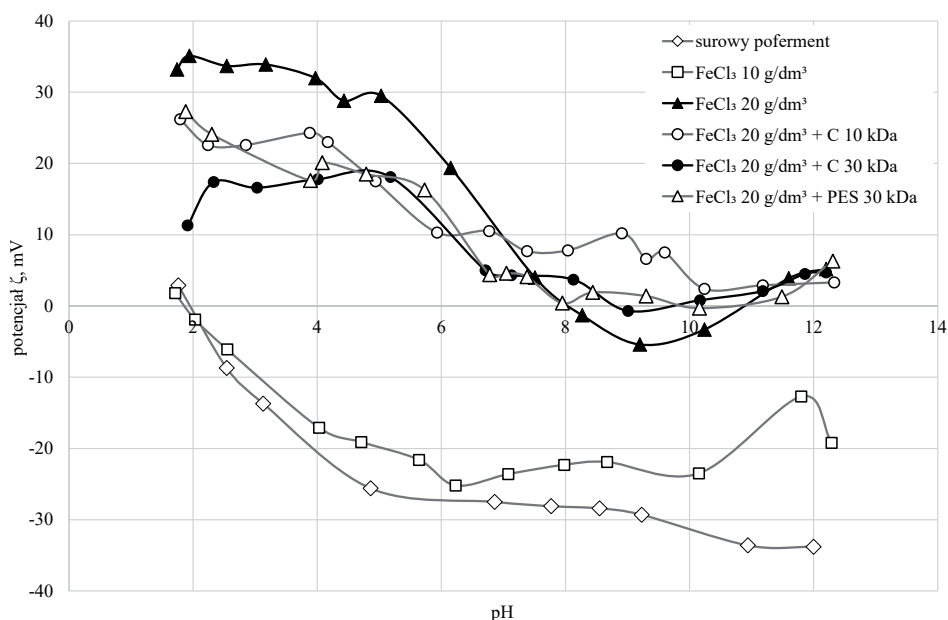
przyczyni się do zmniejszenia zjawiska *foulingu*. Bardziej hydrofilowe membrany C znacznie zmniejszają intensywność blokowania, podczas gdy zmiany powodowane przez membrany PES nie były tak spektakularne. Podobnie jak w przebiegu samodzielnego procesu ultrafiltracji pofermentu mniejsze wartości J/J_0 (a tym samym silniejszy *fouling* membran) obserwowano w przypadku membran o wyższych wartościach *cut-off*, czyli o większych średnicach porów. W związku z tym uzasadnione jest stwierdzenie, że koagulacja/strącanie chemiczne nie usuwa w wystarczającym stopniu tych zanieczyszczeń, które wnikają w strukturę membrany i powodują blokowanie porów.

Zastosowanie procesów chemicznego oczyszczania cieczy pofermentacyjnej, w tym przypadku koagulacji/strącania chemicznego, powoduje, że po dodaniu reagentów w roztworze zachodzą reakcje chemiczne, których konsekwencją jest m.in. zmiana potencjału ζ , tj. miary wielkości elektrostatycznego odpychania/przyciągania między cząsteczkami. Analizując oddziaływania elektrostatyczne między składnikami roztworu a membraną, należy również uwzględnić zmiany potencjału ζ stosowanych membran. Według Salgina i in. [262] membrany PES charakteryzują się ujemnymi wartościami potencjału ζ , gdy wartość pH mieści się w zakresie 4–8, co wynika m.in. z siły jonowej roztworu oraz rodzaju kationów i anionów obecnych w roztworze. Salinas-Rodriguez i in. [263] podali, że membrany PES są bardziej ujemnie naładowane niż membrany C. W przypadku tego samego materiału różne wartości *cut-off* membran powodowały różne wartości potencjału ζ . Punkt izoelektryczny przyjmował różne wartości pH i w przypadku membran C było to $pH_{IEP} < 3$, zaś w przypadku membran PES – $pH_{IEP} < 4,5$. Przy wartościach $pH > 10,5$ mierzone wartości potencjału ζ wzrastały we wszystkich przypadkach.

Ponadto koagulacja zanieczyszczeń obecnych w roztworze powoduje zmiany w udziale frakcji o określonej wielkości, co jest bardzo istotne z punktu widzenia eksploatacji membran, a zwłaszcza ich podatności na blokowanie.

Z uwagi na fakt, że połączenie koagulacji z użyciem $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ z ultrafiltracją okazało się najbardziej efektywne (pod względem jakości permeatu) w oczyszczaniu frakcji ciekłej pofermentu, surowy poferment oraz oczyszczone próbki uzyskane w procesie samodzielnej koagulacji, jak również w procesie zintegrowanym: sedymentacja/filtracja/koagulacja/sedymentacja/filtracja membranowa poddano analizie rozkładu wielkości cząstek oraz ich potencjału ζ przy pH w zakresie ok. 2–12 (rys. 8.44).

Zastosowanie w początkowym etapie oczyszczania $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ w ilości 20 g/dm^3 , a w następnym użycie membrany o *cut-off* 30 kDa spowodowało znaczną poprawę jakości badanych próbek w porównaniu z sytuacją, gdy zastosowano samodzielnie pracujące membrany. Po procesie, w wyniku dodania chlorku żelaza(III), pH roztworu uległo obniżeniu do wartości poniżej 4. Roztwór miał jasnożółtą barwę, a na dnie gromadził się brązowo-czerwony kłaczeko-



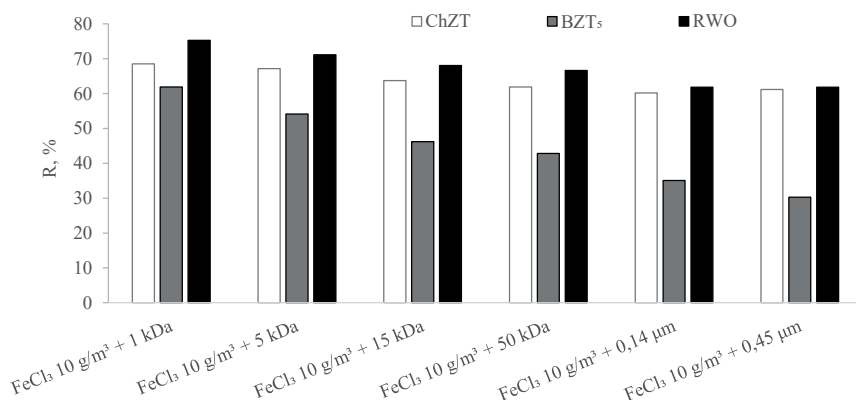
Rys. 8.44. Potencjał ζ surowego pofermentu i próbek po oczyszczaniu metodą koagulacji oraz w procesie zintegrowanym z zastosowaniem $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

waty osad (mniej w wyniku użycia membrany PES, a więcej w wyniku użycia membrany C), który po wymieszaniu łatwo ulegał rozproszeniu – efektem była zmiana barwy z jasnej na ciemniejszą. Po odstawieniu na dłuższy czas osad pojawiał się ponownie na dnie. Kation Fe(III) jest mały i ma duży ładunek, dlatego łatwo hydrolizuje z wodą, tworząc kompleks koordynacyjny z 6 cząsteczkami wody $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$, który ma żółte zabarwienie. Po rozpuszczeniu w wodzie powinien się on wytrącić w postaci nierozpuszczalnego wodorotlenku żelaza(III). Fe(OH)_3 tworzy jednak koloidalny roztwór tego związku, który ma typową brązową barwę roztworów soli żelaza(III). Ilość osadu w próbkach pozwoliła na pomiar potencjału ζ , jednak ze względu na gęstość i strukturę osadu pomiar rozkładu wielkości cząstek wykonano metodą DLS. Zaobserwowano, że w próbce po filtracji przez membranę PES 30 kDa średnia średnica cząstek z rozkładu objętościowego wynosiła ok. 680 nm, a w przypadku membrany C 30 kDa – 670 nm. Niestety, w wykorzystanej metodzie analitycznej nie uwzględnia się faktu, że cząstki zawarte w permeacie mogą tworzyć większe aglomeraty, przez co prawdopodobnie to ich wielkość została określona, a nie wielkość pojedynczych cząstek. W porównaniu z próbką poddaną jedynie koagulacji $20 \text{ g/dm}^3 \text{ FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ dodatni potencjał ζ cząstek w przypadku obu membran był niższy w zakresie pH 2–7. Potencjał ζ membrany PES 30 kDa wahał się od ok. +25 mV, a membrany C 30 kDa w przybliżonym zakresie +18 mV–+5 mV. Przy pH 8,5–11,5 oscylował wokół zera, a następnie osiągał ok. +5 mV przy pH > 12.

8.3.3. Skuteczność oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu w procesie zintegrowanym: sedymentacja/filtracja/koagulacja/sedymentacja/filtracja membranowa przy użyciu membran ceramicznych

Skoro zastosowanie procesu zintegrowanego: sedymentacja/filtracja/koagulacja/sedymentacja/filtracja przy użyciu membran polimerowych pozwala na wzrost skuteczności oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu oraz przyczynia się do zmniejszenia intensywności blokowania membran (w porównaniu do efektów osiąganych w poszczególnych procesach przeprowadzonych samodzielnie), w kolejnych seriach badawczych postanowiono sprawdzić, czy równie skuteczne okażą się membrany ceramiczne użyte w tego typu procesie zintegrowanym. Na etapie wstępnego oczyszczania zdecydowano się zastosować jedynie $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (gdyż ten koagulant najlepiej wyeliminował związki organiczne) w dawce obniżonej do 10 g/dm^3 , tak aby ograniczyć wytrącanie się jonów żelaza w badanym roztworze. Proces sedymentacji przeprowadzony na etapie wstępnego oczyszczania przed koagulacją pozwolił na częściowe sklarowanie roztworu przez zmniejszenie zawartości większych cząstek w analizowanym roztworze, natomiast w wyniku filtracji wyeliminowano frakcję zawieszoną. Efekty oczyszczania ciekłego pofermentu pochodzenia komunalnego z zastosowaniem procesu zintegrowanego, łączącego fizyczno-chemiczne procesy oczyszczania z filtracją przez membrany ceramiczne przedstawiono na rys. 8.45.

Tak samo jak w przypadku wcześniej omówionych zmian zawartości związków organicznych zachodzących podczas procesu zintegrowanego z membranami polimerowymi również zastosowanie membran ceramicznych w tego typu procesie pozwoliło na znaczną poprawę

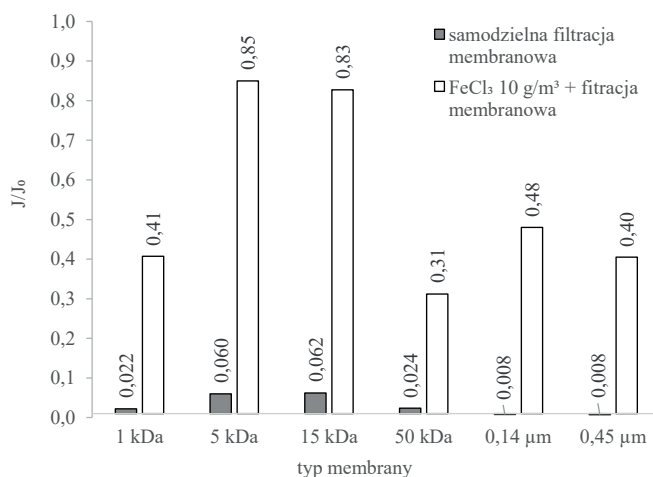


Rys. 8.45. Wpływ typu membrany na skuteczność zmniejszenia/usunięcia ChZT, BZT₅ oraz RWO w próbach ciekłej frakcji pofermentu oczyszczanej w zintegrowanym procesie membranowym, z użyciem membran ceramicznych ($\Delta p = 0,3 \text{ MPa}$)

jakości oczyszczanego pofermentu. Efekt ten zaobserwowano w przypadku wszystkich testowanych membran (zarówno mikro-, jak i ultrafiltracyjnych). O końcowej jakości badanego pofermentu decydowało połączenie skuteczności zastosowanych konwencjonalnych procesów oczyszczania oraz właściwości separacyjnych membrany. Mechanizm separacji w analizowanym procesie zintegrowanym jest połączeniem efektu koagulacji $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ pozbawionego wcześniej zawieszin roztworu oraz mechanizmu sitowego na membranach ceramicznych.

Stwierdzono, że skuteczność separacji w procesie zintegrowanym w mniejszym stopniu zależy od wartości granicznej rozdzielczości membrany (w tym przypadku ceramicznej). O ile podczas samodzielnego procesu filtracji membranowej jednoznacznie można było wskazać membrany charakteryzujące się lepszą skutecznością usuwania związków organicznych z ciekłego pofermentu, o tyle w przypadku procesu zintegrowanego ta tendencja jest mniej zauważalna (rys. 8.45). Jednak nadal można było obserwować, wraz ze wzrostem wartości *cut-off*, pogorszenie skuteczności zmniejszenia/usunięcia ChZT , BZT_5 i RWO . Nieznacznie lepszą jakość badanego roztworu uzyskano przy użyciu membrany ceramicznej 1 kDa – stopień zmniejszenia ChZT , BZT_5 oraz stężenia RWO po procesie zintegrowanym wyniósł odpowiednio: 69% (zmniejszenie z 6 190 do 1 845 $\text{g O}_2/\text{m}^3$), 62% (z 2 170 do 728 $\text{g O}_2/\text{m}^3$) oraz 75% (z 3 050 do 720 $\text{g C}/\text{m}^3$). Najgorsze efekty oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu w procesie zintegrowanym z membranami ceramicznymi uzyskano, stosując połączenie $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ z mikrofiltracyjną membraną ceramiczną 0,45 μm – R_{ChZT} , R_{BZT_5} i R_{RWO} wyniosło odpowiednio: 61% (zmniejszenie do 2 280 $\text{g O}_2/\text{m}^3$), 30% (do 1 332 $\text{g O}_2/\text{m}^3$) i 62% (do 1 110 $\text{g O}_2/\text{m}^3$).

Łączenie procesów separacji membranowej z innymi procesami jednostkowymi ma na celu nie tylko zwiększenie skuteczności separacji, ale także ograniczenie, w jak największym stopniu, intensywności blokowania membran przez substancje obecne w oczyszczanym roztworze. Jak wykazano we wcześniejszych rozdziałach, intensywność tego zjawiska w przypadku oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu jest bardzo ważnym aspektem. Z tego względu analizie poddano także zmiany względnej przepuszczalności membran podczas separacji membranowej z użyciem membran ceramicznych wstępnie oczyszczonego metodą koagulacji pofermentu uprzednio pozbawionego zawieszin. Omówione wcześniej wyniki analiz pokazują, że zastosowanie proponowanych procesów konwencjonalnych pozwala na wyeliminowanie z badanego roztworu znacznej ilości zanieczyszczeń, które zgodnie z powszechną wiedzą mogą być odpowiedzialne za spadek przepuszczalności membran. Porównanie zmian wartości współczynnika J/J_0 w przebiegu samodzielnej filtracji membranowej oraz procesu zintegrowanego: sedimentacja/filtracja/koagulacja/sedimentacja/filtracja z membranami ceramicznymi przedstawiono na rys. 8.46. Przykładowy wykres dotyczy tylko jednego z testowanych ciśnień transmembranowych, tj. $\Delta p = 0,3 \text{ MPa}$, gdyż nie zaobserwowano wpływu



Rys. 8.46. Zależność względnej przepuszczalności od *cut-off* membran ceramicznych wykorzystywanych w samodzielnej filtracji membranowej oraz w procesie zintegrowanym: sedymentacja/filtracja/koagulacja/sedymentacja/filtracja membranowa ($\Delta p = 0,3$ MPa)

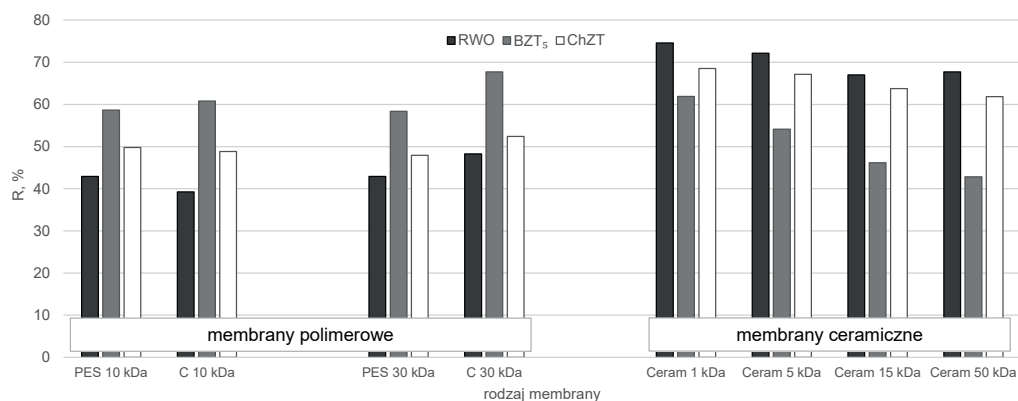
siły napędowej wymuszającej transport przez membranę na intensywność *foulingu* badanych membran.

Z uzyskanych wyników badań można wnioskować, że zastosowanie wstępnego oczyszczania pofermentu z użyciem $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ miało duży wpływ na intensywność blokowania membran. Prowadzenie oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu w procesie zintegrowanym: sedymentacja/filtracja/koagulacja/sedymentacja/filtracja z membranami ceramicznymi we wszystkich analizowanych przypadkach znacząco zmniejszyło intensywność *foulingu* membran. Poprzedzenie filtracji membranowej wstępnym oczyszczaniem roztworu sprzyja zatem znacznemu ograniczeniu blokowania badanych membran. Szczególnie było to widoczne, gdy połączono w ciąg procesy sedymentacji/filtracji/koagulacji/sedymentacji z użyciem membrany 5 lub 15 kDa, dla których wartość J/J_0 wynosiła średnio 0,84. Analiza uzyskanych wyników pozwala przypuszczać, że w przypadku bardziej zwartych membran zastosowanie koagulacji poprzedzonej sedymentacją i filtracją pozwala usunąć z pofermentu związki, które przy braku wstępnego oczyszczania osadzają się na powierzchni membrany i blokują ją. Odstępstwem są jedynie wyniki uzyskane dla membrany o *cut-off* 1 kDa. Wspomaganie wymienionymi procesami filtracji na pozostałych membranach ceramicznych również powoduje poprawę właściwości transportowych membran, lecz w mniejszym stopniu. Przyczyną może być wnikanie pozostałych w roztworze frakcji w pory membrany i ich dalsze blokowanie.

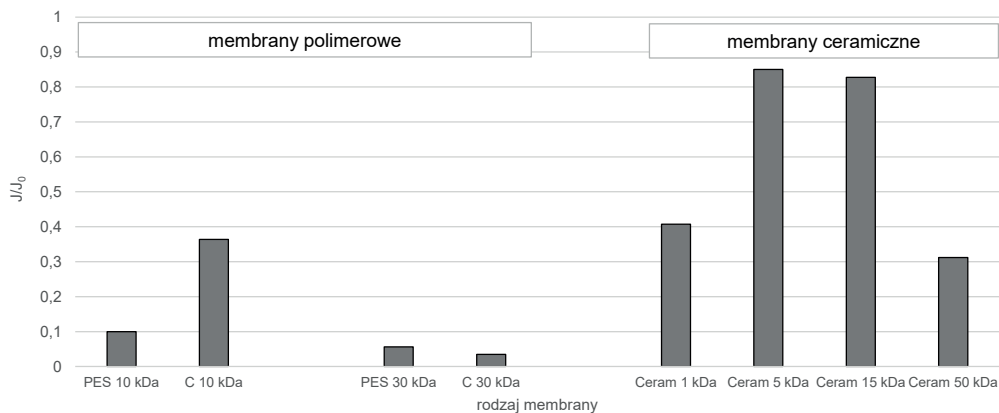
8.3.4. Porównanie właściwości separacyjnych i transportowych membran organicznych i nieorganicznych w procesie zintegrowanym: sedymentacja/filtracja/koagulacja/sedymentacja/filtracja membranowa

Tak samo jak w rozdz. 8.2.1, w którym porównano właściwości separacyjne i transportowe membran wykonanych z materiałów organicznych i nieorganicznych (w tym tych o porównywalnej wartości *cut-off*) w procesie filtracji membranowej, także w procesie zintegrowanym: sedymentacja/filtracja/koagulacja/sedymentacja/filtracja membranowa dokonano takiej analizy (rys. 8.47). Porównując efekty oczyszczania ciekiego pofermentu uzyskane z wykorzystaniem membran polimerowych i ceramicznych zaobserwowano, że wartości współczynników retencji RWO, BZT₅ oraz ChZT były wyższe w wyniku użycia membran ceramicznych niż wartości tych współczynników uzyskane w wyniku użycia membran polimerowych. Również w procesie zintegrowanym ważnym aspektem staje się graniczna rozdzielczość membrany. Jednak niezależnie od *cut-off* membrany, w każdym wariancie procesu zintegrowanego osiągnięto lepsze efekty oczyszczania cieczy pofermentacyjnej stosując połączenie konwencjonalnych procesów z separacją przez membrany ceramiczne i polimerowe.

Porównując intensywność blokowania czterech membran organicznych i czterech nieorganicznych w procesie zintegrowanym: sedymentacja/filtracja/koagulacja/sedymentacja/filtracja membranowa (rys. 8.48) stwierdzono, że bardziej podatne na blokowanie były



Rys. 8.47. Porównanie skuteczności usunięcia RWO oraz zmniejszenia BZT₅ i ChZT podczas prowadzenia procesu zintegrowanego: sedymentacja/filtracja/koagulacja/sedymentacja/filtracja membranowa cieklej frakcji komunalnego pofermentu przez membrany polimerowe i ceramiczne (72 h sedymentacja, filtr workowy 1 µm, 10 g/dm³ FeCl₃ · 6 H₂O, Δp = 0,3 MPa)

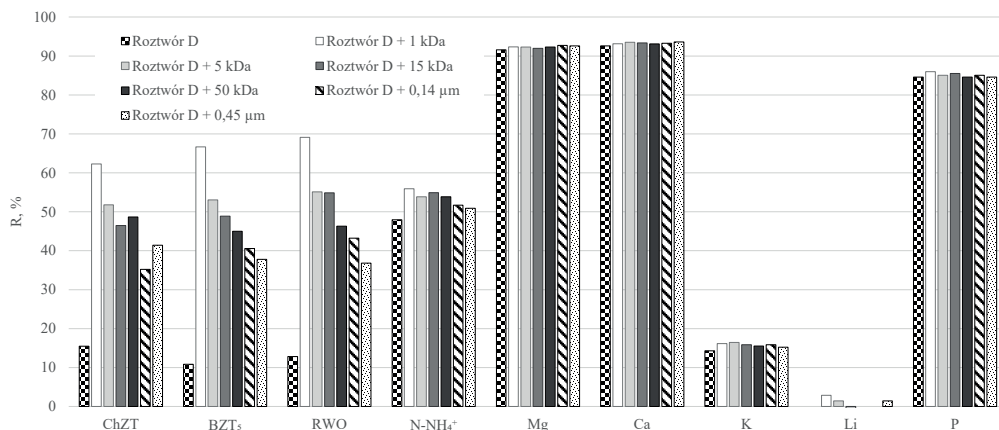


Rys. 8.48. Względna przepuszczalność podczas procesu zintegrowanego: sedymentacja/filtracja/koagulacja/sedymentacja/filtracja membranowa ciekłej frakcji komunalnego pofermentu z użyciem membran polimerowych i ceramicznych (72 h sedymentacja, filtr workowy 1 μm , 10 g/dm³ FeCl₃ · 6 H₂O, $\Delta p = 0,3$ MPa)

membrany polimerowe niż membrany ceramiczne. Wartości J/J_0 dla membran polimerowych o *cut-off* 10 kDa i 30 kDa wyniosły odpowiednio 0,10 i 0,06 dla membran z PES oraz 0,36 i 0,03 dla membran z C. Z kolei w przypadku membran ceramicznych były one zdecydowanie wyższe, przy czym najwyższą wartość cechowała membrany o *cut-off* 5 kDa (0,85).

8.3.5. Skuteczność oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu w procesie zintegrowanym: wytrącanie struwitu/filtracja przy użyciu membran ceramicznych

Opracowanie takich technologii oczyszczania ciepłego pofermentu, aby odzyskiwana z niego woda charakteryzowała się jak najwyższą jakością, wciąż stanowi cel badań. Jak pokazano w punktach 8.1.4 i 8.2.3, ani wytrącanie struwitu, ani separacja membranowa nie pozwala na uzyskanie oczyszczonego roztworu o lepszej jakości, m.in. pod względem zawartości związków organicznych. Stąd też w kolejnych seriach badawczych dokonano oceny jakości oczyszczanego pofermentu w procesie zintegrowanym, łączącym wytrącanie struwitu z filtracją przy użyciu membran ceramicznych. Na wcześniejszym etapie badań wykazano bowiem, że tego rodzaju membrany są skuteczniejsze niż membrany polimerowe (punkt 8.2.4). Ponieważ z badań wstępnych wynika (punkt 8.1.4), że najwyższą efektywność wytrącania struwitu z ciekłej masy pofermentacyjnej uzyskano, gdy pH było równe 9,0, temperatura mieściła się w zakresie 20–23°C, stosunek molowy N:Mg:P = 1:1,1:1,1 (roztwór D), czas reakcji wynosił 5 min przy szybkości mieszania 160 obr./min, a czas sedymentacji 30 min, identyczne parametry



Rys. 8.49. Wpływ typu membrany ceramicznej użytej w procesie zintegrowanym, łączącym wytrącanie struwitu z separacją membranową na zmiany stopnia usunięcia wybranych wskaźników ($\Delta p = 0,3$ MPa)

przyjęto w dalszych badaniach związanych z procesem zintegrowanym. Skuteczność oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu w procesie zintegrowanym: wytrącanie struwitu/filtracja przez membrany ceramiczne przedstawiono na rys. 8.49.

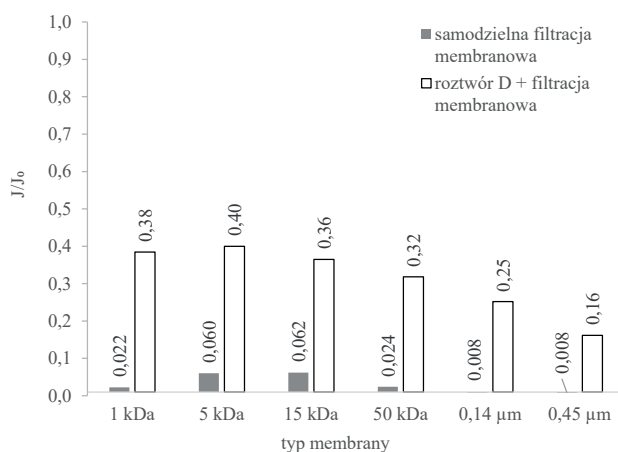
Zastosowanie analizowanego wariantu oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu, tj. doczyszczania cieczy pofermentacyjnej z wykorzystaniem membran ceramicznych po wstępnym wytrącaniu struwitu, pozwala na uzyskanie permeatu o zdecydowanie lepszej jakości w porównaniu do rezultatów otrzymywanych wówczas, gdy procesy stosowane były samodzielnie. Stopień zmniejszenia ChZT, BZT₅ oraz RWO wahał się w przedziałach odpowiednio: 35–62% (zmniejszenie względem surowego pofermentu z 11 450 do 4 320–7 420 g O₂/m³), 38–67% (z 3 600 do 1 200–2 240 g O₂/m³) oraz 37–69% (z 4 210 do 1 300–2 660 g C/m³) (w zależności od *cut-off* membrany). Najlepszy efekt oczyszczania ciekłego pofermentu w opisywanym procesie uzyskano, kierując roztwór po wytrącaniu struwitu do instalacji z membraną ceramiczną o *cut-off* 1 kDa. Prawdopodobnie wynikało to z najbardziej, spośród badanych membran, zwartej struktury (średni rozmiar porów 35,53 nm), co pozwalało na bardzo skuteczne usuwanie makrocząsteczek organicznych z oczyszczanego pofermentu. W przypadku pozostałych membran wraz ze wzrostem ich granicznej rozdzielczości malała skuteczność separacji związków organicznych, gdyż do oczyszczanego roztworu przedostawały się większe cząstki zanieczyszczeń.

Skuteczność usuwania pozostałych makroelementów z próbek ciekłej frakcji pofermentu, które po wytrącaniu struwitu poddano filtracji membranowej, nie zależała od *cut-off* używanych w tym celu membran. W przeprowadzonych badaniach uzyskano stopień zmniejszenia stężenia N-NH₄⁺ na poziomie 53 ± 3% (obniżenie z 776 do 342–381 g/m³) w odniesieniu do

stężenia w próbce początkowej. W związku z tym można wnioskować, że również w procesie zintegrowanym mogło to wynikać częściowo z uwalniania gazowego NH_3 , który przy pH 9 może stanowić ok. 30% azotu amonowego w roztworze. Z kolei efektywność usuwania jonów magnezu i wapnia z pofermentu nie zmieniła się mimo zastosowania dodatkowo separacji membranowej. Stopień obniżenia stężenia jonów magnezu w oczyszczanym roztworze wynosił ok. 92% (z 235 do 18,1 g/m³). Podobny efekt zaobserwowano w przypadku jonów wapnia i potasu, które usuwane były ze skutecznością na poziomie odpowiednio 93% (z 420 do 27,9 g/m³) oraz 16% (z 1980 do 1100 g/m³). Podobną tendencję można zauważyć, analizując zmiany stężenia jonów fosforu oraz litu. Skuteczność ich usuwania utrzymywała się na dość stałym poziomie, odpowiednio 85% (z 21,4 do 3,1 g/m³) i 2% (z 7,0 do 6,8 g/m³).

Analiza uzyskanych wyników badań pokazuje, iż wspomaganie procesu separacji membranowej wstępnym wytrącaniem struwitu ma duży wpływ jedynie na skuteczność usuwania związków organicznych z ciekłej frakcji pofermentu komunalnego. Natomiast w przypadku takich składników, jak: N-NH_4^+ , K, Mg, Ca, Li oraz P, nie ma to żadnego znaczenia.

Integracja technik separacji membranowej z innymi procesami jednostkowymi ma na celu oprócz zwiększenia skuteczności separacji także ograniczenie intensywności blokowania membran przez substancje znajdujące się w oczyszczanym roztworze. Jak wykazano we wcześniejszych rozdziałach niniejszej monografii, intensywność tego zjawiska w procesie oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu zarówno z użyciem membran polimerowych, jak i ceramicznych jest znacząca. Omówione w punkcie 8.1.4 wyniki badań pokazują, że dzięki wytrącaniu struwitu możliwe jest wyeliminowanie z pofermentu pewnej ilości zanieczyszczeń



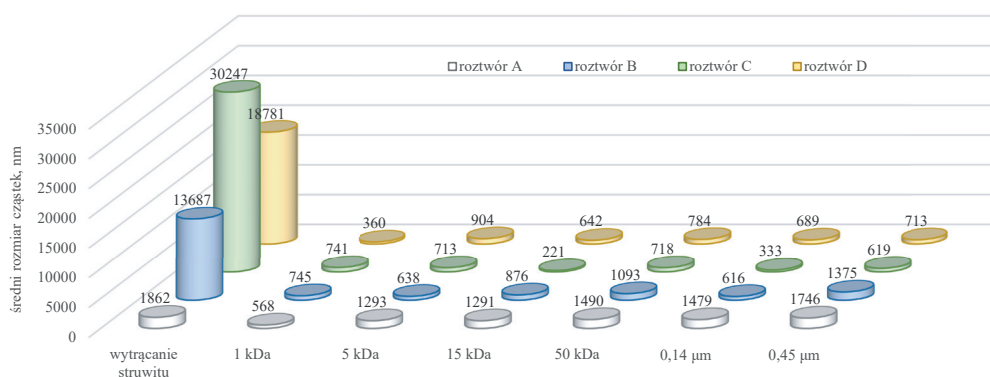
Rys. 8.50. Zależność względnej przepuszczalności od typu membran ceramicznych użytych w procesie zintegrowanym: wytrącanie struwitu/separacja membranowa ($\Delta p = 0,3$ MPa)

odpowiedzialnych za spadek przepuszczalności membran. Zmiany względnej przepuszczalności membran podczas filtracji z użyciem membran ceramicznych oraz w wyniku zastosowania procesu zintegrowanego przedstawiono na rys. 8.50.

Z przedstawionych wyników badań można wnioskować, że wstępne oczyszczanie cieklej frakcji pofermentu przez wytrącanie z niego struwitu pozwala uzyskać efekt znacznego zmniejszenia intensywności *foulingu* membran. Efekt ten zaobserwowano niezależnie od *cut-off* testowanych membran. Można przypuszczać, że wytrącenie struwitu pozwala usunąć z roztworu związki, które przy braku wstępnego oczyszczania osadzają się na powierzchni membran lub w ich porach. Poza tym wartości J/J_0 wskazują jednoznacznie, że membrany mikrofiltracyjne użyte zarówno samodzielnie, jak i w procesie zintegrowanym były bardziej podatne na blokowanie niż pozostałe membrany. Wspomaganie filtracji membranowej wytrącaniem struwitu nie wyeliminowało jednak zupełnie polaryzacji stężeniowej, czego konsekwencją jest m.in. blokowanie membran. Aglomeraty makrocząsteczek organicznych tworzyły na powierzchni membran placek filtracyjny, co powodowało spadek wartości względnej przepuszczalności membran.

Pomimo tego, że analizę skuteczności usuwania wybranych wskaźników z cieklej frakcji pofermentu w procesie zintegrowanym: wytrącanie struwitu/filtracja z wykorzystaniem membran ceramicznych przeprowadzono tylko wtedy, gdy stosunek molowy N:Mg:P = 1:1,1:1,1 (roztwór D), podjęto decyzję o określeniu rozkładu wielkości cząstek w permeatach nie tylko w roztworze D, ale przy wszystkich pozostałych stosunkach molowych N:Mg:P (roztworach A, B i C) testowanych na etapie wstępnych badań. Uzyskane wyniki badań przedstawiono na rys. 8.51.

W przypadku próbek surowej cieklej frakcji pofermentu, wszystkich roztworów po wytrącaniu struwitu oraz najbardziej mętnej próbki po filtracji membranowej (roztwór B po membra-



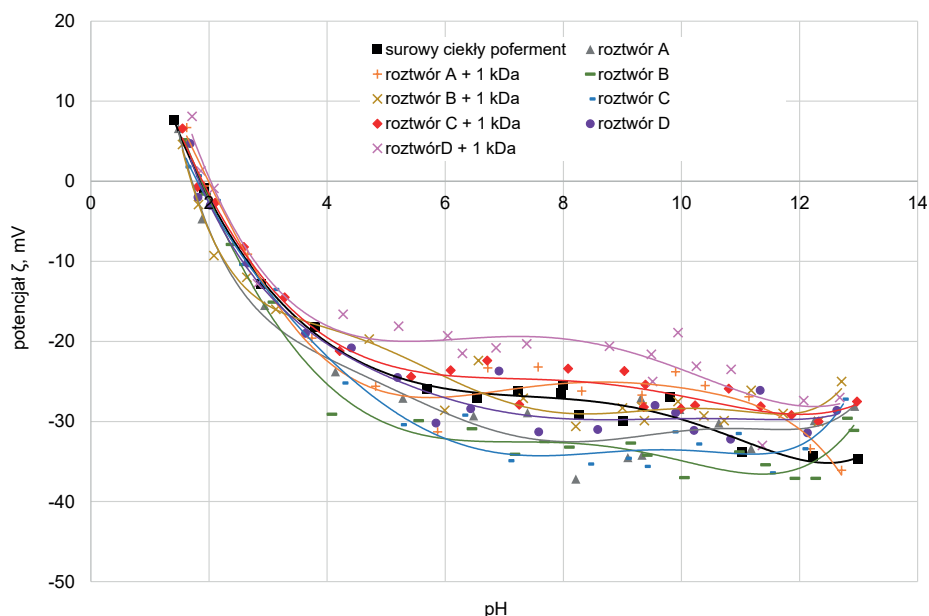
Rys. 8.51. Średnie rozmiary cząstek w próbach po wytrącaniu struwitu oraz po procesie zintegrowanym, łączącym wytrącanie struwitu i filtrację membranową przy użyciu membran ceramicznych

nie 0,45 μm) do określenia rozkładu wielkości i średniej średnicy cząstek zastosowano metodę LD, a w przypadku pozostałych próbek metodę DLS. Metoda DLS oznacza bowiem, że próbki umieszczane są w kuwecie pomiarowej i w trakcie pomiaru większe cząstki sedymentują, co zafałszowałoby rozkład wielkości. Metoda LD wymaga natomiast mieszania próbek w rezerwarze i przetwarzania przez celkę pomiarową, przez co wszystkie cząstki, zarówno te o większych, jak i te o mniejszych rozmiarach są uwzględnione w rozkładzie wielkości. Ponadto należy również mieć na uwadze fakt, iż metody te nie uwzględniały możliwości tworzenia się większych aglomeratów. Prawdopodobnie to ich wielkość była oznaczana zamiast wielkości pojedynczych cząstek. Z tego względu nie można porównywać uzyskanych wyników z wyznaczonymi wielkościami porów testowanych membran (punkt 8.2.1). Wyznaczona średnia średnica cząstek surowego ciekłego pofermentu (po 72 h sedymentacji) wynosiła ok. 46 μm , zaś dolny i górny decyl odpowiednio 1,5 i 260 μm . Z otrzymanych wyników badań dotyczących roztworu pofermentu po wytrącaniu kryształów struwitu i po późniejszej filtracji z użyciem membran ceramicznych o różnym *cut-off* jednoznacznie wynika, że połączenie tych obu procesów w proces zintegrowany pozwala usunąć z analizowanego roztworu znaczącą ilość większych cząstek. Już sama precypitacja struwitu z cieczy pofermentacyjnej pozwala pozbyć się frakcji największych cząstek, a najbardziej skuteczny pod tym względem jest stosunek molowy soli magnezu i fosforu oznaczony jako roztwór A, a następnie B, D i C. Najskuteczniejsza w eliminacji zmętnienia roztworu po strąceniu okazała się membrana o najmniejszej średnicy porów (1 kDa), co potwierdzają również zdjęcia próbek pofermentu po wytrącaniu struwitu i po procesie membranowym (rys. 8.52). Próbkę po ultrafiltracji z użyciem membrany o *cut-off* 1 kDa są najjaśniejsze. Zauważono, że wraz ze wzrostem granicznej rozdzielczości badanych membran średni rozmiar cząstek pozostałych w roztworze po filtracji membranowej był większy. Co ciekawe, analiza średniego rozmiaru cząstek wskazuje, że brak grubszej frakcji w roztworze po strącaniu, jak dla roztworu A, powoduje, że średni wymiar cząstek po filtracji membranowej zmniejsza się tylko nieznacznie w stosunku do nadawy, a korzystny wpływ ma jedynie w przypadku najbardziej zwartej membrany. Im większy był obserwowany udział większych cząstek w roztworze poddawany separacji membranowej, tym bardziej rozkład cząstek w permeacie był przesunięty w stronę drobniejszych cząstek. W roztworze C, będącym najbardziej mętnym, z największym udziałem grubszej frakcji w filtracie pozostały najmniejsze cząstki. Prawdopodobnie wynikało to z faktu, że powstający placek filtracyjny skutecznie zatrzymywał materię organiczną obecną w badanej cieczy pofermentacyjnej.

Dokonano również pomiaru potencjału elektrokinetycznego próbek. Uzyskane wyniki wskazują na to, że w badanym zakresie pH roztworu surowego pofermentu oraz roztworu po wytrącaniu struwitu i separacji membranowej przebieg wartości potencjału ζ , który przyjmuje wartości ujemne, nie zmienia się w znaczący sposób w wyniku wcześniejszego procesu strącania struwitu. Nie zauważono również przesunięcia punktu IEP o wartości pH oscylującej wokół 1,75. Na



Rys. 8.52. Efekt wizualny uzyskany podczas oczyszczania ciekłej frakcji cieczy pofermentacyjnej w procesie wytrącania struwitu przy różnych stosunkach molowych N:Mg:P oraz w procesie zintegrowanym, łączącym wytrącanie struwitu z separacją przy użyciu membran ceramicznych

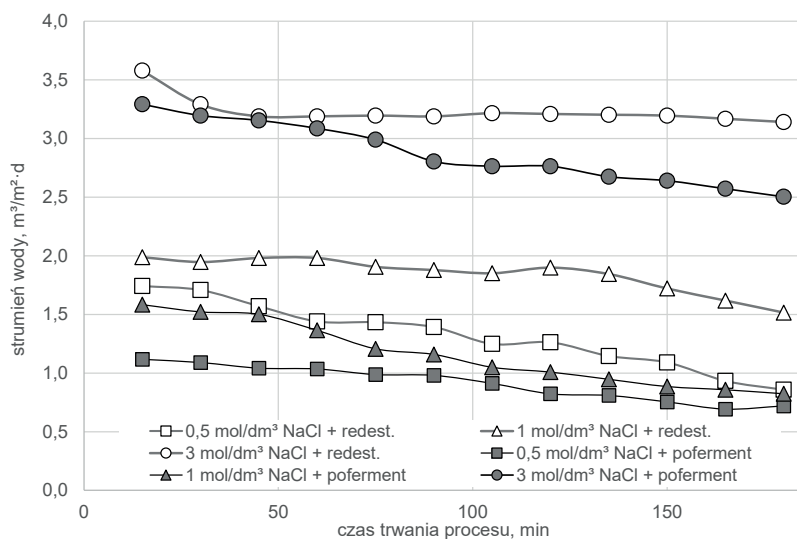


Rys. 8.53. Potencjał ζ surowej cieczy pofermentacyjnej, cieczy pofermentacyjnej po wytrącaniu struwitu przy różnych stosunkach molowych N:Mg:P oraz po procesie zintegrowanym, łączącym wytrącanie struwitu z separacją membranową z wykorzystaniem membrany ceramicznej 1 kDa

rysunku 8.53 przedstawiającym zmianę wartości potencjału ζ określonego przy pH naturalnym (9,2–9,5) dla roztworów łącznie po strącaniu struwitu i separacji membranowej, widać, że wartość potencjału elektrokinetycznego jest ujemna i oscyluje w zakresie 40–16 mV. W przypadku surowego pofermentu, gdy pH jest naturalne (ok. 7,5), potencjał ζ wynosił –26 mV i nieznacznie zwiększył się przy pH 9 do –30 mV. Po wytrącaniu struwitu potencjał ζ nieznacznie zwiększył się, natomiast po dalszym oczyszczaniu z wykorzystaniem membran, poza nielicznymi przypadkami, malał w porównaniu do wartości uzyskanych dla nadawy. Może to wskazywać na usuwanie z roztworu określonej grupy związków o pewnej wartości potencjału.

8.3.6. Oczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu w procesie zintegrowanym: wytrącanie struwitu/wymuszona osmoza

Zewzględu na możliwość odzysku wody z roztworów o bardzo różnym składzie proces wymuszonej osmozy cieszy się coraz większym zainteresowaniem w wielu dziedzinach inżynierii środowiska. Wydaje się, iż będzie on stosowany również do odzysku wody z ciekłej frakcji komunalnego pofermentu. W związku z tym, w przeprowadzonych badaniach podjęto próbę określenia



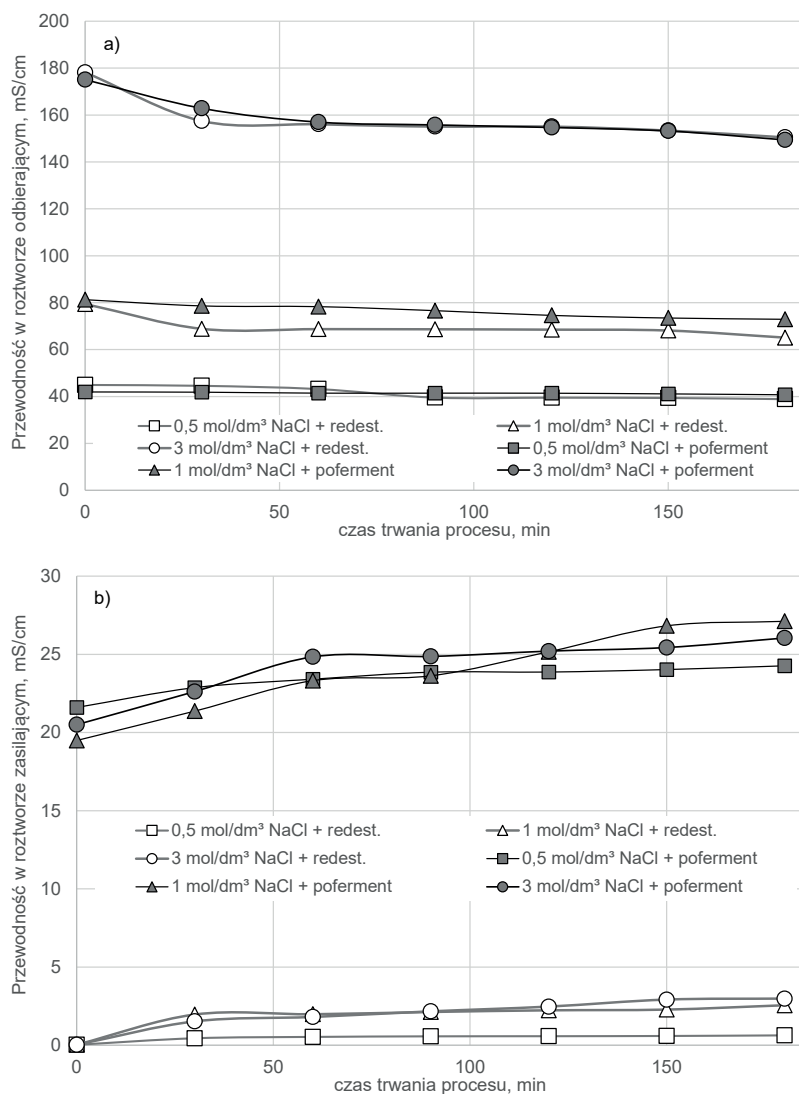
Rys. 8.54. Zależność strumienia wody od czasu trwania procesu wymuszonej osmozy przy różnym stężeniu NaCl w roztworze odbierającym w przypadku wody redestylowanej i ciekłej frakcji pofermentu

przydatności procesu wymuszonej osmozy do oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu, z którego na etapie wstępnych badań wytrącono struwit (na podstawie badań wstępnych stwierdzono, że parametry procesu: pH 9,0, temperatura 20–23°C, stosunek molowy N:Mg:P = 5,13:1:1, czas reakcji 5 min z szybkością mieszania wynoszącą 160 obr./min zapewniają najwyższą efektywność wytrącania struwitu z pofermentu). Podczyszczanie roztworu przez wytrącanie struwitu miało na celu zarówno poprawę końcowej jakości cieczy pofermentacyjnej, jak i zabezpieczenie membran użytych w procesie wymuszonej osmozy przed ich nadmiernym blokowaniem.

Tabela 8.4. Właściwości roztworów odbierających

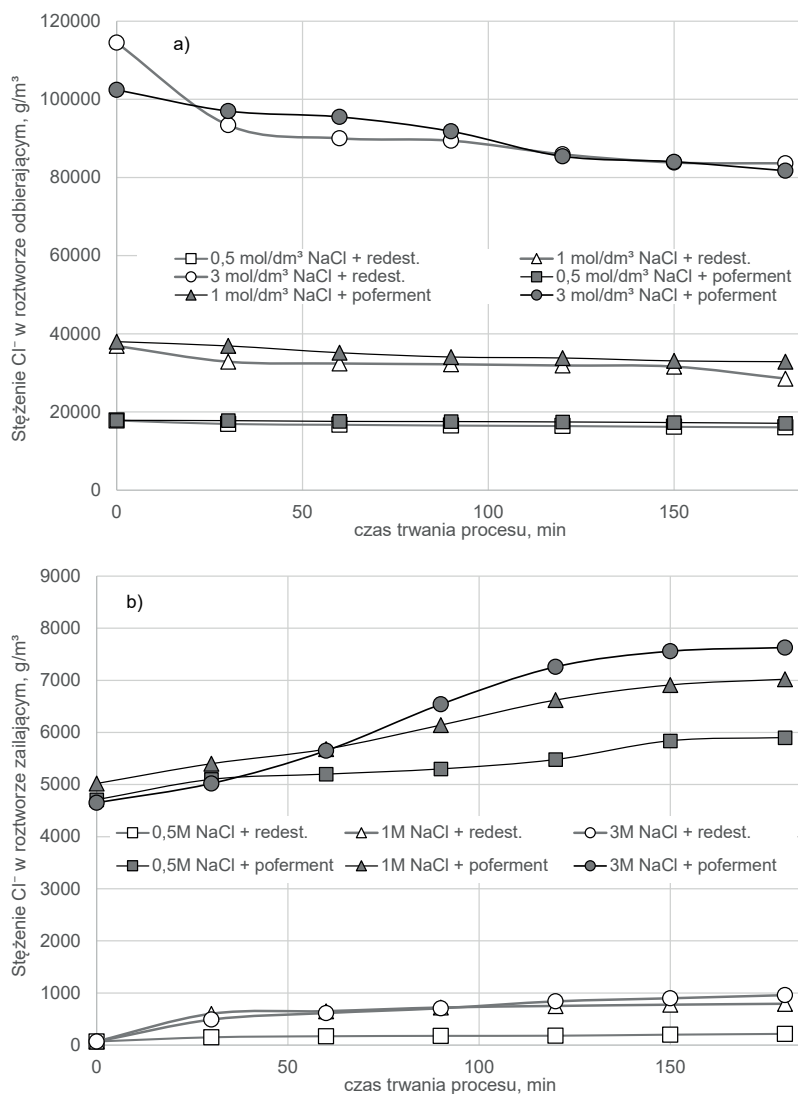
Stężenie NaCl, mol/dm ³	Ciśnienie osmotyczne	
	MPa	atm
0,5	2,478	24,46
1	4,985	48,93
3	14,87	146,8

Wstępne badania miały na celu określenie wpływu czasu trwania procesu oraz stężenia NaCl w roztworze odbierającym (tabela 8.4) na strumień wody przenikającej przez membranę z ciekłego pofermentu jako roztworu zasilającego. Na rysunku 8.54 oprócz wyników tych



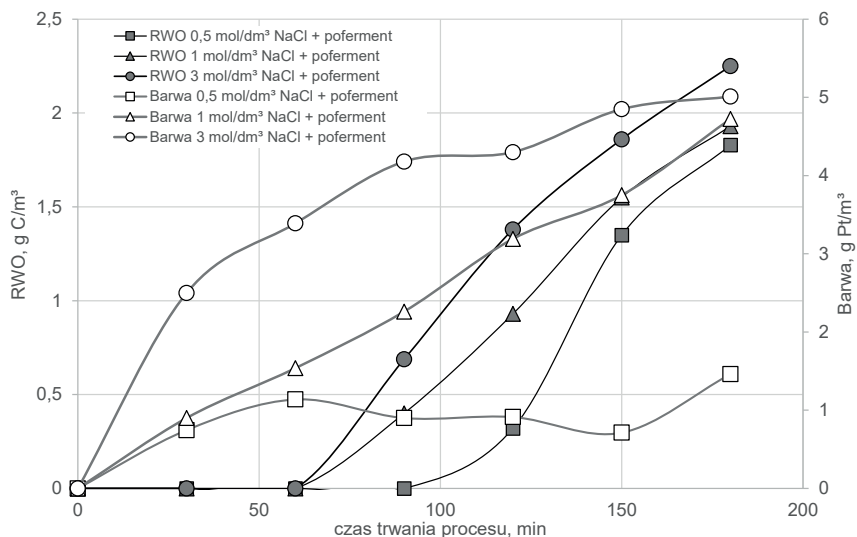
Rys. 8.55. Zależność przewodności właściwej w roztworach odbierającym (a) i zasilającym (b) od czasu trwania procesu wymuszonej osmozy

badania zaprezentowano również wyniki eksperymentów prowadzonych z użyciem wody redestylowanej jako roztworu zasilającego. Woda redestylowana może stanowić punkt odniesienia, gdyż ma pomijalnie niskie ciśnienie osmotyczne i nie wykazuje obecności żadnych zanieczyszczeń. Zaobserwowano, że wraz z malejącym stężeniem jonów Cl^- w roztworze odbierającym strumień wody ulegał zmniejszeniu. Woda dyfundowała bowiem przez membranę, roztwór odbierający ulegał rozcieńczaniu, a ciśnienie osmotyczne i strumień wody zmniejszały się. W przypadku wymuszonej osmozy ciepłego pofermentu zaobserwowano podobne



Rys. 8.56. Zależność stężenia chlorków w roztworach odbierającym (a) i zasilającym (b) od czasu trwania procesu wymuszonej osmozy

tendencje jak w przypadku wody redestylowanej, jednakże wartości strumienia były znacznie mniejsze niż wartości uzyskane w przypadku wody redestylowanej. Oceniając wpływ czasu trwania procesu na zmianę strumienia wody, zauważono, że maleje on sukcesywnie, prawdopodobnie na skutek obniżającego się ciśnienia osmotycznego roztworu odbierającego oraz postępującego blokowania membrany. Efekt ten stwierdzono niezależnie od stężenia NaCl w roztworze odbierającym. Pod tym względem uzyskane wyniki badań są zgodne z doniesieniami w literaturze przedmiotu [264–266].



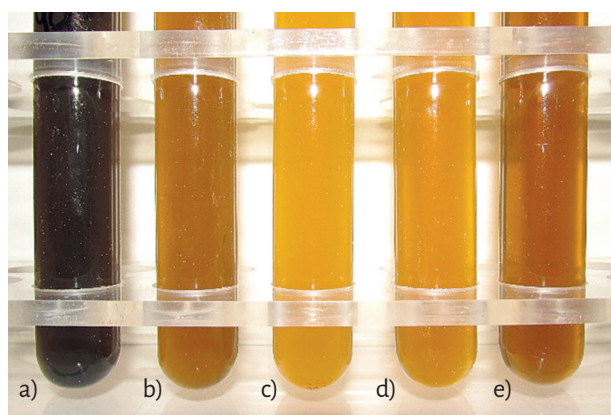
Rys. 8.57. Zależność stężenia RWO i barwy w roztworze odbierającym od czasu trwania procesu wymuszonej osmozy

Na rysunkach 8.55–8.56 przedstawiono odpowiednio zmiany przewodności oraz stężenia chlorków w roztworach zasilającym i odbierającym w funkcji czasu. Przewodność w roztworze zasilającym w nieznacznym stopniu wzrastała wraz z upływem czasu prowadzenia procesu, średnio z 28,9 do 34,2 mS/cm (w przypadku cieczy pofermentacyjnej) i średnio z 0 do 1,9 mS/cm (w przypadku wody redestylowanej), co było spowodowane przenikaniem soli przez membranę. Doniesienia w literaturze przedmiotu [267] wskazują, że membrana o średnim promieniu porów 0,37 nm, stosowana w procesie wymuszonej osmozy, może zatrzymać większość wielowartościowych jonów i zanieczyszczeń organicznych. Jednakże część jonów soli (jon Na^+ o promieniu hydratacyjnym 0,36 nm i jon Cl^- 0,33 nm) [268] była w stanie przeniknąć przez membranę FO, co nazywane jest zwrotnym transportem soli. W roztworze odbierającym przewodność nieco spadała w czasie, co jest wynikiem jego rozcieńczania. Podobne tendencje zaobserwowano, analizując stężenia chlorków w obu roztworach. Strumień wody przepływający przez membranę powodował rozcieńczanie roztworu odbierającego. W tym samym czasie niewielka ilość soli przenikała przez membranę w odwrotnym kierunku (od strony roztworu odbierającego do roztworu zasilającego) dzięki dyfuzji (w przypadku wody redestylowanej) oraz zagęszczaniu (w przypadku cieczy pofermentacyjnej), powodując wzrost stężenia soli w roztworze zasilającym średnio odpowiednio do 625 g/m³ oraz z 4850 do 6820 g/m³ (mol/dm³). Podobne wnioski można znaleźć w pracach [269–272].

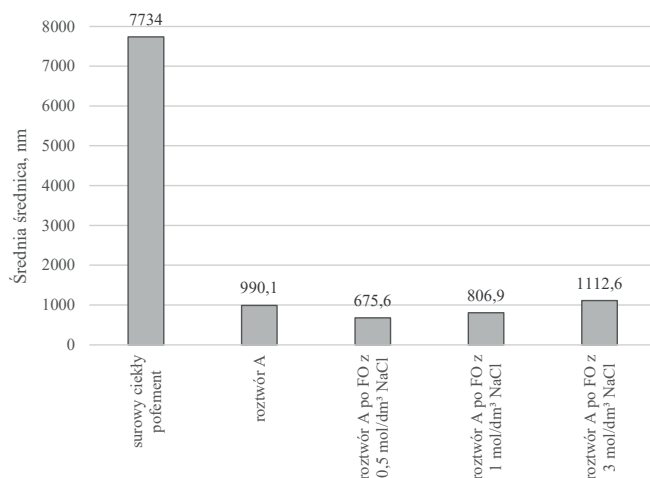
Ze względu na specyfikę procesu wymuszonej osmozy zasadne było sprawdzenie, czy zanieczyszczenia obecne w ciekłej frakcji pofermentu po wytrącaniu struwitu, stanowiącego roztwór

zasilający w prowadzonym procesie, przenikają przez membranę do roztworu odbierającego (w tym przypadku solanki). Wyniki badań zaprezentowane na rys. 8.57 jednoznacznie świadczą o tym, że przenikanie zanieczyszczeń było niewielkie ($<0,1\%$ początkowych ilości zanieczyszczeń). Ilość zanieczyszczeń organicznych określana przez stężenia RWO i barwę w nieznacznym stopniu wzrastała wraz z upływem czasu trwania wymuszonej osmozy oraz wraz ze wzrostem stężenia NaCl w roztworze odbierającym. Przykładowo, po 180 min procesu z użyciem roztworu solanki o stężeniu 3 mol/dm^3 jako roztworu odbierającego na skutek przenikania związków organicznych stężenie RWO wynosiło $2,3 \text{ g C/m}^3$, a intensywność barwy 5 g Pt/m^3 . Ponadto, w roztworze odbierającym oznaczono ChZT oraz BZT₅, jednakże ze względu na to, iż uzyskane ich wartości były na bardzo niskim poziomie, zrezygnowano z przedstawiania ich na wykresie. Uzyskane wyniki badań świadczą o tym, że zastosowana membrana FO jest skuteczną barierą dla związków organicznych transportowanych w kierunku roztwór zasilający–roztwór odbierający.

Ponieważ procesowi wymuszonej osmozy poddano cieplą frakcję pofermentu, w której wcześniej przeprowadzono wytrącanie struwitu (roztwór A ze względu na najodpowiedniejsze pH roztworu kierowanego na membranę osmotyczną) jako zabezpieczenie przed nadmiernym *foulingiem* membrany, analizie poddano także próby oczyszczonego pofermentu pod kątem rozkładu wielkości cząstek oraz zmian potencjału ζ . Efekt wizualny uzyskany podczas oczyszczania komunalnej cieczy pofermentacyjnej na różnych etapach, także w procesie wymuszonej osmozy po wytrącaniu struwitu, można zaobserwować na rys. 8.58. Wykonane



Rys. 8.58. Efekt wizualny uzyskany podczas oczyszczania cieplej frakcji cieczy pofermentacyjnej w procesie wymuszonej osmozy po wytrącaniu struwitu; a – surowa frakcja cieczy pofermentacyjnej, b – roztwór A po wytrącaniu struwitu, c – roztwór A po wymuszonej osmozie z $0,5 \text{ mol/dm}^3$ NaCl, d – roztwór A po wymuszonej osmozie z 1 mol/dm^3 NaCl, e – roztwór A po wymuszonej osmozie z 3 mol/dm^3 NaCl

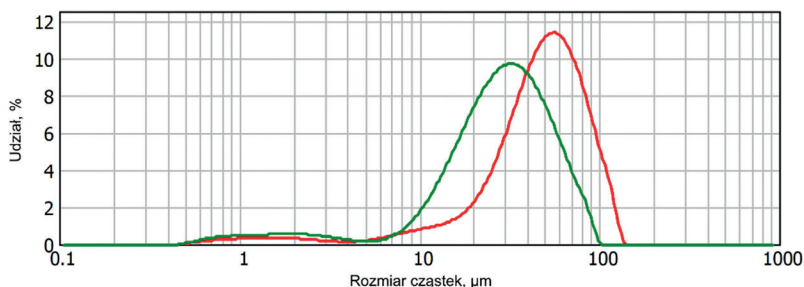


Rys. 8.59. Średnie średnice cząstek w badanych roztworach po wtrącaniu struwitu oraz wymuszonej osmozie

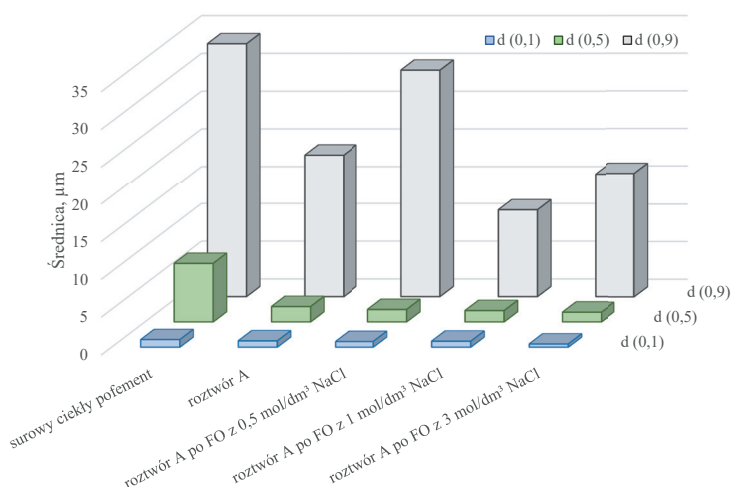
zdjęcie pokazuje, że próbka po wytrącaniu struwitu jest wizualnie porównywalna z próbką po wymuszonej osmozie z zastosowaniem roztworu NaCl o stężeniu 3 mol/dm³ jako roztworu odbierającego. Obie mają kolor rudawy. Najlepiej wydaje się być oczyszczona próbka po wymuszonej osmozie z wykorzystaniem roztworów NaCl o stężeniu 0,5 mol/dm³ oraz 1 mol/dm³ (kolor jasnożółty). Potwierdzają to też pomiary barwy (rysunek 8.57). Wynika to prawdopodobnie z tego, że im większe stężenie NaCl tym większy jest gradient ciśnień osmotycznych, a tym samym większa siła napędowa procesu.

Pomiary rozkładu wielkości cząstek metodą DLS potwierdzają, że najdrobniejsze cząstki (ok. 675 nm) są obecne w próbce po wymuszonej osmozie, gdy w procesie jako roztworu odbierającego używano roztworu NaCl o stężeniu 0,5 mol/dm³. Następna w kolejności jest próbka roztworu NaCl o stężeniu 1 mol/dm³, w której wykazano obecność cząstek o rozmiarach ok. 807 nm. Najgorzej oczyszczona próbka roztworu NaCl o stężeniu 3 mol/dm³ ma cząstki ok. 1113 nm. Można zatem zauważyć, że w procesie oczyszczania metodą wymuszonej osmozy z wcześniejszym wytrącaniem struwitu udało się usunąć frakcję największych cząstek (rys. 8.59).

Wyniki analizy rozkładu wielkości cząstek metodą LD przedstawiono na rys. 8.60–8.61. Metoda ta jest realizowana w warunkach ciągłego mieszania i przepompowywania rozcieńczonej dyspersji przez celkę pomiarową. Warunki nie dają możliwości sedymentacji większych cząstek, towarzyszącej często pomiarom dynamicznego rozpraszania światła, podczas których próbka umieszczona jest w kuwecie i większe cząstki opadają na dno. W przypadku surowego pofermentu uzyskano odpowiednio dolny i górny decyl, równe ok. 1 i 34 μm, a połowa populacji cząstek miała średnicę do ok. 7,7 μm. Sonikacja próbki w trakcie pomiaru rozkładu

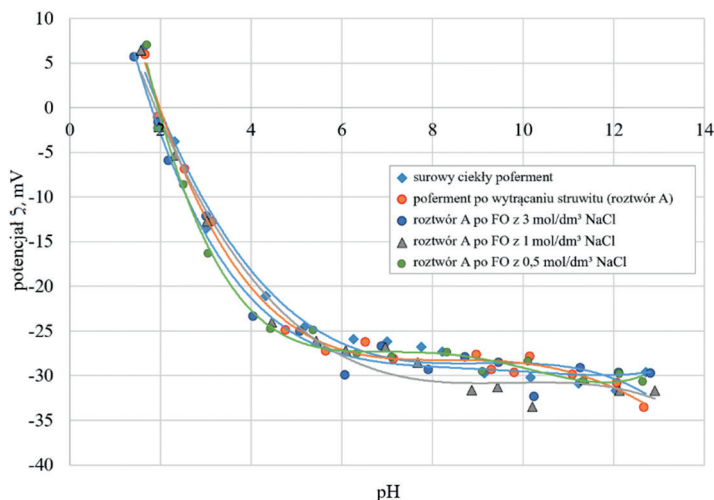


Rys. 8.60. Rozkład wielkości cząstek w surowej frakcji cieczy pofermentacyjnej;
linia czerwona – bez sonikacji, linia zielona – z sonikacją próbki



Rys. 8.61. Rozkład wielkości cząstek w surowej frakcji cieczy pofermentacyjnej,
roztworu A po wytrącaniu struwitu i roztworu odbierającego
(roztworu A po wymuszonej osmozie poprzedzonej strącaniem struwitu)

wielkości cząstek surowego pofermentu pozwoliła zmniejszyć poszczególne średnice (d_{10} , d_{50} i d_{90}) do odpowiednio 0,8, 4,6 i 23 μm (rys. 8.60). Analizując rozkład wielkości cząstek w roztworze A (rys. 8.61), w którym do próbki dawkowano MgCl_2 oraz NaHPO_4 w takiej dawce, aby stosunek molowy N:Mg:P był równy 1:1:1, stwierdzono, że średnice d_{50} i d_{90} uległy zmniejszeniu do odpowiednio 2 i 19 μm w porównaniu do wartości uzyskanych w przypadku surowego pofermentu. Natomiast dolny decyl pozostał w zasadzie niezmienny (wynosił ok. 0,9 μm). Zastosowanie procesu zintegrowanego, łączącego wytrącanie struwitu z wymuszoną osmozą prawie nie zmieniło rozkładu wielkości cząstek w zakresie frakcji najdrobniejszej i średniej. Jedyne dostrzegalne różnice są w zakresie udziału cząstek największych. Uzyskane wyniki potwierdzają, że cząstki pofermentu tworzą aglomeraty, które można łatwo rozbić.



Rys. 8.62. Potencjał ζ surowej cieczy pofermentacyjnej i cieczy pofermentacyjnej po wytrącaniu struwitu i po procesie wymuszonej osmozy przy różnych stężeniach NaCl jako roztworu odbierającego

Pomiary potencjału ζ w zakresie pH 1,2–12,7 pozwoliły na wyznaczenie pH_{IE} . Dla wszystkich badanych próbek wartość ta wynosiła ok. 1,9 (rys. 8.62). Powyżej pH_{IEP} wartość potencjału ζ jest ujemna i osiąga najniższą wartość, tj. -33 mV w przypadku próbek z użyciem roztworów NaCl o stężeniach 1 i 3 mol/dm^3 . Ogólnie rzecz biorąc, przebieg zależności potencjału ζ od pH nie różni się znacząco między próbkami, jedynie surowy poferment oraz próbka po strącaniu struwitu wykazują niższe wartości potencjału ζ przy tym samym pH. Może to świadczyć o tym, że pomimo większej siły jonowej w próbkach po wymuszonej osmozie z elektrolitem (NaCl) potencjał na granicy poślizgu jest większy.

Uzyskane wyniki badań w procesie wymuszonej osmozy wskazują, iż proces ten może być skutecznie wykorzystywany do oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu komunalnego. Umożliwia on odzysk wody, która po usunięciu z niej nadmiaru soli (np. w procesie odwróconej osmozy) może być z powodzeniem wykorzystywana do celów rolniczych.

9. Podsumowanie

Masa pofermentacyjna jest produktem ubocznym (odpadem) powstającym przy wytwarzaniu biogazu. Ze względu na rodzaj surowców używanych do produkcji biogazu, źródła ich pochodzenia oraz stosowane technologie fermentacji zarówno właściwości fizyczno-chemiczne pofermentu, jak i możliwości dalszego wykorzystania go mogą być zróżnicowane. Niejednakowy jest również elementarny skład pofermentów różnego pochodzenia (tabela 9.1). W biogazowniach rolniczych wśród głównych komponentów wsadowych można wyróżnić: odchody zwierzęce (gnojowica świńska lub bydłęca), odpady rolno-spożywcze (odpady owocowo-warzywne, żywność, odpady poubojowe) oraz biomasę lignocelulozową. Z kolei w biogazowniach komunalnych wykorzystuje się wyselekcjonowaną frakcję biodegradowalną odpadów komunalnych, łączącą strumień pochodzący z gospodarstw domowych (tzw. odpady kuchenne) oraz zieleni miejskiej (tzw. odpady zielone).

Tabela 9.1. Elementarny skład suchej masy pofermentów pochodzących z różnych źródeł

Pochodzenie	Udział, %					Źródło
	C	H	N	S	O	
Kiszonka (80%) i obornik	44,1	5,1	3,2	0,3	31,3	[274]
Frakcja organiczna stałych odpadów komunalnych	24,1	1,7	1,5	0,2	16,9	[274]
Osady ściekowe	28,6	3,1	3,4	1,5	16,4	[274]
	20,9	2,5	1,9	0,8	13,5	[275]
	29,6	4,3	4,35	1,58	20,11	[276]
	37,78	3,93	5,04	1,15	20,32	[277]
	25,83	4,14	4,23	0,97	22,70	[278]

Źródło: Oprac. własne na podstawie [273].

Biogazownia komunalna bazująca na frakcji bio jest instalacją zasadniczo podobną do biogazowni rolniczej, rozbudowaną o dodatkowe moduły technologiczne związane ze wstęp-

nym przetwarzaniem odpadów. Obydwa typy biogazowni różnią się również lokalizacją: biogazownie komunalne powstają na terenach zurbanizowanych lub w ich sąsiedztwie, gdzie istnieje lepsza infrastruktura do pozyskania wysokoenergetycznych odpadów, natomiast biogazownie rolnicze są zlokalizowane na terenach wiejskich zasobnych w odpowiednie surowce.

Jak wynika z przeglądu piśmiennictwa, zagadnienie oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu z biogazowni rolniczej leży w obszarze zainteresowań naukowo-badawczych wielu autorów [104, 182, 187, 279–281], niewiele doniesień dotyczy jednak oczyszczania cieczy pofermentacyjnej z biogazowni odpadów komunalnych. Ze względu na to, że oba typy pofermentów zasadniczo różnią się od siebie, niezależnie od wyników uzyskiwanych w przypadku pofermentu rolniczego, należy prowadzić badania związane z pofermentem komunalnym.

W związku z powyższym istotne stają się badania, którym została poświęcona niniejsza monografia, dotyczące możliwości zastosowania procesów membranowych wspomaganych różnymi metodami konwencjonalnymi do oczyszczania cieczy pofermentacyjnej pochodzenia komunalnego.

W pracy przedstawiono tezę, że integracja procesów membranowych z użyciem płaskich polimerowych lub ceramicznych membran z konwencjonalnymi procesami oczyszczania poprawi końcową jakość pofermentu pochodzącego z biogazowni odpadów komunalnych oraz wpłynie na ograniczenie intensywności blokowania membran. W tym celu przeanalizowano zarówno skuteczność podczyszczania ciekłego pofermentu w samodzielnych procesach oczyszczania, jak i w układach łączących nie tylko poszczególne procesy membranowe, ale i prowadzone w różnych wariantach procesy konwencjonalne z filtracją membranową.

Przeprowadzone długoterminowe badania oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu pochodzenia komunalnego potwierdziły założenie, że procesy separacji membranowej pozwalają na zmniejszenie zawartości zanieczyszczeń w badanym roztworze. Ich wspomaganie innymi procesami oczyszczania skutkuje zarówno istotną poprawą końcowej jakości oczyszczanego pofermentu, jak i ograniczeniem intensywności blokowania membran. Jest to możliwe dzięki usunięciu z roztworu związków, które przy braku wstępnego oczyszczania osadzałyby się na powierzchni membrany, blokując ją. W pracy przedstawiono także przydatność procesu wymuszonej osmozy, wskazując go jako alternatywę dla ciśnieniowych procesów membranowych.

Najlepsze rezultaty oczyszczania komunalnej cieczy pofermentacyjnej (pod względem jakości produktu końcowego) uzyskano, stosując proces zintegrowany: sedymentacja/filtracja/koagulacja/sedymentacja/filtracja membranowa przy użyciu membran ceramicznych. Dzięki takiemu połączeniu procesów konwencjonalnych (czas sedymentacji równy 72 h, filtr workowy o średnicy porów $1\ \mu\text{m}$, $10\ \text{g/dm}^3\ \text{FeCl}_3 \cdot 6\ \text{H}_2\text{O}$) z procesem ultrafiltracji przez płaską membranę ceramiczną o *cut-off* 1 kDa uzyskano stopień zmniejszenia ChZT, BZT₅ oraz stężenia RWO w produkcie (permeacie) odpowiednio: 69% (obniżenie z 6 190 do 1 845 g O₂/m³),

62% (z 2 170 do 728 g O₂/m³) oraz 75% (z 3 050 do 720 g C/m³). Uzyskane wartości ChZT, BZT₅ oraz RWO przekraczają wprawdzie jeszcze normy wyznaczone dla wody wykorzystywanej np. w rolnictwie [129, 282], ale tak wysoki stopień usunięcia związków organicznych powoduje, że analizowany roztwór jest odpowiednio przygotowany do ostatniego etapu oczyszczania, np. odwróconej osmozy. Odzyskana w ten sposób z pofermentu woda (po usunięciu nadmiaru soli lub rozcieńczeniu) będzie mogła zostać wykorzystana rolniczo, np. do podlewania upraw lub przygotowania nawozów.

10. Wnioski końcowe

Analiza uzyskanych wyników badań pozwoliła określić możliwości oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu pochodzenia komunalnego w różnych procesach oraz sformułować następujące wnioski:

1. Zastosowanie filtracji jako elementu wstępnego oczyszczania przyczynia się jedynie do eliminacji frakcji zawieszonej w roztworze, a skuteczność oczyszczania zależy od średnicy porów stosowanych filtrów workowych.

2. Użycie procesu sedymentacji na etapie wstępnego oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu umożliwia częściowe sklarowanie roztworu, a tym samym zmniejszenie zawartości większych cząstek w badanym roztworze.

3. Proces koagulacji/chemicznego strącania może być efektywnie wykorzystywany do podczyszczania ciekłego pofermentu, a o skuteczności procesu decyduje rodzaj oraz dawka użytego reagentu. Pod względem skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych z pofermentu najlepsze efekty uzyskano, stosując $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Ta technika wstępnego oczyszczania pofermentu spowodowała istotne zmiany właściwości cząstek pozostałych w roztworze, w tym potencjału ζ (głównie dodatni, wysoki potencjał elektrokinetyczny) i rozkładu wielkości cząstek (przesunięcie w kierunku drobniejszych cząstek).

4. Wprowadzanie do cieczy pofermentacyjnej odpowiedniej ilości MgCl_2 oraz NaH_2PO_4 stwarza możliwość wytrącania struwitu z analizowanego roztworu. Przyjęcie parametrów procesu, tj. pH 9,0, temperatury w zakresie 20–23°C, stosunku molowego N:Mg:P = 5,13:1:1 lub 1:1,1:1,1, czasu reakcji wynoszącego 5 min z szybkością mieszania wynoszącą 160 obr./min, zapewnia wysoką skuteczność wytrącania struwitu z pofermentu.

5. Separacja zanieczyszczeń organicznych z pofermentu jest możliwa również w ciśnieniowych procesach membranowych, a efekt oczyszczania zależy od granicznej rozdzielczości membran – wraz ze wzrostem wartości *cut-off* można było zaobserwować pogorszenie jakości permeatu. Spośród membran polimerowych najlepszą separację zanieczyszczeń umożliwiła membrana nanofiltracyjna NPO30P, natomiast spośród membran ceramicznych – membrana o *cut-off* 1 kDa. Wzrost ciśnienia transmembranowego, materiał membrany ani czas prowadzenia procesu filtracji membranowej nie miały wpływu na właściwości separacyjne.

6. Właściwości transportowe zarówno membran polimerowych, jak i ceramicznych istotnie zależą od ciśnienia transmembranowego, granicznej rozdzielczości membrany oraz czasu eksploatacji membran. Wzrost ciśnienia transmembranowego oraz *cut-off* membran powoduje wzrost wartości strumienia permeatu. Natomiast wraz z upływem czasu pracy wydajność hydrauliczna membran sukcesywnie maleje.

7. Membrany o większych porach (mikrofiltracyjne) są zdecydowanie bardziej podatne na *fouling* niż bardziej zwarte membrany np. nanofiltracyjne.

8. Sekwencyjne oczyszczanie pofermentu przy użyciu membran polimerowych pozwoliło na znaczną poprawę skuteczności oczyszczania pofermentu, a o końcowej jakości permeatu decydowała kombinacja właściwości kolejno zastosowanych membran. Najlepsze rezultaty pod tym względem uzyskano stosując wariant: mikrofiltracja (membrana 0,02 μm) $\rightarrow$ ultrafiltracja (membrana PES 10 kDa) $\rightarrow$ nanofiltracja (membrana NPO30P). Poza tym zastosowanie sekwencji analizowanych technik membranowych pozwoliło częściowo ograniczyć intensywność *foulingu* membran.

9. Zastosowanie do oczyszczania cieczy pofermentacyjnej zintegrowanych procesów w dwóch wariantach: koagulacja/chemiczne strącanie połączone z filtracją przez membrany polimerowe lub ceramiczne roztworu wcześniej podczyszczanego w procesie filtracji i sedymentacji oraz wytrącanie struwitu połączone z filtracją przez membrany ceramiczne, pozwalają na znacznie skuteczniejszą, niż stwierdzoną dla procesów realizowanych samodzielnie, poprawę końcowej jakości badanego roztworu oraz na ograniczenie intensywności blokowania membran. Lepsze efekty oczyszczania pofermentu uzyskano stosując w układach zintegrowanych płaskie membrany ceramiczne.

10. Najlepszą końcową jakość oczyszczanej cieczy pofermentacyjnej uzyskano stosując proces zintegrowany sedymentacja/filtracja/koagulacja/sedymentacja/filtracja membranowa przy użyciu membran ceramicznych (czas sedymentacji równy 72 h, filtr workowy o średnicy porów 1 μm , 10 g/dm³ FeCl₃ · 6 H₂O, membrana o *cut-off* 1 kDa).

11. Przeprowadzone badania nad przydatnością procesu wymuszonej osmozy do oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu pokazały, że proces ten jest skuteczny w kontekście odzysku wody z zanieczyszczonego roztworu, a zastosowanie wytrącania struwitu na etapie podczyszczania roztworu poprawia jego końcową jakość oraz zabezpiecza membrany przed *foulingiem*. Wykonany rozkład wielkości cząstek pokazuje, że tego typu połączenie procesów pozwala usunąć frakcję największych cząstek, a najbardziej jest skuteczny, gdy jako roztwór odbierający stosuje się roztwór NaCl o stężeniu 0,5 mol/dm³.

Bibliografia

1. United Nations Water Scarcity, https://www.unwater.org/app/uploads/2018/10/WaterFacts_water-scarcity_sep2018.pdf (dostęp: 2 stycznia 2022).
2. EEA EEA Report No 12/2021: *Water Resources across Europe — Confronting Water Stress: An Updated Assessment*; 2021.
3. Lieder, M.; Rashid, A. Towards Circular Economy Implementation: A Comprehensive Review in Context of Manufacturing Industry. *Journal of Cleaner Production* 2016, 115, 36–51, doi:10.1016/j.jclepro.2015.12.042.
4. Zaman, A.U. A Comprehensive Study of the Environmental and Economic Benefits of Resource Recovery from Global Waste Management Systems. *Journal of Cleaner Production* 2016, 124, 41–50, doi:10.1016/j.jclepro.2016.02.086.
5. Ghisellini, P.; Cialani, C.; Ulgiati, S. A Review on Circular Economy: The Expected Transition to a Balanced Interplay of Environmental and Economic Systems. *Journal of Cleaner Production* 2016, 114, 11–32, doi:10.1016/j.jclepro.2015.09.007.
6. Jarrett, H. *Environmental Quality in a Growing Economy*; RFF Press, 2013; Vol. 3; ISBN 9781135987985.
7. Stahel, W.; Reday-Mulvey, G. The Potential for Substituting Manpower for Energy.
8. European Commission *Roadmap to a Resource Efficient Europe*; 2011.
9. EC *Europe 2020 — A Strategy for Smart, Sustainable and Inclusive Growth*; 2010.
10. European Commission Communication from the Commission — Towards a Circular Economy: A Zero Waste Programme for Europe. *European Commission* 2014, 398.
11. Scarlat, N.; Dallemand, J.-F.; Fahl, F. Biogas: Developments and Perspectives in Europe. *Renewable Energy* 2018, 129, 457–472, doi:10.1016/j.renene.2018.03.006.
12. Nevzorova, T.; Karakaya, E. Explaining the Drivers of Technological Innovation Systems: The Case of Biogas Technologies in Mature Markets. *Journal of Cleaner Production* 2020, 259, 120819, doi:10.1016/j.jclepro.2020.120819.
13. Martinát, S.; Navrátil, J.; Dvořák, P.; van der Horst, D.; Klusáček, P.; Kunc, J.; Frantál, B. Where AD Plants Wildly Grow: The Spatio-Temporal Diffusion of Agricultural Biogas Production in the Czech Republic. *Renewable Energy* 2016, 95, 85–97, doi:10.1016/j.renene.2016.03.077.

14. Holm-Nielsen, J.B.; al Seadi, T.; Oleskowicz-Popiel, P. The Future of Anaerobic Digestion and Biogas Utilization. *Bioresource Technology* 2009, *100*, 5478–5484, doi:10.1016/j.biortech.2008.12.046.
15. Meyer, A.K.P.; Ehimen, E.A.; Holm-Nielsen, J.B. Future European Biogas: Animal Manure, Straw and Grass Potentials for a Sustainable European Biogas Production. *Biomass and Bioenergy* 2018, *111*, 154–164, doi:10.1016/j.biombioe.2017.05.013.
16. EBA *EBA Statistical Report 2018, Abbreviated Public Edition*; 2018.
17. IEA Outlook for Biogas and Biomethane: Prospects for Organic Growth.
18. EBA *EBA Statistical Report 2020*.
19. Krasuska, E.; Oniszk-Popławska, A.; tysek, M.; Jacyno, M.; Kokosz-Gębska, J.; Trębacz, D.; Wójcik, G. Kwalifikacja Prawna Biogazowi Opartej Na Odpadach Komunalnych, http://www.proakademia.eu/gfx/baza_wiedzy/371/kwalifikacja_prawna_biogazowni_opartej_na_odpadach_komunalnych.pdf (dostęp 6 lipca 2021).
20. de Baere, L.; Mattheeuws, B. Anaerobic Digestion of MSW in Europe. *BioCycle* 2010, *51*, 24–26.
21. Krajowy Ośrodek Wsparcia Rolnictwa *Rejestr Wytwórców Biogazu Rolniczego*; 2021.
22. Urząd Regulacji Energetyki *Sprawozdanie z Działalności Prezesa Urzędu Regulacji Energetyki w 2020 r.*; 2021.
23. IEA Renewables 2019 – Analysis and Forecast to 2024. *International Energy Agency* 2019.
24. Kłojzy-Karczmarczyk, B.; Makoudi, S.; Staszczak, J. Weryfikacja Systemu Selektywnej Zbiórki Odpadów Komunalnych w Zabudowie Wielorodzinnej Na Przykładzie Modelowego Obszaru. *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energii Polskiej Akademii Nauk* 2014, 149–162.
25. Jędrzak, A. *Analiza Dotycząca Ilości Wytwarzanych Oraz Zagospodarowanych Odpadów Ulegających Biodegradacji*; Zielona Góra, 2010.
26. Główny Urząd Statystyczny Baza Danych Lokalnych – Masa Wytworzonych Odpadów Komunalnych Przez Jednego Mieszkańca, <https://bdl.stat.gov.pl/BDL/metadane/cechy/3586> (dostęp: 3 stycznia 2022).
27. Eurostat Generation of Municipal Waste per Capita, https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/cei_pc031/default/table?lang=en (dostęp: 7 lipca 2021).
28. Kulisz, M.; Kujawska, J. Prediction of Municipal Waste Generation in Poland Using Neural Network Modeling. *Sustainability* 2020, *12*, 10088, doi:10.3390/su122310088.
29. Talalaj, I.A.; Walery, M. The Effect of Gender and Age Structure on Municipal Waste Generation in Poland. *Waste Management* 2015, *40*, 3–8, doi:10.1016/j.wasman.2015.03.020.
30. Ernst&Young *Kluczowe Wyzwania w Gospodarcie Odpadami Komunalnymi w Krajach UE-11*; 2010.
31. *Ustawa z Dnia 14 Grudnia 2012 r. o Odpadach* (Dz. U. 2013 Poz. 21).
32. *Ustawa z Dnia 13 Września 1996 r. o Utrzymaniu Czystości i Porządku w Gminach* (Dz. U. 1996 Nr 132 Poz. 622, t.j.: Dz. U. 2021 Poz. 888).

33. Jacyno, M.; Korkosz-Gebska, J.; Krasuska, E.; Milewski, J.; Oniszk-Popławska, A.; Trebacz, D.; Wójcik, G. Koncepcja Biogazowni Wykorzystującej Odpady Komunalne. *Rynek Energii* 2013, 105, 69–77.
34. Siemiątkowski, G.; Nalepa, A.; Binner, E.; Paciorkowski, M.; Glanz, R.; Poluszyńska, J.; Gąsior, D. *Mechaniczno-Biologiczne Przetwarzanie Frakcji Biodegradowalnej. Przewodnik Po Wybranych Technologiach Oraz Metodach Badań i Oceny Odpadów Powstałych w Tych Procesach*; Siemiątkowski, G., Ed.; Wydawnictwo Instytut Śląski sp. z o.o.: Opole, 2012; ISBN 978-83-7511-151-4.
35. Madsen, M.; Holm-Nielsen, J.B.; Esbensen, K.H. Monitoring of Anaerobic Digestion Processes: A Review Perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2011, 15, 3141–3155, doi:10.1016/j.rser.2011.04.026.
36. Gupta, P.; Shekhar Singh, R.; Sachan, A.; Vidyarthi, A.S.; Gupta, A. A Re-Appraisal on Intensification of Biogas Production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012, 16, 4908–4916, doi:10.1016/j.rser.2012.05.005.
37. Wang, X.; Li, Z.; Zhou, X.; Wang, Q.; Wu, Y.; Saino, M.; Bai, X. Study on the Bio-Methane Yield and Microbial Community Structure in Enzyme Enhanced Anaerobic Co-Digestion of Cow Manure and Corn Straw. *Bioresource Technology* 2016, 219, 150–157, doi:10.1016/j.biortech.2016.07.116.
38. Ali, M.; Elreedy, A.; Ibrahim, M.G.; Fujii, M.; Nakatani, K.; Tawfik, A. Regulating Acidogenesis and Methanogenesis for the Separated Bio-Generation of Hydrogen and Methane from Saline-to-Hypersaline Industrial Wastewater. *Journal of Environmental Management* 2019, 250, 109546, doi:10.1016/j.jenvman.2019.109546.
39. Bagi, Z.; Ács, N.; Bálint, B.; Horváth, L.; Dobó, K.; Perei, K.R.; Rákhely, G.; Kovács, K.L. Biotechnological Intensification of Biogas Production. *Applied Microbiology and Biotechnology* 2007, 76, 473–482, doi:10.1007/s00253-007-1009-6.
40. Jędrzak, A. *Biologiczne Przetwarzanie Odpadów*; PWN, 2008.
41. Schomaker, A.H.H.M.; Boerboom, A.A.M.; Visser, A.; Pfeifer, A.E. *Anaerobic Digestion of Agro-Industrial Wastes: Information Networks. Report of AD_ NETT Project FAIR-CT96-2083 (DG12-SSMI)*; 2000.
42. Farno, E.; Baudex, J.C.; Parthasarathy, R.; Eshtiaghi, N. Impact of Temperature and Duration of Thermal Treatment on Different Concentrations of Anaerobic Digested Sludge: Kinetic Similarity of Organic Matter Solubilisation and Sludge Rheology. *Chemical Engineering Journal* 2015, 273, 534–542, doi:10.1016/j.cej.2015.03.097.
43. Karagiannidis, A.; Perkoulidis, G. A Multi-Criteria Ranking of Different Technologies for the Anaerobic Digestion for Energy Recovery of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes. *Bioresource Technology* 2009, 100, 2355–2360, doi:10.1016/j.biortech.2008.11.033.
44. Czerwińska, E.; Kalinowska, K. Warunki Prowadzenia Procesu Fermentacji Metanowej w Biogazowni. *Technika Rolnicza, Ogrodnicza, Leśna* 2014, 2, 12–14.

45. Li, L.; Peng, X.; Wang, X.; Wu, D. Anaerobic Digestion of Food Waste: A Review Focusing on Process Stability. *Bioresource Technology* 2018, 248, 20–28, doi:10.1016/j.biortech.2017.07.012.
46. Chen, S.; Zhang, J.; Wang, X. Effects of Alkalinity Sources on the Stability of Anaerobic Digestion from Food Waste. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy* 2015, 33, 1033–1040, doi:10.1177/0734242X15602965.
47. Weiland, P. Biogas Production: Current State and Perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology* 2010, 85, 849–860, doi:10.1007/s00253-009-2246-7.
48. Deublein, D.; Steinhauser, A. *Biogas from Waste and Renewable Resources*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2008; ISBN 9783527621705.
49. Wang, X.; Lu, X.; Li, F.; Yang, G. Effects of Temperature and Carbon-Nitrogen (C/N) Ratio on the Performance of Anaerobic Co-Digestion of Dairy Manure, Chicken Manure and Rice Straw: Focusing on Ammonia Inhibition. *PLoS ONE* 2014, 9, e97265, doi:10.1371/journal.pone.0097265.
50. Conrad, R.; Bak, F.; Seitz, H.J.; Thebrath, B.; Mayer, H.P.; SchÄ¼tz, H. Hydrogen Turnover by Psychrotrophic Homoacetogenic and Mesophilic Methanogenic Bacteria in Anoxic Paddy Soil and Lake Sediment. *FEMS Microbiology Letters* 1989, 62, 285–293, doi:10.1111/j.1574-6968.1989.tb03382.x.
51. Sumardiono, S. The Effect of COD/N Ratios and PH Control to Biogas Production from Vinasse. *International Journal of Biochemistry Research & Review* 2013, 3, 401–413, doi:10.9734/IJBCRR/2013/3797.
52. Owczuk, M.; Wardzińska, D.; Zamojska-Jaroszewicz, A.; Matuszewska, A. Wykorzystanie Odpadów Biodegradowalnych Do Produkcji Biogazu Jako Alternatywnego Źródła Energii Odnawialnej. *Studia Ecologiae et Bioethicae* 2013, 11, 133–144.
53. Bień, J.; Górski, M.; Gromiec, M.; Kacprzak, M.; Kamizela, T.; Kowalczyk, M.; Neczaj, E.; Pająk, T.; Wystalska, K. *Ekspertyza, Która Będzie Stanowić Materiał Bazowy Do Opracowania Strategii Postępowania z Komunalnymi Osadami Ściekowymi Na Lata 2014–2020*; Częstochowa, 2014.
54. Czop, M.; Kłapcia, E. Management of Pigs' Droppings from a Selected Farm for Energetic Purposes. *Engineering and Protection of Environment* 2017, 20, 5–16, doi:10.17512/ios.2017.1.1.
55. Łucka, I.A.; Kołodziej, A.U.; Szymańska, M.; Piłarski, K. Rolnicze Wykorzystanie Masy Pofermentacyjnej z Biogazowni Rolniczej. In *Wykorzystanie biomasy w energetyce—aspekty ekonomiczne i ekologiczne*; Polskie Towarzystwo Ekonomiczne: Koszalin, 2011, 277–304.
56. Węglarzy, K.; Podkówka, W. *Agro Biogazownia*; Zakład Doświadczalny Instytutu Zootechniki PIB: Grodziec Śląski, 2010.
57. Węglarzy, K.; Skrzyżala, I.; Pellar, A. Agricultural Biogas Plant in Kostkowiec. First Experiences. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering* 2011, 56, 189–192.
58. Merlin Christy, P.; Gopinath, L.R.; Divya, D. A Review on Anaerobic Decomposition and Enhancement of Biogas Production through Enzymes and Microorganisms. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014, 34, 167–173, doi:10.1016/j.rser.2014.03.010.

59. Koszel, M.; Lorenkowicz, E. Agricultural Use of Biogas Digestate as a Replacement Fertilizers. *Agriculture and Agricultural Science Procedia* 2015, 7, 119–124, doi:10.1016/j.aaspro.2015.12.004.
60. Szűcs, B.; Simon, M.; Fülek, G. Anaerobic Pre-Treatment Effects on the Aerobic Degradability of Waste Water Sludge. In Proceedings of the Proceedings of the Internationale Conference ORBIT; 2006, 425–434.
61. Reuland, G.; Sigurnjak, I.; Dekker, H.; Michels, E.; Meers, E. The Potential of Digestate and the Liquid Fraction of Digestate as Chemical Fertiliser Substitutes under the RENDURE Criteria. *Agronomy* 2021, 11, 1374, doi:10.3390/agronomy11071374.
62. Gómez, X.; Cuertos, M.J.; García, A.I.; Morán, A. An Evaluation of Stability by Thermogravimetric Analysis of Digestate Obtained from Different Biowastes. *Journal of Hazardous Materials* 2007, 149, 97–105, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.03.049.
63. Pognani, M.; D'Imporzano, G.; Scaglia, B.; Adani, F. Substituting Energy Crops with Organic Fraction of Municipal Solid Waste for Biogas Production at Farm Level: A Full-Scale Plant Study. *Process Biochemistry* 2009, 44, 817–821, doi:10.1016/j.procbio.2009.03.014.
64. Sakiewicz, P.; Piotrowski, K.; Cebula, J.; Bohdziewicz, J. Alternative Utilization of Protein-Rich Waste by Its Conversion into Biogas in Co-Fermentation Conditions. *Polish Journal of Environmental Studies* 2017, 26, 1225–1231, doi:10.15244/pjoes/68189.
65. Jankowska, E.; Chwiałkowska, J.; Stodolny, M.; Oleskowicz-Popiel, P. Effect of PH and Retention Time on Volatile Fatty Acids Production during Mixed Culture Fermentation. *Bioresource Technology* 2015, 190, 274–280, doi:10.1016/j.biortech.2015.04.096.
66. 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, doi:10.1051/agro/2009010.
67. Barbosa, D.B.P.; Nabel, M.; Jablonowski, N.D. Biogas-Digestate as Nutrient Source for Biomass Production of *Sida Hermaphrodita*, *Zea Mays* L. and *Medicago Sativa* L. *Energy Procedia* 2014, 59, 120–126, doi:10.1016/j.egypro.2014.10.357.
68. Voća, N.; Krička, T.; Ćosić, T.; RupiĆ, V.; Jukić, Ž.; Kalambura, S. Digested Residue as a Fertilizer after the Mesophilic Process of Anaerobic Digestion. *Plant, Soil and Environment* 2011, 51, 262–266, doi:10.17221/3584-PSE.
69. Tambone, F.; Scaglia, B.; D'Imporzano, G.; Schievano, A.; Orzi, V.; Salati, S.; Adani, F. Assessing Amendment and Fertilizing Properties of Digestates from Anaerobic Digestion through a Comparative Study with Digested Sludge and Compost. *Chemosphere* 2010, 81, 577–583, doi:10.1016/j.chemosphere.2010.08.034.
70. Börjesson, P.; Berglund, M. Environmental Systems Analysis of Biogas Systems—Part II: The Environmental Impact of Replacing Various Reference Systems. *Biomass and Bioenergy* 2007, 31, 326–344, doi:10.1016/j.biombioe.2007.01.004.

71. Vaneekhaute, C.; Lebuf, V.; Michels, E.; Belia, E.; Vanrolleghem, P.A.; Tack, F.M.G.; Meers, E. Nutrient Recovery from Digestate: Systematic Technology Review and Product Classification. *Waste and Biomass Valorization* 2017, 8, 21–40, doi:10.1007/s12649-016-9642-x.
72. Kowalczyk-Juśko Alina, Szymańska Magdalena *Poferment Nawozem Dla Rolnictwa*; 2013.
73. Majchrzak, M.; Barwicki, J.; Borek, K.; Wardal, W.; Mazur, K. Evaluation of the Impact of Digestate Formed during Biogas Production on the Content of Heavy Metals in Soil. *Agricultural Engineering* 2015, 19, 15–23, doi:10.14654/ir.2015.154.117.
74. Stinner, W.; Möller, K.; Leithold, G. Effects of Biogas Digestion of Clover/Grass-Leys, Cover Crops and Crop Residues on Nitrogen Cycle and Crop Yield in Organic Stockless Farming Systems. *European Journal of Agronomy* 2008, 29, 125–134, doi:10.1016/j.eja.2008.04.006.
75. Nguyen Van Duy; Vu Dinh, T. Studying on Pig Manure Treatment to Minimize Environmental Pollution and Use Bioenergy. *International journal of environmental and rural development* 2010, 1, 73–77.
76. Uludag-Demirer, S.; Demirer, G.N. Post-Anaerobic Treatability and Residual Biogas Potential of Digestate. *Biomass Conversion and Biorefinery* 2021, doi:10.1007/s13399-021-01290-7.
77. Babae, A.; Shayegan, J.; Roshani, A. Anaerobic Slurry Co-Digestion of Poultry Manure and Straw: Effect of Organic Loading and Temperature. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 2013, 11, 15, doi:10.1186/2052-336X-11-15.
78. Sahlström, L. A Review of Survival of Pathogenic Bacteria in Organic Waste Used in Biogas Plants. *Bioresource Technology* 2003, 87, 161–166, doi:10.1016/S0960-8524(02)00168-2.
79. Kratzeisen, M.; Starcevic, N.; Martinov, M.; Maurer, C.; Müller, J. Applicability of Biogas Digestate as Solid Fuel. *Fuel* 2010, 89, 2544–2548, doi:10.1016/j.fuel.2010.02.008.
80. Kosiński, P. Zagospodarowanie Substancji Pofermentacyjnej z Biogazowni Rolniczej. *PE Paliwa* 2015, 20–22.
81. Vaneekhaute, C.; Meers, E.; Michels, E.; Buysse, J.; Tack, F.M.G. Ecological and Economic Benefits of the Application of Bio-Based Mineral Fertilizers in Modern Agriculture. *Biomass and Bioenergy* 2013, 49, 239–248, doi:10.1016/j.biombioe.2012.12.036.
82. Łagocka, A.; Kamiński, M.; Cholewiński, M.; Pospolita, W. Korzyści Ekologiczne Ze Stosowania Pofermentu z Biogazowni Rolniczych Jako Nawozu Organicznego. *Kosmos – Problemy Nauk Biologicznych* 2016, 4, 601–607.
83. Petersen, S.O.; Sommer, S.G.; Béline, F.; Burton, C.; Dach, J.; Dourmad, J.Y.; Leip, A.; Misselbrook, T.; Nicholson, F.; Poulsen, H.D.; et al. Recycling of Livestock Manure in a Whole-Farm Perspective. *Livestock Science* 2007, 112, 180–191, doi:10.1016/j.livsci.2007.09.001.
84. Magrí, A.; Teira-Esmatges, M.R. Assessment of a Composting Process for the Treatment of Beef Cattle Manure. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 2015, 50, 430–438, doi:10.1080/03601234.2015.1011942.

85. Magrí, A. Research Trends on Nutrient Management From Digestates Assessed Using a Bibliometric Approach. *Frontiers in Sustainable Food Systems* 2018, 2, 1–13, doi:10.3389/fsufs.2018.00040.
86. Massara, T.M.; Malamis, S.; Guisasola, A.; Baeza, J.A.; Noutsopoulos, C.; Katsou, E. A Review on Nitrous Oxide (N₂O) Emissions during Biological Nutrient Removal from Municipal Wastewater and Sludge Reject Water. *Science of The Total Environment* 2017, 596–597, 106–123, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.03.191.
87. Arthurson, V. Closing the Global Energy and Nutrient Cycles through Application of Biogas Residue to Agricultural Land – Potential Benefits and Drawback. *Energies* 2009, 2, 226–242, doi:10.3390/en20200226.
88. Clarke, B.O.; Smith, S.R. Review of ‘Emerging’ Organic Contaminants in Biosolids and Assessment of International Research Priorities for the Agricultural Use of Biosolids. *Environment International* 2011, 37, 226–247, doi:10.1016/j.envint.2010.06.004.
89. NICHOLSON, F.A.; HUMPHRIES, S.; ANTHONY, S.G.; SMITH, S.R.; CHADWICK, D.; CHAMBERS, B.J. A Software Tool for Estimating the Capacity of Agricultural Land in England and Wales for Recycling Organic Materials (ALLOWANCE). *Soil Use and Management* 2012, 28, 307–317, doi:10.1111/j.1475-2743.2012.00410.x.
90. Bateman, A.; van der Horst, D.; Boardman, D.; Kansal, A.; Carliell-Marquet, C. Closing the Phosphorus Loop in England: The Spatio-Temporal Balance of Phosphorus Capture from Manure versus Crop Demand for Fertiliser. *Resources, Conservation and Recycling* 2011, 55, 1146–1153, doi:10.1016/j.resconrec.2011.07.004.
91. Svoboda, N.; Taube, F.; Wienforth, B.; Kluß, C.; Kage, H.; Herrmann, A. Nitrogen Leaching Losses after Biogas Residue Application to Maize. *Soil and Tillage Research* 2013, 130, 69–80, doi:10.1016/j.still.2013.02.006.
92. Askri, A.; Laville, P.; Trémier, A.; Houot, S. Influence of Origin and Post-Treatment on Greenhouse Gas Emissions After Anaerobic Digestate Application to Soil. *Waste and Biomass Valorization* 2016, 7, 293–306, doi:10.1007/s12649-015-9452-6.
93. Walsh, J.J.; Jones, D.L.; Edwards-Jones, G.; Williams, A.P. Replacing Inorganic Fertilizer with Anaerobic Digestate May Maintain Agricultural Productivity at Less Environmental Cost. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 2012, 175, 840–845, doi:10.1002/jpln.201200214.
94. Baldé, H.; VanderZaag, A.C.; Burt, S.D.; Wagner-Riddle, C.; Crolla, A.; Desjardins, R.L.; MacDonald, D.J. Methane Emissions from Digestate at an Agricultural Biogas Plant. *Bioresource Technology* 2016, 216, 914–922, doi:10.1016/j.biortech.2016.06.031.
95. Gioelli, F.; Dinuccio, E.; Balsari, P. Residual Biogas Potential from the Storage Tanks of Non-Separated Digestate and Digested Liquid Fraction. *Bioresource Technology* 2011, 102, 10248–10251, doi:10.1016/j.biortech.2011.08.076.

96. Pedrazzi, S.; Allesina, G.; Belló, T.; Rinaldini, C.A.; Tartarini, P. Digestate as Bio-Fuel in Domestic Furnaces. *Fuel Processing Technology* 2015, *130*, 172–178, doi:10.1016/j.fuproc.2014.10.006.
97. Monlau, F.; Sambusiti, C.; Ficara, E.; Aboulkas, A.; Barakat, A.; Carrère, H. New Opportunities for Agricultural Digestate Valorization: Current Situation and Perspectives. *Energy & Environmental Science* 2015, *8*, 2600–2621, doi:10.1039/C5EE01633A.
98. Stefaniuk, M.; Oleszczuk, P. Characterization of Biochars Produced from Residues from Biogas Production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2015, *115*, 157–165, doi:10.1016/j.jaap.2015.07.011.
99. Sambusiti, C.; Monlau, F.; Barakat, A. Bioethanol Fermentation as Alternative Valorization Route of Agricultural Digestate According to a Biorefinery Approach. *Bioresource Technology* 2016, *212*, 289–295, doi:10.1016/j.biortech.2016.04.056.
100. Fuchs, W.; Drosch, B. Assessment of the State of the Art of Technologies for the Processing of Digestate Residue from Anaerobic Digesters. *Water Science and Technology* 2013, *67*, 1984–1993, doi:10.2166/wst.2013.075.
101. Tambone, F.; Terruzzi, L.; Scaglia, B.; Adani, F. Composting of the Solid Fraction of Digestate Derived from Pig Slurry: Biological Processes and Compost Properties. *Waste Management* 2015, *35*, 55–61, doi:10.1016/j.wasman.2014.10.014.
102. Tambone, F.; Orzi, V.; D'Imporzano, G.; Adani, F. Solid and Liquid Fractionation of Digestate: Mass Balance, Chemical Characterization, and Agronomic and Environmental Value. *Bioresource Technology* 2017, *243*, 1251–1256, doi:10.1016/j.biortech.2017.07.130.
103. Czekąła, W.; Pilarski, K.; Dach, J.; Janczak, D. Analiza Możliwości Zagospodarowania Pofermentu z Biogazowni. *Technika Rolnicza Ogrodnicza Leśna* 2012, *4*, 11–13.
104. Monfet, E.; Aubry, G.; Ramirez, A.A. Nutrient Removal and Recovery from Digestate: A Review of the Technology. *Biofuels* 2018, *9*, 247–262, doi:10.1080/17597269.2017.1336348.
105. Chiew, Y.L.; Spångberg, J.; Baky, A.; Hansson, P.-A.; Jönsson, H. Environmental Impact of Recycling Digested Food Waste as a Fertilizer in Agriculture—A Case Study. *Resources, Conservation and Recycling* 2015, *95*, 1–14, doi:10.1016/j.resconrec.2014.11.015.
106. Möller, K.; Stinner, W. Effects of Different Manuring Systems with and without Biogas Digestion on Soil Mineral Nitrogen Content and on Gaseous Nitrogen Losses (Ammonia, Nitrous Oxides). *European Journal of Agronomy* 2009, *30*, 1–16, doi:10.1016/j.eja.2008.06.003.
107. Podkówka, Z. Właściwości Substancji Pofermentacyjnej. In *Agrobiogazownia*; Węglarzy, K., Podkówka, W., Eds.; Iz PIB ZD, Grodziec Śląski, 2010, 48–53.
108. Podkówka, Z. Substancja Pofermentacyjna. In *Biogaz rolniczy—odnawialne źródło energii—teoria i praktyczne zastosowanie*; Podkówka, W., Podkówka, Z., Kowalczyk-Juśko, A., Eds.; Powszechne Wydawnictwo Leśne, Warszawa, 2012, 112–117.
109. European Parliament *Energy Policy: General Principles*; 2020.

110. *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/2001 z Dnia 11 Grudnia 2018 r. w Sprawie Promowania Stosowania Energii Ze Źródeł Odnawialnych (Dz.U. L 328 z 21.12.2018, s. 82).*
111. *Ministerstwo Aktywów Państwowych Krajowy Plan Na Rzecz Energii i Klimatu Na Lata 2021-2030; 2019.*
112. *Ustawa z Dnia 10 Lipca 2007 r. o Nawozach i Nawożeniu (Dz. U. 2007 Nr 147 Poz. 1033, Tekst Jednolity Dz. U. z 2021 r. Poz. 76).*
113. *Rozporządzenie Ministerstwa Klimatu z Dnia 2 Stycznia 2020 r. w Sprawie Katalogu Odpadów (Dz. U. z 2020 Poz. 10).*
114. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z Dnia 20 Stycznia 2015 r. w Sprawie Procesu Odzysku R10 (Dz. U. 2015 Poz. 132).*
115. *Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z Dnia 18 Czerwca 2008 r. w Sprawie Wykonania Niektórych Przepisów Ustawy o Nawozach i Nawożeniu (Dz. U. 2008 Nr 119 Poz. 765).*
116. *Obwieszczenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z Dnia 5 Września 2019 r. w Sprawie Ogłoszenia Jednolitego Tekstu Rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi w Sprawie Szczegółowego Sposobu Stosowania Nawozów Oraz Prowadzenia Szkoleń z Zakresu Ich Stos.*
117. *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z Dnia 19 Listopada 2008 r. w Sprawie Odpadów Oraz Uchylająca Niektóre Dyrektywy (Dz.U. L 312 z 22.11.2008, s. 3).*
118. *Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) Nr 1069/2009 z Dnia 21 Października 2009 r. Określające Przepisy Sanitarne Dotyczące Produktów Ubocznych Pochodzenia Zwierzęcego i Produktów Pochodnych, Nieprzeznaczonych Do Spożycia Przez Ludzi, i Uchyl.*
119. *Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/741 z Dnia 25 Maja 2020 r. w Sprawie Minimalnych Wymogów Dotyczących Ponownego Wykorzystania Wody.*
120. *Decyzja Komisji z Dnia 22 Stycznia 2001 r. Zmieniająca Decyzję 2000/532/WE Zastępującą Decyzję 94/3/WE, Ustanawiającą Wykaz Odpadów Zgodnie z Art. 1 Lit. a) Dyrektywy Rady 75/442/EWG w Sprawie Odpadów, Oraz Decyzję Rady 94/904/WE Ustanawiającą Wykaz Odpad.*
121. *Decyzja Komisji z Dnia 18 Grudnia 2014 r. Zmieniająca Decyzję 2000/532/WE w Sprawie Wykazu Odpadów Zgodnie z Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE.*
122. *Komisja Europejska Komunikat Komisji Rady i Parlamentu Europejskiego w Sprawie Komunikat Wyjaśniający Dotyczący Odpadów i Produktów Ubocznych; 2007.*
123. *Ustawa z Dnia 13 Kwietnia 2007 r. o Zapobieganiu Szkodom w Środowisku i Ich Naprawie (Dz.U. 2007 Nr 75 Poz. 493).*
124. *Ustawa z Dnia 27 Kwietnia 2001 r. Prawo Ochrony Środowiska (Dz.U. 2001 Nr 62 Poz. 627).*
125. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z Dnia 1 Września 2016 r. w Sprawie Sposobu Prowadzenia Oceny Zanieczyszczenia Powierzchni Ziemi (Dz. U. 2016 Poz. 1395).*
126. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z Dnia 6 Lutego 2015 r. w Sprawie Komunalnych Osadów Ściekowych (Dz. U. Poz. 257).*

127. Ustawa z Dnia 30 Sierpnia 2002 o Systemie Oceny Zgodności (Dz. U. 2002 Nr 166 Poz. 1360).
128. Ustawa z Dnia 20 Lipca 2017 Prawo Wodne (Dz. U. 2017 Poz. 1566).
129. Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z Dnia 12 Lipca 2019 r. w Sprawie Substancji Szczególnie Szkodliwych Dla Środowiska Wodnego Oraz Warunków, Jakich Należy Spełnić Przy Wprowadzaniu Do Wód Lub Do Ziemi Ścieków, a Także Przy Odprowadzaniu Wód Opadowych Lub Roztopowych Do Wód Lub Do Urządzeń Wodnych.
130. *Optimising Water Reuse in the EU. Public Consultation Analysis Report*; Luxembourg, 2015.
131. Curkowski, A.; Oniszk-Popławska, A.; Wiśniewski, G.; Zowski, M. *Mała Biogazownia Rolnicza z Lokalnym Zagospodarowaniem Ciepła Odpadowego i Masy Pofermentacyjnej*; Fundacja Instytut na rzecz Ekorozwoju, 2011.
132. Ginalski, Z. *Substraty Dla Biogazowni Rolniczych*; 2011.
133. Zapałowska, A.; Gacek, T. Ekonomiczne Aspekty Pozyskiwania i Wykorzystania Biogazu. *Polish Journal for Sustainable Development* 2019, 23, 81–89, doi:10.15584/pjsd.2019.23.2.9.
134. Zieniewicz, R. Wykorzystanie Pofermentu Do Nawożenia Zgodnie z Obowiązującymi Przepisami Prawa, <https://www.farmer.pl/produkcja-roslinna/nasiennictwo/wykorzystanie-pofermentu-donawozenia-zgodnie-z-obowiazujacymi-przepisami-prawa,99216.html> (dostęp: 12 lipca 2021).
135. Fechter, M.; Kraume, M. Digestate Treatment Techniques. *Technical Transactions Mechanics* 2016, 1–M, 95–106.
136. Urbanowska, A.; Kotas, P.; Kabsch-Korbutowicz, M. Charakterystyka i Metody Zagospodarowania Masy Pofermentacyjnej Powstającej w Biogazowniach. *Ochrona Środowiska* 2019, 41, 39–45.
137. Drosig, B.; Fuchs, W.; al Seadi, T.; Madsen, M.; Linke, B. *Nutrient Recovery by Biogas Digestate Processing*; 2015.
138. Bauer, A.; Mayr, H.; Hopfner-Sixt, K.; Amon, T. Detailed Monitoring of Two Biogas Plants and Mechanical Solid–Liquid Separation of Fermentation Residues. *Journal of Biotechnology* 2009, 142, 56–63, doi:10.1016/j.jbiotec.2009.01.016.
139. Mudryk, K.; Frączek, J.; Jewiarz, M.; Wróbel, M.; Dziedzic, K. Analysis of Mechanical Dewatering of Digestate. *Agricultural Engineering* 2016, 20, 157–166, doi:10.1515/agriceng-2016-0073.
140. Bartkowiak, A.; Jadczyzyn, T.; Mac, J.; Matros, B.; Matyka, M.; Mielcarek, P.; Rzeźnik, W.; Stekla, J.; Talarczyk, W.; Zbytek, Z. *Różne Aspekty Wykorzystania Biomasy Pofermentacyjnej*; Rzeźnik Wojciech, Ed.; 2017.
141. Agarwal, A.; Sharma, R.; Tripathi, A.D.; others Biofuel from Microalgae. In *Bioenergy Research: Biomass Waste to Energy*; Springer, 2021, 55–83.
142. Wakeman, R.J. Separation Technologies for Sludge Dewatering. *Journal of Hazardous Materials* 2007, 144, 614–619, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.084.

143. Fuchs, W.; Wäger, F.; Kirchmayr, R.; Braun, R.; Drosig, B. Digestate Treatment: Comparison and Assessment of Existing Technologies. In Proceedings of the Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste; Venice, Italy, 2010.
144. Marszałek, M.; Kowalski, Z.; Makara, A. Rozdział Gnojowicy Na Frakcje Przy Użyciu Sedymentacji i Filtracji Ciśnieniowej. *Czasopismo Techniczne* 2012, 17, 125–134.
145. Zeng, Y.; de Guardia, A.; Dabert, P. Improving Composting as a Post-Treatment of Anaerobic Digestate. *Bioresource Technology* 2016, 201, 293–303, doi:10.1016/j.biortech.2015.11.013.
146. Barzee, T.J.; Edalati, A.; El-Mashad, H.; Wang, D.; Scow, K.; Zhang, R. Digestate Biofertilizers Support Similar or Higher Tomato Yields and Quality Than Mineral Fertilizer in a Subsurface Drip Fertigation System. *Frontiers in Sustainable Food Systems* 2019, 3, 58, doi:10.3389/fsufs.2019.00058.
147. Kowalska, I.; Kabsch-Korbutowicz, M.; Majewska-Nowak, K.; Pietraszek, M. Removal of Detergents from Industrial Wastewater in Ultrafiltration Process. *Environment Protection Engineering* 2005, 31, 207–219.
148. Kim, I. tae; Ahn, K. Characteristics of Coagulation Treatment for Wood Tar Waste Water in a Biomass Gasification Plant. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* 2015, 37, 573–577, doi:10.4491/KSEE.2015.37.10.573.
149. Zhan, Y.; Dong, H.; Yin, F.; Yue, C. The Combined Process of Paper Filtration and Ultrafiltration for the Pretreatment of the Biogas Slurry from Swine Manure. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2018, 15, 1894, doi:10.3390/ijerph15091894.
150. Johnson, G.; Culkin, B.; Stowell, L. *Manure Filtration Article*.
151. Richter, L.; Wichern, M.; Grömping, M.; Robecke, U.; Haberkamp, J. Ammonium Recovery from Process Water of Digested Sludge Dewatering by Membrane Contactors. *Water Practice and Technology* 2020, 15, 84–91, doi:10.2166/wpt.2020.002.
152. Pieters, J.G.; Neukermans, G.G.J.; Colanbeen, M.B.A. Farm-Scale Membrane Filtration of Sow Slurry. *Journal of Agricultural Engineering Research* 1999, 73, 403–409, doi:10.1006/jaer.1999.0435.
153. Masse, L.; Mondor, M.; Dubreuil, J. Aging of RO Membranes Processing Swine Wastewater. *Transactions of the ASABE* 2013, 56, 1571–1578, doi:10.13031/trans.56.10021.
154. Into, M.; Jönsson, A.-S.; Lengdén, G. Reuse of Industrial Wastewater Following Treatment with Reverse Osmosis. *Journal of Membrane Science* 2004, 242, 21–25, doi:10.1016/j.memsci.2003.07.027.
155. Lin, H.; Gan, J.; Rajendran, A.; Reis, C.E.R.; Hu, B. Phosphorus Removal and Recovery from Digestate after Biogas Production. In *Biofuels—Status and Perspective*; InTech, 2015.
156. Ghernaout, D.; Elboughdiri, N.; Ghareba, S.; Salih, A. Coagulation Process for Removing Algae and Algal Organic Matter—An Overview. *OALib* 2020, 07, 1–21, doi:10.4236/oalib.1106272.
157. Duan, J.; Gregory, J. Coagulation by Hydrolysing Metal Salts. *Advances in Colloid and Interface Science* 2003, 100–102, 475–502, doi:10.1016/S0001-8686(02)00067-2.

158. Qiu, Z.; Zheng, T.; Dai, Q.; Chen, J. Sulfide and Arsenic Compounds Removal from Liquid Digestate by Ferric Coagulation and Toxicity Evaluation. *Water Environment Research* 2019, 91, 1613–1623, doi:10.1002/wer.1160.
159. J. A. DeBusk; J. Arogo Ogejo; K. F. Knowlton; N. G. Love Chemical Phosphorus Removal for Separated Flushed Dairy Manure. *Applied Engineering in Agriculture* 2008, 24, 499–506, doi:10.13031/2013.25142.
160. Lorick, D.; Macura, B.; Ahlström, M.; Grimvall, A.; Harder, R. Effectiveness of Struvite Precipitation and Ammonia Stripping for Recovery of Phosphorus and Nitrogen from Anaerobic Digestate: A Systematic Review. *Environmental Evidence* 2020, 9, 27, doi:10.1186/s13750-020-00211-x.
161. Corona, F.; Hidalgo, D.; Martín-Marroquín, J.M.; Meers, E. Study of Pig Manure Digestate Pre-Treatment for Subsequent Valorisation by Struvite. *Environmental Science and Pollution Research* 2021, 28, 24731–24743, doi:10.1007/s11356-020-10918-6.
162. Melgaço, L.; Robles-Aguilar, A.; Meers, E.; Mota, C. Phosphorus Recovery from Liquid Digestate by Chemical Precipitation Using Low-cost Ion Sources. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2021, 96, 2891–2900, doi:10.1002/jctb.6842.
163. Sotoft, L.F.; Pryds, M.B.; Nielsen, A.K.; Norddahl, B. Process Simulation of Ammonia Recovery from Biogas Digestate by Air Stripping with Reduced Chemical Consumption. In *Computer Aided Chemical Engineering*; 2015; Vol. 37, 2465–2470.
164. Törnwall, E.; Pettersson, H.; Thorin, E.; Schwede, S. Post-Treatment of Biogas Digestate—An Evaluation of Ammonium Recovery, Energy Use and Sanitation. *Energy Procedia* 2017, 142, 957–963, doi:10.1016/j.egypro.2017.12.153.
165. Capodaglio, A.G.; Hlavínek, P.; Raboni, M. Physico-Chemical Technologies for Nitrogen Removal from Wastewaters: A Review. *Ambiente e Agua – An Interdisciplinary Journal of Applied Science* 2015, 10, 481–498, doi:10.4136/ambi-agua.1618.
166. Shi, L.; Simplicio, W.S.; Wu, G.; Hu, Z.; Hu, H.; Zhan, X. Nutrient Recovery from Digestate of Anaerobic Digestion of Livestock Manure: A Review. *Current Pollution Reports* 2018, 4, 74–83, doi:10.1007/s40726-018-0082-z.
167. Soczek, A. Zastosowanie Polimerów w Celu Eliminacji Osadzania Struwitu i Osadów Wapniowych. *Forum eksploatatora* 2003, 1, 10–12.
168. Tabernacki, K. Struwit w Miejskich Oczyszczalniach Ścieków. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 2002, 12, 447–449.
169. Gorazda, K.; Wzorek, Z.; Jodko, M.; Nowak, A.K. Struwit – Właściwości Fizykochemiczne i Zastosowanie. Cz. I. *Chemik* 2004, 57, 9–13.
170. Zych, B. Struwit – Korzyści Czy Kłopoty? *Forum Eksploatatora* 2001, 10, 9.

171. Siciliano, A.; Limonti, C.; Curcio, G.M.; Molinari, R. Advances in Struvite Precipitation Technologies for Nutrients Removal and Recovery from Aqueous Waste and Wastewater. *Sustainability* 2020, 12, 7538, doi:10.3390/su12187538.
172. Ye, Z.; Shen, Y.; Ye, X.; Zhang, Z.; Chen, S.; Shi, J. Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: Property of Aggregates. *Journal of Environmental Sciences* 2014, 26, 991–1000, doi:10.1016/S1001-0742(13)60536-7.
173. Tansel, B.; Lunn, G.; Monje, O. Struvite Formation and Decomposition Characteristics for Ammonia and Phosphorus Recovery: A Review of Magnesium-Ammonia-Phosphate Interactions. *Chemosphere* 2018, 194, 504–514, doi:10.1016/j.chemosphere.2017.12.004.
174. Moulessehou, A.; Gallart-Mateu, D.; Harrache, D.; Djaroud, S.; de la Guardia, M.; Kameche, M. Conductimetric Study of Struvite Crystallization in Water as a Function of PH. *Journal of Crystal Growth* 2017, 471, 42–52, doi:10.1016/j.jcrysgro.2017.05.011.
175. Li, X.; Guo, J.; Dong, R.; Ahring, B.K.; Zhang, W. Properties of Plant Nutrient: Comparison of Two Nutrient Recovery Techniques Using Liquid Fraction of Digestate from Anaerobic Digester Treating Pig Manure. *Science of The Total Environment* 2016, 544, 774–781, doi:10.1016/j.scitotenv.2015.11.172.
176. Çelen, I.; Türker, M. Recovery of Ammonia as Struvite from Anaerobic Digester Effluents. *Environmental Technology* 2001, 22, 1263–1272, doi:10.1080/09593332208618192.
177. le Corre, K.S.; Valsami-Jones, E.; Hobbs, P.; Jefferson, B.; Parsons, S.A. Agglomeration of Struvite Crystals. *Water Research* 2007, 41, 419–425, doi:10.1016/j.watres.2006.10.025.
178. Rahman, Md.M.; Salleh, M.A.Mohd.; Rashid, U.; Ahsan, A.; Hossain, M.M.; Ra, C.S. Production of Slow Release Crystal Fertilizer from Wastewaters through Struvite Crystallization – A Review. *Arabian Journal of Chemistry* 2014, 7, 139–155, doi:10.1016/j.arabjc.2013.10.007.
179. Yan, H.; Shih, K. Effects of Calcium and Ferric Ions on Struvite Precipitation: A New Assessment Based on Quantitative X-Ray Diffraction Analysis. *Water Research* 2016, 95, 310–318, doi:10.1016/j.watres.2016.03.032.
180. Fang, C.; Zhang, T.; Jiang, R.; Ohtake, H. Phosphate Enhance Recovery from Wastewater by Mechanism Analysis and Optimization of Struvite Settleability in Fluidized Bed Reactor. *Scientific Reports* 2016, 6, 32215, doi:10.1038/srep32215.
181. Ohlinger, K.N.; Young, T.M.; Schroeder, E.D. Postdigestion Struvite Precipitation Using a Fluidized Bed Reactor. *Journal of Environmental Engineering* 2000, 126, 361–368, doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2000)126:4(361).
182. Gienau, T.; Brüß, U.; Kraume, M.; Rosenberger, S. Nutrient Recovery from Biogas Digestate by Optimised Membrane Treatment. *Waste and Biomass Valorization* 2018, 9, 2337–2347, doi:10.1007/s12649-018-0231-z.

183. Iwashita, T.; Katayanagi, H.; Miki, N. Needle-Type in Situ Water Content Sensor with Polyethersulfone Polymer Membrane. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2011, 154, 41–45, doi:10.1016/j.snb.2009.11.019.
184. Rodil, R.; Schrader, S.; Moeder, M. Non-Porous Membrane-Assisted Liquid–Liquid Extraction of UV Filter Compounds from Water Samples. *Journal of Chromatography A* 2009, 1216, 4887–4894, doi:10.1016/j.chroma.2009.04.042.
185. Peter-Varbanets, M.; Zurbrügg, C.; Swartz, C.; Pronk, W. Decentralized Systems for Potable Water and the Potential of Membrane Technology. *Water Research* 2009, 43, 245–265, doi:10.1016/j.watres.2008.10.030.
186. Wiszniowski, J.; Robert, D.; Surmacz-Gorska, J.; Miksch, K.; Weber, J. v. Landfill Leachate Treatment Methods: A Review. *Environmental Chemistry Letters* 2006, 4, 51–61, doi:10.1007/s10311-005-0016-z.
187. Świątczak, P.; Cydzik-Kwiatkowska, A.; Zielińska, M. Treatment of Liquid Phase of Digestate from Agricultural Biogas Plant in a System with Aerobic Granules and Ultrafiltration. *Water* 2019, 11, 104, doi:10.3390/w11010104.
188. Urbanowska, A.; Polowczyk, I.; Kabsch-Korbutowicz, M. Treatment of Municipal Waste Biogas Plant Digestate Using Physico-Chemical and Membrane Processes. *Desalination and Water Treatment* 2021, 214, 214–223, doi:10.5004/dwt.2021.26661.
189. Baker, R.W. *Membrane Technology and Applications*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2012; ISBN 9781118359686.
190. Warsinger, D.M.; Chakraborty, S.; Tow, E.W.; Plumlee, M.H.; Bellona, C.; Loutatidou, S.; Karimi, L.; Mikelonis, A.M.; Achilli, A.; Ghassemi, A.; et al. A Review of Polymeric Membranes and Processes for Potable Water Reuse. *Progress in Polymer Science* 2018, 81, 209–237, doi:10.1016/j.progpolymsci.2018.01.004.
191. He, Z.; Lyu, Z.; Gu, Q.; Zhang, L.; Wang, J. Ceramic-Based Membranes for Water and Wastewater Treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2019, 578, 123513, doi:10.1016/j.colsurfa.2019.05.074.
192. Sondhi, R.; Bhave, R.; Jung, G. Applications and Benefits of Ceramic Membranes. *Membrane Technology* 2003, 2003, 5–8, doi:10.1016/S0958-2118(03)11016-6.
193. Amin, S.K.; Hassan, M.; Abdallah, H. An Overview of Production and Development of Ceramic Membranes Solid Waste Management and Pollution Prevention View Project 1st International Conference for Membrane Technology & Its Applications View Project. *International Journal of Applied Engineering Research* 2016, 11, 7708–7721.
194. Zou, D.; Fan, Y. State-of-the-Art Developments in Fabricating Ceramic Membranes with Low Energy Consumption. *Ceramics International* 2021, 47, 14966–14987, doi:10.1016/j.ceramint.2021.02.195.

195. Li, K.; Tan, X.; Liu, Y. Single-Step Fabrication of Ceramic Hollow Fibers for Oxygen Permeation. *Journal of Membrane Science* 2006, 272, 1–5, doi:10.1016/j.memsci.2005.11.053.
196. Millipore Product Catalog, C3258 Filtration Disks, <http://www.millipore.com/catalogue/module/C3258> (dostęp 15 marca 2022).
197. Uniceram Advanced Materials Ceramic Membrane Filters, <http://www.uniceramusa.com/cmfm.htm> (dostęp 15 marca 2022).
198. Goncharuk, V. v.; Kucheruk, D. D.; Balakina, M. N.; Dul'neva, T. Yu. Water Treatment by Baromembrane Methods Based on Ceramic Membranes. *Journal of Water Chemistry and Technology* 2009, 31, 396–404, doi:10.3103/S1063455X09060083.
199. Chevereau, E.; Zouaoui, N.; Limousy, L.; Dutournié, P.; Déon, S.; Bourseau, P. Surface Properties of Ceramic Ultrafiltration TiO₂ Membranes: Effects of Surface Equilibriums on Salt Retention. *Desalination* 2010, 255, 1–8, doi:10.1016/j.desal.2009.12.007.
200. Kavanaugh, M. C. Modified Coagulation for Improved Removal of Trihalomethane Precursors. *Journal—American Water Works Association* 1978, 70, 613–620, doi:10.1002/j.1551-8833.1978.tb04256.x.
201. Tałałaj, I. A. Zastosowanie Odwróconej Osmozy w Procesie Oczyszczania Ocieków. *Ekonomia i Środowisko* 2013, 93–106.
202. Chiumenti, R.; Chiumenti, A.; da Borso, F. Digestate Treatment by Means of a Full Scale Membrane System: An Innovative Method for Managing Surplus Nitrogen and for Valorising Farm Effluents. In Proceedings of the 14th Ramiran International Conference; Lisbon, Portugal, 2010.
203. Fernandes, F.; Silkina, A.; Fuentes-Grünwald, C.; Wood, E. E.; Ndovela, V. L. S.; Oatley-Radcliffe, D. L.; Lovitt, R. W.; Llewellyn, C. A. Valorising Nutrient-Rich Digestate: Dilution, Settlement and Membrane Filtration Processing for Optimisation as a Waste-Based Media for Microalgal Cultivation. *Waste Management* 2020, 118, 197–208, doi:10.1016/j.wasman.2020.08.037.
204. Salud Camilleri-Rumbau, M.; Popovic, O.; Briceño, K.; Errico, M.; Sørensen, L. F.; Christensen, K. V.; Norddahl, B. Ultrafiltration of Separated Digestate by Tubular Membranes: Influence of Feed Pretreatment on Hydraulic Performance and Heavy Metals Removal. *Journal of Environmental Management* 2019, 250, 109404, doi:10.1016/j.jenvman.2019.109404.
205. Camilleri-Rumbau, M. S.; Norddahl, B.; Wei, J.; Christensen, K. V.; Sørensen, L. F. Microfiltration and Ultrafiltration as a Post-Treatment of Biogas Plant Digestates for Producing Concentrated Fertilizers. *Desalination and Water Treatment* 2015, 55, 1639–1653, doi:10.1080/19443994.2014.989638.
206. Qi, B.; Jiang, X.; Wang, H.; Li, J.; Zhao, Q.; Li, R.; Wang, W. Resource Recovery from Liquid Digestate of Swine Wastewater by an Ultrafiltration Membrane Bioreactor (UF-MBR) and Reverse

- Osmosis (RO) Process. *Environmental Technology & Innovation* 2021, 24, 101830, doi:10.1016/j.eti.2021.101830.
207. Zielińska, M.; Mikucka, W. Membrane Filtration for Valorization of Digestate from the Anaerobic Treatment of Distillery Stillage. *DESALINATION AND WATER TREATMENT* 2021, 215, 60–68, doi:10.5004/dwt.2021.26772.
208. Gerardo, M.L.; Aljohani, N.H.M.; Oatley-Radcliffe, D.L.; Lovitt, R.W. Moving towards Sustainable Resources: Recovery and Fractionation of Nutrients from Dairy Manure Digestate Using Membranes. *Water Research* 2015, 80, 80–89, doi:10.1016/j.watres.2015.05.016.
209. Camilleri-Rumbau, M.S.; Briceño, K.; Fjerbæk Søtoft, L.; Christensen, K.V.; Roda-Serrat, M.C.; Errico, M.; Norddahl, B. Treatment of Manure and Digestate Liquid Fractions Using Membranes: Opportunities and Challenges. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2021, 18, 3107, doi:10.3390/ijerph18063107.
210. Yue, C.; Dong, H.; Chen, Y.; Shang, B.; Wang, Y.; Wang, S.; Zhu, Z. Direct Purification of Digestate Using Ultrafiltration Membranes: Influence of Pore Size on Filtration Behavior and Fouling Characteristics. *Membranes* 2021, 11, 179, doi:10.3390/membranes11030179.
211. Kabsch-Korbutowicz, M. Zastosowanie procesu wymuszonej osmozy do odsalania i odnowy wody. *Ochrona Srodowiska* 2016, 38, 9–14.
212. Ge, Q.; Ling, M.; Chung, T.-S. Draw Solutions for Forward Osmosis Processes: Developments, Challenges, and Prospects for the Future. *Journal of Membrane Science* 2013, 442, 225–237, doi:10.1016/j.memsci.2013.03.046.
213. Kucera, J. *Desalination*; Kucera, J., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2014; Vol. 9781118208526; ISBN 9781118904855.
214. ForwardOsmosisTech Guide to Forward Osmosis Membranes, www.forwardosmosistech.com/forward-osmosis-membranes (dostęp 15 marca 2022).
215. Li, L.; Shi, W.; Yu, S. Research on Forward Osmosis Membrane Technology Still Needs Improvement in Water Recovery and Wastewater Treatment. *Water* 2019, 12, 107, doi:10.3390/w12010107.
216. Korenak, J.; Hélix-Nielsen, C.; Bukšek, H.; Petrinić, I. Efficiency and Economic Feasibility of Forward Osmosis in Textile Wastewater Treatment. *Journal of Cleaner Production* 2019, 210, 1483–1495, doi:10.1016/j.jclepro.2018.11.130.
217. Jafarinejad, S. Forward Osmosis Membrane Technology for Nutrient Removal/Recovery from Wastewater: Recent Advances, Proposed Designs, and Future Directions. *Chemosphere* 2021, 263, 128116, doi:10.1016/j.chemosphere.2020.128116.
218. Corzo, B.; de la Torre, T.; Sans, C.; Escorihuela, R.; Navea, S.; Malfeito, J.J. Long-Term Evaluation of a Forward Osmosis-Nanofiltration Demonstration Plant for Wastewater Reuse in Agriculture. *Chemical Engineering Journal* 2018, 338, 383–391, doi:10.1016/j.cej.2018.01.042.

219. Ang, W.L.; Mohammad, A.W.; Johnson, D.; Hilal, N. Unlocking the Application Potential of Forward Osmosis through Integrated/Hybrid Process. *Science of The Total Environment* 2020, 706, 136047, doi:10.1016/j.scitotenv.2019.136047.
220. Wu, Z.; Zou, S.; Zhang, B.; Wang, L.; He, Z. Forward Osmosis Promoted In-Situ Formation of Struvite with Simultaneous Water Recovery from Digested Swine Wastewater. *Chemical Engineering Journal* 2018, 342, 274–280, doi:10.1016/j.cej.2018.02.082.
221. Li, Y.; Xu, Z.; Xie, M.; Zhang, B.; Li, G.; Luo, W. Resource Recovery from Digested Manure Centrate: Comparison between Conventional and Aquaporin Thin-Film Composite Forward Osmosis Membranes. *Journal of Membrane Science* 2020, 593, 117436, doi:10.1016/j.memsci.2019.117436.
222. Ezugbe, E.; Kweinor Tetteh, E.; Rathilal, S.; Asante-Sackey, D.; Amo-Duodu, G. Desalination of Municipal Wastewater Using Forward Osmosis. *Membranes* 2021, 11, 119, doi:10.3390/membranes11020119.
223. Jashrapuria, K.; Singh, S.P. Forward Osmosis in Desalination and Wastewater Treatment. In; 2021, 157–175.
224. Minier-Matar, J.; Hussain, A.; Janson, A.; Wang, R.; Fane, A.G.; Adham, S. Application of Forward Osmosis for Reducing Volume of Produced/Process Water from Oil and Gas Operations. *Desalination* 2015, 376, 1–8, doi:10.1016/j.desal.2015.08.008.
225. Ang, W.L.; Wahab Mohammad, A.; Johnson, D.; Hilal, N. Forward Osmosis Research Trends in Desalination and Wastewater Treatment: A Review of Research Trends over the Past Decade. *Journal of Water Process Engineering* 2019, 31, 100886, doi:10.1016/j.jwpe.2019.100886.
226. Wu, Z.; Zou, S.; Zhang, B.; Wang, L.; He, Z. Forward Osmosis Promoted In-Situ Formation of Struvite with Simultaneous Water Recovery from Digested Swine Wastewater. *Chemical Engineering Journal* 2018, 342, 274–280, doi:10.1016/j.cej.2018.02.082.
227. Camilleri-Rumbau, M.S.; Soler-Cabezas, J.L.; Christensen, K.V.; Norddahl, B.; Mendoza-Roca, J.A.; Vincent-Vela, M.C. Application of Aquaporin-Based Forward Osmosis Membranes for Processing of Digestate Liquid Fractions. *Chemical Engineering Journal* 2019, 371, 583–592, doi:10.1016/j.cej.2019.02.029.
228. MERCK CAS 1305-78-8, https://www.merckmillipore.com/PL/pl/product/Calcium-oxide-from-marble,MDA_CHEM-102109 (dostęp 15 marca 2022).
229. Avantor Iron(III) Chloride Hexahydrate Safety Data Sheet, https://www.avantorsciences.com/stibo/search/sds000005117_gb_6n.pdf (dostęp 15 marca 2022).
230. Kemipol Safety Data Sheet – Iron(III) Sulfate(VI) Solution – PIX 112, 113, 122, 123, http://62.129.212.100/img/pdf/en_karty_2007/pix.pdf (dostęp 15 marca 2022).
231. Michael S Massey; Jessica G Davis; Ron E Sheffield; James A Ippolito Struvite Production from Dairy Wastewater and Its Potential as a Fertilizer for Organic Production in Calcareous Soils. In Proceedings of the International Symposium on Air Quality and Waste Management for

- Agriculture, 16-19 September 2007, Broomfield, Colorado; American Society of Agricultural and Biological Engineers: St. Joseph, MI, 2007, 23.
232. Kim, D.; Ryu, H.-D.; Kim, M.-S.; Kim, J.; Lee, S.-I. Enhancing Struvite Precipitation Potential for Ammonia Nitrogen Removal in Municipal Landfill Leachate. *Journal of Hazardous Materials* 2007, 146, 81–85, doi:10.1016/j.jhazmat.2006.11.054.
233. 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, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.11.025.
234. Moerman, W.; Carballa, M.; Vandekerckhove, A.; Derycke, D.; Verstraete, W. Phosphate Removal in Agro-Industry: Pilot- and Full-Scale Operational Considerations of Struvite Crystallization. *Water Research* 2009, 43, 1887–1892, doi:10.1016/j.watres.2009.02.007.
235. Burns, R.T.; Moody, L.B.; Celen, I.; Buchanan, J.R. Optimization of Phosphorus Precipitation from Swine Manure Slurries to Enhance Recovery. *Water Science and Technology* 2003, 48, 139–146, doi:10.2166/wst.2003.0037.
236. Zeng, L.; Li, X. Nutrient Removal from Anaerobically Digested Cattle Manure by Struvite Precipitation. *Journal of Environmental Engineering and Science* 2006, 5, 285–294, doi:10.1139/s05-027.
237. Siciliano, A. Assessment of Fertilizer Potential of the Struvite Produced from the Treatment of Methanogenic Landfill Leachate Using Low-Cost Reagents. *Environmental Science and Pollution Research* 2016, 23, 5949–5959, doi:10.1007/s11356-015-5846-z.
238. Doyle, J.D.; Parsons, S.A. Struvite Formation, Control and Recovery. *Water Research* 2002, 36, 3925–3940, doi:10.1016/S0043-1354(02)00126-4.
239. Huang, H.; Xiao, D.; Zhang, Q.; Ding, L. Removal of Ammonia from Landfill Leachate by Struvite Precipitation with the Use of Low-Cost Phosphate and Magnesium Sources. *Journal of Environmental Management* 2014, 145, 191–198, doi:10.1016/j.jenvman.2014.06.021.
240. Siciliano, A.; Rosa, S. de Recovery of Ammonia in Digestates of Calf Manure through a Struvite Precipitation Process Using Unconventional Reagents. *Environmental Technology* 2014, 35, 841–850, doi:10.1080/09593330.2013.853088.
241. Chempur Karta Charakterystyki Substancji Chemicznej – Sodu Diwodorofosforan Bezwodny, http://chempur.pl/pliki/karty_charakterystyk/sodu_fosforan_I_bezwodny.pdf (dostęp 15 marca 2022).
242. Chempur Karta Charakterystyki Substancji Chemicznej – Chlorek Magnezu, http://chempur.pl/pliki/karty_charakterystyk/magnezu_chlorek_6h.pdf (dostęp 15 marca 2022).
243. Wolska, J.; Smolinska-Kempisty, K.; Bryjak, M.; Kujawski, W. Polypropylene Membranes with the Double Sensitivity Effect. *Journal of Applied Polymer Science* 2015, 132, 41763, doi:10.1002/app.41763.

-
244. MANN+HUMMEL Water & Fluid Solutions Flat Sheet Membrane Data Sheets Available online: <https://www.microdyn-nadir.com/flat-sheet-membrane-data-sheets/> (dostęp 15 marca 2022).
245. Sterlitech Forward Osmosis (FO) Membranes, <https://www.sterlitech.com/forward-osmosis-membranes.html> (dostęp 15 marca 2022).
246. Sterlitech Ceramic Membrane Filters. https://www.sterlitech.com/media/wysiwyg/pdfs/Sterlitech_Catalog2016_Ceramic_.pdf (dostęp 15 marca 2022).
247. Bortolotti, M.; Lutterotti, L.; Lonardelli, I. ReX: A Computer Program for Structural Analysis Using Powder Diffraction Data. *Journal of Applied Crystallography* 2009, 42, 538–539, doi:10.1107/S0021889809008309.
248. Atkins, P.; de Paula, J.; Keeler, J. *Atkin's Physical Chemistry*, 11th Ed; 2017.
249. John Bratby *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment – Third Edition*; 2016.
250. Agrawal, S.; Guest, J.S.; Cusick, R.D. Elucidating the Impacts of Initial Supersaturation and Seed Crystal Loading on Struvite Precipitation Kinetics, Fines Production, and Crystal Growth. *Water Research* 2018, 132, 252–259, doi:10.1016/j.watres.2018.01.002.
251. Uysal, A.; Yilmazel, Y.D.; Demirer, G.N. The Determination of Fertilizer Quality of the Formed Struvite from Effluent of a Sewage Sludge Anaerobic Digester. *Journal of Hazardous Materials* 2010, 181, 248–254, doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.004.
252. Cieřlik, B.; Konieczka, P. A Review of Phosphorus Recovery Methods at Various Steps of Wastewater Treatment and Sewage Sludge Management. The Concept of “No Solid Waste Generation” and Analytical Methods. *Journal of Cleaner Production* 2017, 142, 1728–1740, doi:10.1016/j.jclepro.2016.11.116.
253. Jaffer, Y.; Clark, T.A.; Pearce, P.; Parsons, S.A. Potential Phosphorus Recovery by Struvite Formation. *Water Research* 2002, 36, 1834–1842, doi:10.1016/S0043-1354(01)00391-8.
254. Manzoor, M.A.P.; Mujeeburahiman, M.; Duwal, S.R.; Rekha, P.D. Investigation on Growth and Morphology of in Vitro Generated Struvite Crystals. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* 2019, 17, 566–570, doi:10.1016/j.bcab.2019.01.023.
255. Li, H.; Yao, Q.-Z.; Wang, Y.-Y.; Li, Y.-L.; Zhou, G.-T. Biomimetic Synthesis of Struvite with Biogenic Morphology and Implication for Pathological Biomineralization. *Scientific Reports* 2015, 5, 7718, doi:10.1038/srep07718.
256. Prywer, J.; Torzewska, A. Biomineralization of Struvite Crystals by *Proteus Mirabilis* from Artificial Urine and Their Mesoscopic Structure. *Crystal Research and Technology* 2010, 45, 1283–1289, doi:10.1002/crat.201000344.
257. Ariyanto, E.; Sen, T.K.; Ang, H.M. The Influence of Various Physico-Chemical Process Parameters on Kinetics and Growth Mechanism of Struvite Crystallisation. *Advanced Powder Technology* 2014, 25, 682–694, doi:10.1016/j.appt.2013.10.014.

258. Kabsch-Korbutowicz, M. Ultrafiltration as a Method of Separation of Natural Organic Matter from Water. *Materials Science-Poland* 2008, 26, 17–27.
259. Field, R. Fundamentals of Fouling. In *Membrane Technology*; Wiley Online Books; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2010; Vol. 4, 1–23.
260. Kov, Z.; Samhaber, W. Characterization of Nanofiltration Membranes with Uncharged Solutes. *Membrantechnika* 2008, 12, 22–36.
261. Córdova, A.; Astudillo, C.; Giorno, L.; Guerrero, C.; Conidi, C.; Illanes, A.; Cassano, A. Nanofiltration Potential for the Purification of Highly Concentrated Enzymatically Produced Oligosaccharides. *Food and Bioproducts Processing* 2016, 98, 50–61, doi:10.1016/j.fbp.2015.11.005.
262. Salgin, S.; Salgin, U.; Soyer, N. Streaming Potential Measurements of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes to Determine Salt Effects on Membrane Zeta Potential. *International Journal of Electrochemical Science* 2013, 8, 4073–4084.
263. Salinas-Rodriguez, S.G.; Amy, G.L.; Schippers, J.C.; Kennedy, M.D. The Modified Fouling Index Ultrafiltration Constant Flux for Assessing Particulate/Colloidal Fouling of RO Systems. *Desalination* 2015, 365, 79–91, doi:10.1016/j.desal.2015.02.018.
264. HOLLOWAY, R.; CHILDRESS, A.; DENNETT, K.; CATH, T. Forward Osmosis for Concentration of Anaerobic Digester Centrate. *Water Research* 2007, 41, 4005–4014, doi:10.1016/j.watres.2007.05.054.
265. Wang, L.; Li, T.; Chu, H.; Zhang, W.; Huang, W.; Dong, B.; Wu, D.; Chen, F. Natural Organic Matter Separation by Forward Osmosis: Performance and Mechanisms. *Water Research* 2021, 191, 116829, doi:10.1016/j.watres.2021.116829.
266. Almoalimi, K.; Liu, Y.-Q. Fouling and Cleaning of Thin Film Composite Forward Osmosis Membrane Treating Municipal Wastewater for Resource Recovery. *Chemosphere* 2022, 288, 132507, doi:10.1016/j.chemosphere.2021.132507.
267. Xie, M.; Nghiem, L.D.; Price, W.E.; Elimelech, M. Comparison of the Removal of Hydrophobic Trace Organic Contaminants by Forward Osmosis and Reverse Osmosis. *Water Research* 2012, 46, 2683–2692, doi:10.1016/j.watres.2012.02.023.
268. Israelachvili, J.N. *Intermolecular and Surface Forces*; Elsevier, 2011; ISBN 9780123919274.
269. Liu, X.; Wu, J.; Liu, C.; Wang, J. Removal of Cobalt Ions from Aqueous Solution by Forward Osmosis. *Separation and Purification Technology* 2017, 177, 8–20, doi:10.1016/j.seppur.2016.12.025.
270. Eddouibi, J.; Abderafi, S.; Vaudreuil, S.; Bounahmidi, T. Water Desalination by Forward Osmosis: Dynamic Performance Assessment and Experimental Validation Using MgCl₂ and NaCl as Draw Solutes. *Computers & Chemical Engineering* 2021, 149, 107313, doi:10.1016/j.compchemeng.2021.107313.

271. Phillip, W.A.; Yong, J.S.; Elimelech, M. Reverse Draw Solute Permeation in Forward Osmosis: Modeling and Experiments. *Environmental Science & Technology* 2010, 44, 5170–5176, doi:10.1021/es100901n.
272. Hickenbottom, K.L.; Hancock, N.T.; Hutchings, N.R.; Appleton, E.W.; Beaudry, E.G.; Xu, P.; Cath, T.Y. Forward Osmosis Treatment of Drilling Mud and Fracturing Wastewater from Oil and Gas Operations. *Desalination* 2013, 312, 60–66, doi:10.1016/j.desal.2012.05.037.
273. Pawlak-Kruczek, H.; Niedzwiecki, L.; Sieradzka, M.; Mlonka-Mędrala, A.; Baranowski, M.; Serafin-Tkaczuk, M.; Magdziarz, A. Hydrothermal Carbonization of Agricultural and Municipal Solid Waste Digestates – Structure and Energetic Properties of the Solid Products. *Fuel* 2020, 275, 117837, doi:10.1016/j.fuel.2020.117837.
274. Parmar, K.R.; Ross, A.B. Integration of Hydrothermal Carbonisation with Anaerobic Digestion; Opportunities for Valorisation of Digestate. *Energies* 2019, 12, 1586, doi:10.3390/en12091586.
275. Wang, S.; Persson, H.; Yang, W.; Jönsson, P.G. Pyrolysis Study of Hydrothermal Carbonization-Treated Digested Sewage Sludge Using a Py-GC/MS and a Bench-Scale Pyrolyzer. *Fuel* 2020, 262, 116335, doi:10.1016/j.fuel.2019.116335.
276. Wilk, M.; Magdziarz, A.; Jayaraman, K.; Szymańska-Chargot, M.; Gökalp, I. Hydrothermal Carbonization Characteristics of Sewage Sludge and Lignocellulosic Biomass. A Comparative Study. *Biomass and Bioenergy* 2019, 120, 166–175, doi:10.1016/j.biombioe.2018.11.016.
277. Aragón-Briceño, C.; Ross, A.B.; Camargo-Valero, M.A. Evaluation and Comparison of Product Yields and Bio-Methane Potential in Sewage Digestate Following Hydrothermal Treatment. *Applied Energy* 2017, 208, 1357–1369, doi:10.1016/j.apenergy.2017.09.019.
278. Gao, N.; Li, Z.; Quan, C.; Miskolczy, N.; Egedy, A. A New Method Combining Hydrothermal Carbonization and Mechanical Compression In-Situ for Sewage Sludge Dewatering: Bench-Scale Verification. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2019, 139, 187–195, doi:10.1016/j.jaap.2019.02.003.
279. Đurđević, D.; Hulenić, I. Anaerobic Digestate Treatment Selection Model for Biogas Plant Costs and Emissions Reduction. *Processes* 2020, 8, 142, doi:10.3390/pr8020142.
280. Szymańska, M.; Szara, E.; Sosulski, T.; Wąs, A.; van Pruissen, G.W.P.; Cornelissen, R.L.; Borowik, M.; Konkol, M. A Bio-Refinery Concept for N and P Recovery—A Chance for Biogas Plant Development. *Energies* 2019, 12, 155, doi:10.3390/en12010155.
281. Świątczak, P.; Cydzik-Kwiatkowska, A.; Zielińska, M. Treatment of the Liquid Phase of Digestate from a Biogas Plant for Water Reuse. *Bioresource Technology* 2019, 276, 226–235, doi:10.1016/j.biortech.2018.12.077.
282. Dyrektywa Rady z Dnia 21 Maja 1991 r. Dotycząca Oczyszczania Ścieków Komunalnych (91/271/EWG).

Purification of municipal liquid digestate fraction using integrated membrane processes

The decrease in the availability of non-renewable resources is the reason why strategies related to environmental protection are changing towards the development of the so-called „clean production“. They can be realized e.g., by eliminating or reducing the amount of generated pollution and by manufacturing reusable products. According to the principles of „clean production“ the generated waste should constitute new, full value products.

The growing amount of municipal waste is both an environmental and economic problem. Therefore, actions are taken to reduce the generation of waste and to recover the substances contained in it. Currently, the most beneficial method of waste utilization is anaerobic biological treatment, leading to the production of green energy (biogas) and organic fertilizer. The operation of a biogas plant is associated with the creation of large amounts of digestate, approximately equivalent to the weight of the substrates used in the fermentation process.

One of the rational ways of utilizing the digestate is to recover water and nutrients, which in turn can be used for agricultural purposes without the need for storage or sold on the fertilizer market. Recently, due to the progressive deficit of water used in agriculture, among others, digestate is increasingly treated not only as an alternative fertilizer, but also as a source of water. The use of reclaimed water for irrigation of crops requires such treatment, that possible pollutants from fermented biomass do not return to the environment.

This publication presents research on the possibility of using integrated membrane processes to purify liquid digestate, in order to recover water from it for agricultural purposes. The subject of the study was the liquid fraction of the digestate from a biogas plant processing the organic fraction of municipal waste located in one of the Polish waste management facilities in the Lower Silesia Province. In the first stage, the efficiency of the pre-treatment of the liquid digestate fraction by conventional treatment processes, i.e., filtration, sedimentation, coagulation/chemical precipitation and struvite precipitation, was examined. In the second stage, the purification of liquid digestate using pressure-driven membrane processes (MF, UF, NF) with flat polymeric and ceramic membranes was analysed. In the next part of the study, the effectiveness of integrated systems combining both individual membrane processes and con-

ventional processes with membrane filtration was determined. In the last stage of the study, the usefulness of the forward osmosis process for the reclamation of water from liquid digestate was evaluated as an alternative to pressure-driven membrane processes. The influence of selected parameters on the efficiency of the processes analysed was also determined.

The application of integrated processes for the purification of liquid digestate in following configurations: micro-/ultra-/nanofiltration, coagulation/chemical precipitation combined with filtration through polymer or ceramic membranes of the solution previously purified by filtration and sedimentation, and struvite precipitation combined with filtration on ceramic membranes, allowed for a much more effective improvement of the final quality of the examined solution and for the reduction of membrane fouling than that observed for the processes carried out independently. Moreover, it was shown that better effects of digestate purification were obtained by using flat ceramic membranes in integrated systems. The possibility of using the forward osmosis process to recover water from the digestion fluid was also confirmed. The application of struvite precipitation at the solution pre-treatment stage improved its final quality. Best results in terms of digestate liquid fraction treatment and final water quality were achieved for sedimentation/straining/coagulation/sedimentation/ceramic membrane filtration (72 h of sedimentation, 1 μm bag filter, 10 g/dm^3 $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, membrane *cut-off* 1 kDa).

The obtained results prove that so far unused water from municipal digestion fluid (after further treatment) can be used in agriculture. Such activities will lead to an improvement in both the functioning of the economy and environmental protection.

Keywords: digestate, municipal waste biogas plant, microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, forward osmosis, integrated process

Spis treści

Wykaz ważniejszych skrótów i symboli	5
1. Wprowadzenie	7
2. Cel, zakres i teza pracy	9
3. Odnawialne źródła energii w świetle gospodarki o obiegu zamkniętym	11
3.1. Gospodarka o obiegu zamkniętym a biogazownie	11
3.2. Koncepcja biogazowni opartej na odpadach komunalnych	16
3.2.1. Proces fermentacji metanowej w biogazowni komunalnej	18
3.2.2. Czynniki decydujące o przebiegu procesu fermentacji metanowej	20
4. Masa pofermentacyjna – właściwości i oddziaływanie na środowisko	23
4.1. Charakterystyka substancji pofermentacyjnej	23
4.2. Oddziaływanie masy pofermentacyjnej na środowisko przyrodnicze	28
5. Status prawny masy pofermentacyjnej	31
6. Metody zagospodarowania masy pofermentacyjnej	39
6.1. Możliwości wykorzystania masy pofermentacyjnej	39
6.2. Separacja masy pofermentacyjnej	40
6.2.1. Wykorzystanie frakcji stałej pofermentu	43
6.3. Metody oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu	43
6.3.1. Procesy membranowe w oczyszczaniu cieczy pofermentacyjnej	47
7. Metodyka badań	55
7.1. Roztwór badawczy	55
7.2. Reagenty	57
7.2.1. Reagenty stosowane w procesie koagulacji/chemicznego strącania	57
7.2.2. Reagenty stosowane w procesie wytrącania struwitu	57
7.2.3. Membrany	58
7.2.4. Pozostałe materiały	60

7.3. Instalacje laboratoryjne oraz sposób prowadzenia badań	61
7.3.1. Koagulacja/chemiczne strącanie	61
7.3.2. Wytrącanie struwitu	62
7.3.3. Ciśnieniowa filtracja membranowa	64
7.3.4. Wymuszona osmoza	66
7.3.5. Zintegrowany proces membranowy	67
7.4. Przygotowanie materiałów	70
7.4.1. Membrany polimerowe	70
7.4.2. Membrany ceramiczne	70
7.5. Metody badawcze	71
7.5.1. Metody analityczne	71
7.5.2. Oznaczenie rozkładu wielkości cząstek	73
7.5.3. Pomiar potencjału ζ	74
7.5.4. Pomiar kąta zwilżania membran	74
7.5.5. Pomiar średniej wielkości porów membran ceramicznych	75
7.6. Parametry służące do oceny wyników badań	76
7.6.1. Współczynnik zmniejszania (usunięcia/retencji) zanieczyszczeń	76
7.6.2. Strumień permeatu	77
7.6.3. Opór membran	77
7.6.4. Ciśnienie osmotyczne	78
8. Wyniki badań i ich analiza	79
8.1. Podczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu	79
8.1.1. Podczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu w procesie filtracji	79
8.1.2. Podczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu w procesie sedymentacji	80
8.1.3. Podczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu w procesie koagulacji/chemicznego strącania	81
8.1.4. Podczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu przez wytrącanie struwitu	90
8.2. Oczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu z biogazowni odpadów komunalnych w ciśnieniowych procesach membranowych	99
8.2.1. Właściwości membran polimerowych i ceramicznych	99
8.2.2. Oczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu z użyciem płaskich membran polimerowych	105
8.2.3. Oczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu z użyciem płaskich membran ceramicznych	108

8.2.4. Porównanie właściwości separacyjnych i transportowych membran organicznych i nieorganicznych w procesie filtracji membranowej	115
8.3. Oczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu w zintegrowanych procesach membranowych	116
8.3.1. Sekwencyjne oczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu z wykorzystaniem płaskich membran polimerowych	117
8.3.2. Skuteczność oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu w procesie zintegrowanym: sedymentacja/filtracja/koagulacja/sedymentacja/filtracja membranowa przy użyciu membran polimerowych	122
8.3.3. Skuteczność oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu w procesie zintegrowanym: sedymentacja/filtracja/koagulacja/sedymentacja/filtracja membranowa przy użyciu membran ceramicznych	128
8.3.4. Porównanie właściwości separacyjnych i transportowych membran organicznych i nieorganicznych w procesie zintegrowanym: sedymentacja/filtracja/koagulacja/sedymentacja/filtracja membranowa	131
8.3.5. Skuteczność oczyszczania ciekłej frakcji pofermentu w procesie zintegrowanym: wytrącanie struwitu/filtracja przy użyciu membran ceramicznych	132
8.3.6. Oczyszczanie ciekłej frakcji pofermentu w procesie zintegrowanym: wytrącanie struwitu/wymuszona osmoza	138
9. Podsumowanie	147
10. Wnioski końcowe	151
Bibliografia	153
Abstract	175

Gospodarka o obiegu zamkniętym, czyste technologie, zielona energia, odnawialne źródła energii to pojęcia związane bezpośrednio ze strategią ochrony klimatu i nowoczesnej inżynierii środowiska. W tę strategię doskonale wpisuje się temat monografii, a mianowicie odzyskiwanie wody (wraz z cennymi składnikami mineralnymi) z ciekłej frakcji pofermentu pochodzenia komunalnego. Masa pofermentacyjna to produkt uboczny powstający w biogazowni w wyniku beztlenowej fermentacji metanowej, który niekoniecznie powinien być uznawany za odpad, ale za potencjalne źródło wody, substancji mineralnych przydatnych do produkcji nawozów i energii. Aktualność podjętego problemu i jego ważność w aspekcie korzyści środowiskowych, ale i profitów ekonomicznych jest bezdyskusyjna.

W monografii skoncentrowano się na pofermencie pochodzącym z biogazowni komunalnej, co jest dodatkowym walorem pracy, gdyż jest to obszar słabo jeszcze rozpoznany. W celu odzyskania wody o jakości nadającej się do jej rolniczego wykorzystania zastosowano zarówno konwencjonalne procesy separacyjne, jak i filtrację membranową oraz układy zintegrowane. Za oryginalne należy uznać włączenie technik membranowych (w tym wymuszonej osmozy) do technologii odzyskiwania wody z ciekłego pofermentu. Procesy membranowe mogą stanowić dobrą alternatywę dla konwencjonalnych metod oczyszczania ciekłego pofermentu, jednak ich zastosowanie wymaga właściwie dobranego wstępnego oczyszczania. W konsekwencji, najlepszymi (z punktu widzenia jakości otrzymanej wody) okazały się tzw. membranowe układy zintegrowane.

Z recenzji prof. dr hab. inż. Katarzyny Majewskiej-Nowak



Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej
są do nabycia w sprzedaży wysyłkowej:
zamawianie.ksiazek@pwr.edu.pl

ISBN 978-83-7493-198-4