

Agnieszka Urbanowska, Paulina Kotas, Małgorzata Kabsch-Korbutowicz

Charakterystyka i metody zagospodarowania masy pofermentacyjnej powstającej w biogazowniach

Wzrost demograficzny, rozwój gospodarki i przemysłu czy zmiany klimatyczne, to jedne z podstawowych przyczyn powodujących, że wiele regionów świata zmagają się z problemem zapewnienia wystarczającej ilości wody słodkiej zarówno do zaspokojenia potrzeb komunalnych, jak i przemysłu oraz rolnictwa. Ocenia się, że przy obecnym sposobie gospodarowania wodami, do 2025 r. problem znacznego niedoboru wody będzie dotyczył 1,8 mld ludzi (rocznie na jedną osobę przypadając będzie mniej niż 500 m³), a 2/3 populacji na świecie (ok. 5,5 mld) znajdzie się w sytuacji tak zwanego stresu wodnego, gdzie na osobę będzie przypadało rocznie 500÷1000 m³ wody [1]. Problem ten dotyka również wiele państw członkowskich Unii Europejskiej – aż na 1/3 terytorium UE występuje niedobór wody. Między innymi z tego powodu w 2018 r. Komisja Europejska zaproponowała wprowadzenie nowych przepisów, które mają na celu zapewnienie jak najlepszego wykorzystania wody pochodzącej z oczyszczonych ścieków. Dzięki nowym regulacjom wody niezdatne do spożycia będą mogły stać się użyteczne w celach rolniczych, co ma doprowadzić do poprawy funkcjonowania gospodarki oraz ochrony zasobów wodnych [2].

Wobec konieczności poszukiwania alternatywnych źródeł wody, które mogłyby zaspokoić między innymi potrzeby rolnictwa wydaje się, że jednym z jej dostępnych źródeł może być ciekła frakcja uzyskana po odwodnieniu pozostałości po fermentacji metanowej powstającej w biogazowniach (masa pofermentacyjna, tzw. poferment). Do tej pory frakcja ta, stanowiąca odpad powstający między innymi przy produkcji biogazu, była wykorzystywana głównie jako nawóz. W około 13 tysiącach biogazowni pracujących w Europie powstaje rocznie blisko 128 mln ton masy pofermentacyjnej [3], bogatej zarówno w substancje biogenne, jak i zawierającej duże ilości – możliwej do wykorzystania – wody.

Biogazownie produkują biogaz z biomasy roślinnej, odchodów zwierzęcych, odpadów organicznych (pochodzących na przykład z przemysłu spożywczego), odpadów poubojowych lub osadów biologicznych wydzielanych ze ścieków. Ich popularność wynika z tendencji do wykorzystania 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 tych instalacji:

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

Biogazownie wykorzystują proces fermentacji metabolicznej z udziałem bakterii kwasotwórczych, octanowych i metanogennych, które rozkładają związki organiczne i prowadzą do powstawania – jako głównych produktów – metanu i dwutlenku węgla. W procesie tym wyróżnia się cztery podstawowe etapy – hydrolizę, kwasogenezę, octanogenezę oraz metanogenezę. Każdy kolejny etap rozkładu substratów prowadzi do ich prostszej postaci, zaś końcowym produktem jest między innymi biogaz. Warunkiem prawidłowego przebiegu procesu jest zapewnienie odpowiednich wartości temperatury, pH, wilgotności i zasolenia oraz zawartości substancji pokarmowych, co pozwala na zwiększenie szybkości procesu oraz wpływa na jakość i skład wytworzonego biogazu. W 2016 r. w Polsce działało 281 biogazowni o łącznej mocy prawie 213 MW, spośród których było 81 biogazowni rolniczych, 98 biogazowni na składowiskach odpadów, 99 biogazowni na oczyszczalniach ścieków i 3 biogazownie mieszane [4]. W 2017 r. liczba biogazowni rolniczych wzrosła do 96, łączna ilość wyprodukowanego w nich biogazu wynosiła 291,43 mln m³, a sumaryczna moc 101,1 MW [5].

Charakterystyka masy pofermentacyjnej

Pozostałością – odpadem – z produkcji biogazu jest masa pofermentacyjna, której skład zależy od substratów użytych do produkcji biogazu. Zawiera ona biomasę mikroorganizmów prowadzących fermentację metanową oraz nieprzefermentowane związki organiczne i substancje mineralne. Składniki te występują w ilościach porównywalnych do ich zawartości w substratach użytych w biogazowni i stanowią 90÷97% objętości początkowej wsadu [10]. Masa pofermentacyjna zawiera wszystkie substancje, które nie uległy procesowi fermentacji, a tym samym wszystkie zanieczyszczenia zawarte w substracie. Dlatego też dobrej (bądź złej) jakości surowiec poddany procesowi fermentacji prowadzić będzie do powstania dobrej (bądź złej) jakości masy pofermentacyjnej [6]. Uśredniony skład frakcji stałej i ciekłej masy pofermentacyjnej z polskiej biogazowni rolniczej przedstawiono w tabeli 1.

Dr inż. A. Urbanowska, mgr inż. P. Kotas, prof. dr hab. inż. M. Kabsch-Korbutowicz: Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków, Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
agnieszka.urbanowska@pwr.edu.pl
malgorzata.kabsch-korbutowicz@pwr.edu.pl

Tabela 1. Uśredniony skład frakcji stałej i ciekłej masy pofermentacyjnej z biogazowni rolniczej [10]
Table 1. Averaged composition of the solid and liquid digestate fraction from the agricultural biogas plant [10]

Wskaźnik, jednostka*	Frakcja	
	stała	ciekła
Sucha masa, %	22,0±27,0	2,7±4,3
Sucha masa organiczna, %	89,0±94,5	58,0±62,0
Azot ogólny, %	0,40±0,80	0,29±0,75
Azot amonowy, %	0,08±0,52	0,28±0,38
Fosfor, %	0,10±0,28	0,03±0,05
Potas, %	0,12±0,69	0,50±0,62
Wapń, %	0,22±0,43	0,05±0,07
Magnez, %	0,06±0,17	0,01±0,02
Kadm, mgCd/kg	0,25±0,50	0,55±0,71
Chrom, mgCr/kg	1,15±4,55	4,52±6,73
Nikiel, mgNi/kg	1,07±9,45	11,6±18,5
Ołów, mgPb/kg	0,50±2,16	4,12±6,01
Cynk, mgZn/kg	27,8±105,0	9,40±11,5
Miedź, mgCu/kg	7,90±27,90	1,50±1,74

*wszystkie wartości zostały odniesione do suchej masy

Masa pofermentacyjna charakteryzuje się znacznym uwodnieniem (sucha masa 2÷5%) oraz obojętnym odczynem, a frakcja ciekła zawiera zarówno rozpuszczalne związki mineralne, jak i organiczne [7], a także znaczne ilości pierwiastków biogennych. W procesie fermentacji azot organiczny ulega amonifikacji, dlatego dominującą formę stanowi azot amonowy (85%), którego postać występowania (jonowa lub gazowa) zależy od wartości pH roztworu. Wraz ze wzrostem wartości pH rośnie udział amoniaku, który może być eliminowany w procesie desorpcji [8]. Na zawartość związków azotowych wpływ ma przede wszystkim ich ilość w substracie, jak również sposób prowadzenia procesu. Podobna sytuacja występuje w przypadku związków fosforu, ulegających mineralizacji w procesach beztlenowych. Duże ilości jonów amonowych i fosforanowych, przy współwystępowaniu w roztworze związków wapnia i magnezu, mogą sprzyjać powstawaniu struwitu – nierozpuszczalnego w wodzie fosforanu amonowo-magnezowego ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) [9].

Biochemiczne zapotrzebowanie masy pofermentacyjnej na tlen na ogół nie przekracza $7 gO_2/dm^3$, a zawartość ogólnego węgla organicznego waha się od kilku do kilkadziesiąt gC/dm^3 [7]. Proces fermentacji skutkuje również obniżeniem stosunku azotu do węgla w porównaniu do wsadu do bioreaktora, a także przyczynia się do eliminacji patogenów, między innymi bakterii z rodzaju *Salmonella* czy pasożytów jelitowych. Całkowite usunięcie patogenów możliwe jest jedynie w przypadku prowadzenia procesów termofilowych [7]. W przypadku biogazowni przetwarzających odpady organiczne lub osady ściekowe pozostałość po fermentacji może także zawierać znaczące ilości substancji toksycznych, w tym metali śladowych.

W literaturze jest stosunkowo mało informacji na temat składu masy pofermentacyjnej, szczególnie jej frakcji ciekłej, pochodzącej z biogazowni odpadów komunalnych. Wynika to zarówno z mniejszej ilości tego typu obiektów,

Tabela 2. Skład ciekłej frakcji masy pofermentacyjnej z biogazowni odpadów komunalnych (badania własne)
Table 2. Composition of the liquid digestate fraction from the municipal waste biogas plant (own research)

Wskaźnik, jednostka	Frakcja ciekła
Sucha masa, %	1,47
Zawiesiny ogólne, mg/dm^3	254
Zawiesiny lotne, mg/dm^3	234
pH	8,7
Przewodność właściwa, mS/cm	7,66
Zasadowość ogólna, $mmol/dm^3$	142
Twardość ogólna, $mval/dm^3$	74
ChZT, mgO_2/dm^3	7080
BZT ₅ , mgO_2/dm^3	3360
Rozpuszczony węgiel organiczny, mgC/dm^3	5170
Azot amonowy, $mgNH_4^+/dm^3$	1250
Azotyny, $mgNO_2^-/dm^3$	0,7
Azotany, $mgNO_3^-/dm^3$	—*
Fosfor ogólny, mgP/dm^3	14,3
Fosforany, $mgPO_4^{3-}/dm^3$	53
Fluorki, mgF^-/dm^3	—*
Chlorki, $mgCl^-/dm^3$	2396
Siarczany, $mgSO_4^{2-}/dm^3$	40
Mangan, $mgMn/dm^3$	3,9
Cynk, $mgZn/dm^3$	0,630
Miedź, $mgCu/dm^3$	0,096
Ołów, $mgPb/dm^3$	0,025
Nikiel, $mgNi/dm^3$	0,270
Kadm, $mgCd/dm^3$	0,001
Chrom, $mgCr/dm^3$	0,240
Żelazo, $mgFe/dm^3$	2,2
Bakterie mezofilne, jtk/ cm^3	$103 \cdot 10^6$
Bakterie termofilne, jtk/ cm^3	$149 \cdot 10^2$

*poniżej granicy wykrywalności

jak i istotnego wpływu składu odpadów poddawanych fermentacji metanowej na jakość pofermentu. Badania własne analizy składu frakcji ciekłej pofermentu pochodzącego z biogazowni przetwarzających frakcję organiczną odpadów komunalnych (tab. 2) pokazały, że także w tym przypadku poferment (po wstępnym odwodnieniu) charakteryzuje się dużą zawartością związków organicznych oraz pierwiastków biogennych.

Status prawny masy pofermentacyjnej i odzyskanej wody

W Polsce zagospodarowanie masy pofermentacyjnej reguluje kilka aktów prawnych [11–16], w świetle których może być ona traktowana jako odpad (o kodach 190603 i 190604 w przypadku cieczy i przefermentowanych odpadów z rozkładu odpadów zwierzęcych i roślinnych oraz

190605 i 190606 w przypadku cieczy i przefermentowanych odpadów z rozkładu odpadów komunalnych) lub jako nawóz organiczny. Jednakże bez względu na to, czy masa pofermentacyjna będzie traktowana jako odpad (na przykład zastosowanie procesu R10 – rozprowadzanie na powierzchni ziemi w celach nawozowych) czy nawóz (na przykład sprzedaż), postępowanie w obu przypadkach jest takie samo. Różnice dotyczą jedynie zakresu kontroli oraz wymaganej dokumentacji. Potraktowanie masy pofermentacyjnej jako nawozu umożliwia odstąpienie od tak zwanej procedury odpadowej [11, 12, 16, 17]. Obowiązujące uregulowania prawne systematyzują również wszelkie sposoby oraz zasady odnoszące się do prawidłowego wykorzystania masy pofermentacyjnej w celach nawozowych, a także określają wskaźniki charakteryzujące jakość tego produktu [13–15].

Inaczej przedstawia się problem prawny wody odzyskanej z cieczy pofermentacyjnej, której wykorzystanie w celach rolniczych jest ściśle regulowane przepisami zawartymi w ustawie Prawo wodne [18] oraz rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [19]. Akty te zawierają szczegółowe wymagania, jakie powinny spełniać ścieki oczyszczone wprowadzane do wód i ziemi oraz określają obowiązki podmiotu wprowadzającego ścieki. Zgodnie z ustawą Prawo wodne (art. 83, ust. 2) – „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”. 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.

Liczne prace nad ponownym wykorzystaniem wód realizuje Komisja Europejska, których wynikiem są przeprowadzone w 2014 r. konsultacje publiczne dotyczące optymalizacji ponownego użycia wody w Unii Europejskiej [20] czy też złożony w maju 2018 r. wniosek pt. „Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie minimalnych wymogów dotyczących ponownego wykorzystania wody”. Nowe przepisy mają na celu kontrolę oraz ułatwienie wtórnego wykorzystania wody niezdatnej do spożycia w celach rolniczych. Dzięki nim wprowadzone zostaną wymogi, jakie należy spełnić, aby w bezpieczny sposób wykorzystać oczyszczone ścieki do nawadniania upraw. Przepisy te mają również zapewnić jak najbardziej efektywne wykorzystanie wody uzyskanej w ten sposób, a także zagwarantować alternatywne źródło pozyskiwania wody. Działania te będą prowadzić do zmniejszenia kosztów związanych z zaopatrzeniem w wodę oraz do zapobiegania degradacji środowiska [2].

Obecnie brakuje jednoznacznych uregulowań prawnych dotyczących jakości wody odzyskiwanej między innymi z masy pofermentacyjnej, w przypadku jej wykorzystania na przykład w rolnictwie. Dlatego też w tworzonych obecnie przepisach UE dotyczących ponownego wykorzystania wody [2] pojawiły się propozycje minimalnych wymagań stawianych odzyskanej wodzie, która mogłaby być stosowana do nawadniania upraw roślin. Ze względu na rodzaj nawadnianych upraw i metodę wprowadzania wody wyróżniono cztery klasy jakości:

– klasa A: woda wykorzystywana do nawadniania roślin uprawnych (spożywczych), których część jadalna ma bezpośredni kontakt z wodą (dotyczy wszystkich metod nawadniania),

– klasa B: 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),

– klasa C: woda używana do podlewania upraw jak w klasie B (tylko do nawadniania kropelkowego),

– klasa D: woda wykorzystywana do nawadniania roślin przemysłowych, energetycznych oraz nasiennych (dotyczy wszystkich metod nawadniania).

Proponowane minimalne wymagania jakościowe dotyczące wód z poszczególnych klas zestawiono w tabeli 3.

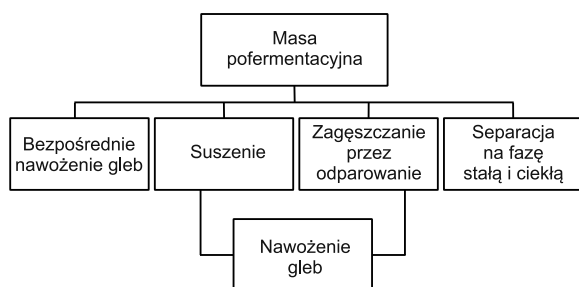
Tabela 3. Wymagana jakość wody odnowionej wykorzystywanej w celach rolniczych [2]

Table 3. Quality requirements for reclaimed water used for agricultural purposes [2]

Wskaźnik, jednostka	Klasa jakości wody			
	A	B	C	D
<i>E. coli</i> , jtk/100 cm ³	≤10	≤100	≤1000	≤10000
BZT ₅ , gO ₂ /m ³	≤10	25		
Zawiesiny ogólne, g/m ³	≤10	60 (RLM=2000÷10 000) 35 (RLM≥10 000)		
Mętność, NTU	≤5	—		
Inne	<i>Legionella</i> sp. < 1000 jtk/dm ³ (gdy występuje ryzyko aerozoli w szklarniach) Jaja helmintów w 1 dm ³ ≤1 (nawadnianie pastwisk lub upraw roślin paszowych)			

Metody zagospodarowania masy pofermentacyjnej

Funkcjonowanie biogazowni związane jest z powstawaniem dużych ilości masy pofermentacyjnej, odpowiadającej w przybliżeniu masie substratów wykorzystywanych w procesie fermentacji. W niektórych biogazowniach ilość masy pofermentacyjnej może być mniejsza, jeżeli część cieczy technologicznej zawracana jest jako woda procesowa do komór fermentacyjnych, przy czym jej ilość zależy od wielkości biogazowni i może dochodzić nawet do kilkudziesięciu tysięcy ton w ciągu roku. Zagospodarowanie tak ogromnej ilości masy pofermentacyjnej może przysporzyć wiele kłopotów zarówno prawnych, jak i logistycznych [21]. Z tych względów masa pofermentacyjna staje się produktem trudnym do zagospodarowania, chociaż może być źródłem nie tylko cennych pierwiastków, takich jak azot i fosfor, ale również wody. Podstawową metodą zagospodarowania pozostałości po fermentacji jest jej wykorzystanie nawozowe (rys. 1), która jest stosowana przede wszystkim w biogazowniach rolniczych, gdzie fermentacji poddaje się odpady z produkcji rolnej, takie jak gnojowica czy obornik, ale także kiszonki kukurydzy, zbóż, traw, liści buraków i ziemniaków oraz innych roślin (w tym tzw. roślin energetycznych).



Rys. 1. Podstawowe metody zagospodarowania masy pofermentacyjnej

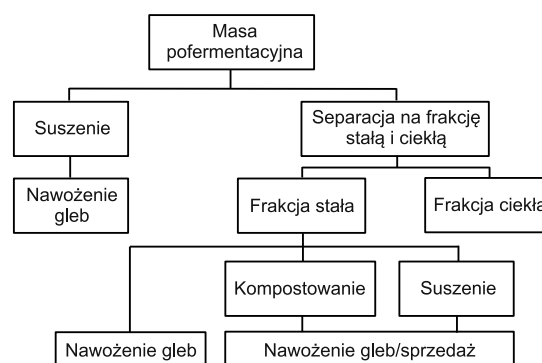
Fig. 1. Basic methods of digestate management

Najprostszą metodą zagospodarowania masy pofermentacyjnej jest jej bezpośrednie rozproszanie na gruntach rolnych, przy czym jej wadą jest konieczność magazynowania masy, co zwiększa koszty eksploatacji biogazowni. Wysokie uwodnienie uzyskanego nawozu wpływa również na koszty jego transportu, co z kolei można ograniczyć przez wcześniejsze wysuszenie lub zagęszczenie masy pofermentacyjnej. Stosowanie tak powstałego nawozu regulowane jest prawnie i podlega ścisłej kontroli pod względem jego jakości fizyczno-chemicznej i mikrobiologicznej [13, 15, 21].

Chęć zminimalizowania kosztów transportu, a także problemy związane z magazynowaniem większej ilości masy pofermentacyjnej mogą prowadzić – szczególnie w przypadku biogazowni rolniczych – do przenawożenia gleby, które może być również spotęgowane stosowaniem innych nawozów organicznych. Skutkiem tego może być zanieczyszczenie wód azotem, a tym samym problem z osiągnięciem stanu wód wymaganego przepisami Unii Europejskiej czy też zachwianie równowagi powietrzno-wodnej gleby. W przypadku, kiedy nie jest możliwe nawożenie danego terenu, ten rodzaj nawozu należy przetransportować w miejsca o deficycie nawozowym, co wiąże się jednak z dodatkowymi kosztami. Ograniczeniem w stosowaniu tego rodzaju nawozów jest również zjawisko zamarzania gruntu [15]. Ponadto występuje też problem związany z emisją amoniaku, gdyż po nawożeniu gleby frakcją ciekłą, aż 70% azotu zawartego w masie pofermentacyjnej może przedostać się do atmosfery, powodując nieprzyjemny zapach [24].

Odzyskiwanie wody i substancji odżywczych z masy pofermentacyjnej

Innym sposobem zagospodarowania masy pofermentacyjnej jest jej rozdział na frakcję stałą i frakcję ciekłą (rys. 2) z użyciem wirówek, pras śrubowych oraz wszelkiego rodzaju sit. Wydzielenie frakcji stałej można także uzyskać wykorzystując procesy koagulacji/flokulacji lub flotacji. Frakcja stała zawiera zarówno związki 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 masy pofermentacyjnej może być również poddana suszeniu lub zagęszczeniu, a w kolejnym etapie wprowadzana do gleby lub poddawana peletyzacji/granulacji. Może być ona również stabilizowana wapnem lub kompostowana, dzięki czemu wzrasta jej jakość jako nawozu. Kompostowanie przyczynia się do poprawy jakości tego nawozu przed jego rozproszaniem na gruntach rolnych, gdyż prowadzi do usunięcia patogenów i rozkładu



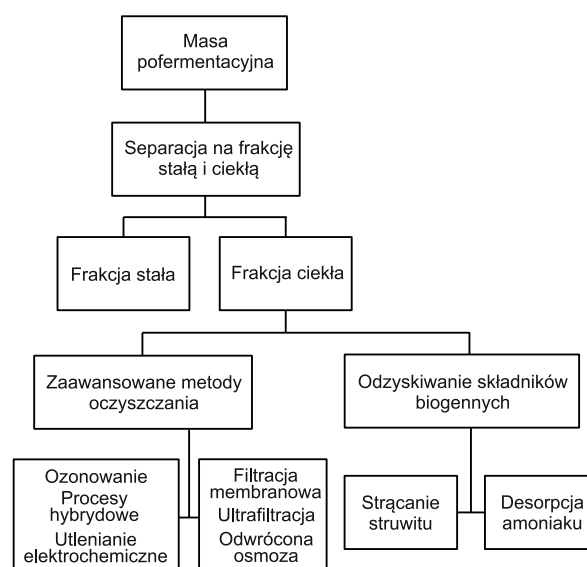
Rys. 2. Metody przeróbki i zagospodarowania stałej frakcji masy pofermentacyjnej

Fig. 2. Methods of solid digestate treatment and management

biodegradowalnych substratów oraz do jego stabilizacji. Tak przygotowany kompost można łatwiej transportować, magazynować i stosować. Ponadto dodatek masy pofermentacyjnej przyspiesza rozkład związków organicznych w procesie kompostowania [22]. Frakcję stałą masy pofermentacyjnej można także poddać hydrolizie enzymatycznej, co prowadzi do rozkładu białek i polisacharydów na proste monomery (aminokwasy i cukry) przy użyciu enzymów (proteaza i celuloza). Frakcja ta przekazywana może być również do suszenia i peletyzacji, a następnie spalana jako jedno ze źródeł energii odnawialnej [23, 25].

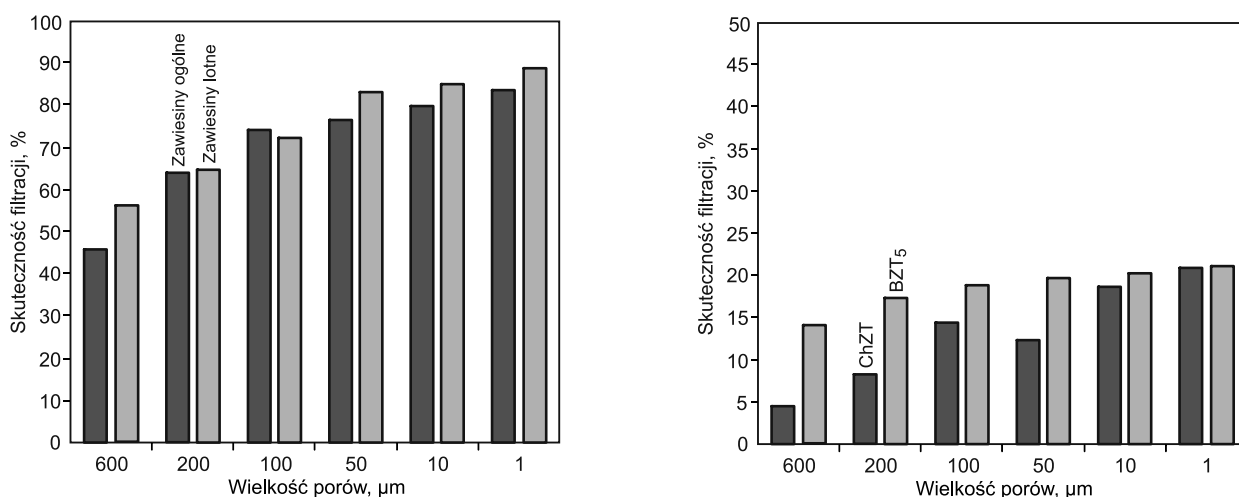
Frakcja ciekła masy pofermentacyjnej zawiera rozpuszczone formy fosforu, azotu i potasu, łatwo przyswajalne przez rośliny i o ile nie zawiera niepożądanych składników, może być bezpośrednio wykorzystywana do nawadniania pól za pomocą deszczownicy czy też traktowana jako ciecz technologiczna i recykulowana w układzie, służąc do rozcieńczania substratów w reaktorze fermentacyjnym. Frakcję ciekłą można również poddać zagęszczeniu przez odparowanie. Tak uzyskany produkt może być bezpośrednio stosowany do nawożenia gruntów rolnych.

Aby składniki wydzielone z masy pofermentacyjnej spełniały wymogi jakościowe, konieczne jest poddanie jej zaawansowanej obróbce fizyczno-chemicznej. Na rysunku 3 przedstawiono schematycznie najczęściej stosowane



Rys. 3. Metody oczyszczania ciekłej frakcji masy pofermentacyjnej z odzyskiwaniem wody i składników pokarmowych

Fig. 3. Methods of liquid digestate purification with the recovery of water and nutrients



Rys. 4. Porównanie skuteczności usuwania zawiesin i związków organicznych z cieklej frakcji masy pofermentacyjnej w procesie filtracji

Fig. 4. Comparison of the effectiveness of suspended solids and organic substances separation from liquid digestate by filtration

metody odzyskiwania wody i składników mineralnych z frakcji cieklej. Ponieważ zawiera ona duże ilości związków organicznych i nieorganicznych występujących w formie rozpuszczonej lub zawieszonych, dlatego często – przed zastosowaniem bardziej zaawansowanych technologii oczyszczania – poddaje się ją podczyszczaniu w procesie filtracji. Badania własne, przeprowadzone w celu określenia wpływu filtracji cieklej frakcji masy pofermentacyjnej pochodzącej z biogazowni odpadów komunalnych na skuteczność usuwania zawiesin i związków organicznych (rys. 4) wykazały, że użycie filtrów o średnicy porów 600 μm pozwoliło na usunięcie 45% zawiesin ogólnych (56% zawiesin lotnych). Stopień usunięcia związków organicznych był w tym przypadku znacznie mniejszy i wynosił około 4% (oznaczonych jako ChZT) oraz 14% (oznaczonych jako BZT₅). W przypadku filtrów o wielkości porów 1 μm skuteczność usuwania zawiesin ogólnych wyniosła 83%, zaś stopień zmniejszenia wartości ChZT i BZT₅ przekraczał 20%. Zaobserwowano również, że jakkolwiek zastosowanie procesu filtracji pozwoliło na eliminację frakcji zawieszonych, to w dalszym ciągu frakcja cieklej zawierała dużą ilość substancji rozpuszczonych oraz cząstki o wielkości <1 μm.

Najczęstszym sposobem dalszego przetwarzania cieczy pofermentacyjnej jest poddanie jej sekwencyjnej filtracji membranowej w układzie ultrafiltracja/odwrócona osmoza. Zastosowanie takiego zintegrowanego układu pozwala zarówno na usunięcie zanieczyszczeń mikrobiologicznych, jak i na wydzielenie innych, niepożądanych z punktu widzenia końcowej jakości wody, składników masy pofermentacyjnej [26–29]. Jest to szczególnie istotne w przypadku biogazowni przetwarzających osady ściekowe lub frakcję organiczną odpadów komunalnych. Według autorów pracy [32] zastosowanie procesu ultrafiltracji oraz odwróconej osmozy w oczyszczaniu cieklej frakcji masy pofermentacyjnej pozwala na 89% zmniejszenie zawartości suchej pozostałości, 98% usunięcie azotu ogólnego oraz 99% zmniejszenie ilości azotu amonowego i potasu. Ponadto zastosowanie tych procesów pozwala na niemal całkowite usunięcie związków fosforu oraz związków organicznych (wyrażonych jako ChZT lub strata prażenia). Dzięki temu możliwe jest uzyskanie wysokiej jakości koncentratu (potencjalnego nawozu) oraz wody stanowiącej 48% (wag.) początkowej ilości masy pofermentacyjnej.

Coraz częściej dąży się także do tego, aby z cieczy pofermentacyjnej, na etapie jej podczyszczania przed separacją na membranach, odzyskać rozpuszczone składniki biogenne i wytworzyć z nich skoncentrowany nawóz. Cel ten można zrealizować stosując desorpcję amoniaku oraz strącając struwit. Stosowane są różne technologie desorpcji amoniaku, przy czym zasada prowadzenia procesu jest taka sama. Do kolumny desorpcyjnej wprowadza się frakcję cieklej masy pofermentacyjnej, która przepływa w przeciwnym kierunku do medium pochłaniającego gazowy amoniak, którym może być powietrze lub para wodna. Skuteczność desorpcji amoniaku zależy od wartości temperatury i pH roztworu, gdyż jedynie w środowisku silnie alkalicznym (pH > 10,5) azot amonowy występuje w postaci gazowego NH₃. Powietrze zawierające amoniak wprowadzane jest do skrubera, w którym następuje absorpcja NH₃ w roztworze kwasu siarkowego. Produktem tego procesu jest siarczan amonu, stosowany jako nawóz oraz wykorzystywany do produkcji innych substancji chemicznych [30–32]. W celu utrzymania odpowiedniej wartości pH (10,8–11,5), do frakcji cieklej dodawany jest wodorotlenek wapnia lub inne alkalia [33]. Dodatkową korzyścią wynikającą z alkalizacji cieklej frakcji masy pofermentacyjnej przed desorpcją amoniaku jest możliwość eliminacji części metali śladowych (przez ich wytrącenie w postaci trudno rozpuszczalnych wodorotlenków), a także dekarbonizacja roztworu oraz jego częściowa dezynfekcja. Niestety stosowanie dużych ilości reagentów w celu utrzymania odpowiedniej wartości pH oraz duże zużycie energii do prowadzenia procesów desorpcji i absorpcji sprawiają, że usuwanie w ten sposób amoniaku pociąga za sobą dodatkowe koszty.

Jednym z zagrożeń występujących podczas przeróbki cieklej frakcji masy pofermentacyjnej jest możliwość wytrącania struwitu w przewodach przesyłowych oraz w urządzeniach technologicznych (np. na membranach). Możliwość krystalizacji tego związku wynika z faktu, że frakcja cieklej jest bogata w fosforany i azot amonowy. Stąd też, jeżeli wcześniejsze procesy separacji oraz alkalizacji nie zapobiegły krystalizacji struwitu, następnym etapem obróbki cieczy pofermentacyjnej powinno być jego strącanie. Aby związek ten wytrącił się w postaci trudno rozpuszczalnej soli, stosunek molowy substratów [Mg²⁺]:[NH₄⁺]:[PO₄³⁻] powinien wynosić 1:1:1. Najprostszym sposobem wytrącania struwitu jest dodanie do komory reakcji soli magnezu

(gdy jego zawartość w masie pofermentacyjnej jest zbyt mała) oraz wodorotlenku sodu. Powstały związek stanowi nawóz bogaty w fosfor, magnez i azot, który może zastąpić obecnie stosowane nawozy sztuczne [25, 34].

Mniej powszechnymi sposobami strącania struwitu są eliminacja CO₂ lub proces elektrochemiczny z użyciem anody wykonanej z magnezu. Pierwsza z nich, polegająca na zwiększeniu wartości pH dzięki desorpcji CO₂ podczas napowietrzania, pozwala na odzyskanie dużej ilości fosforu (ok. 78%) w stosunkowo krótkim czasie [35]. Wykazano także, że zastosowanie anody jako źródła magnezu pozwala na odzyskanie struwitu z cieczy nadosadowej przefermentowanego osadu ściekowego, jak również z roztworów wodnych [36].

Masa pofermentacyjna może być także doczyszczona przez zastosowanie takich zaawansowanych procesów, jak ozonowanie, zintegrowane procesy membranowe czy utlenianie elektrochemiczne [25]. Proces ozonowania pozwala na utlenienie azotu amonowego do azotanów, a także umożliwia utlenienie odorantów, zmniejszając w ten sposób uciążliwość zapachową odzyskanego strumienia. Zintegrowane procesy membranowe, łączące ze sobą między innymi odwróconą osmozę i destylację membranową, umożliwiają wytworzenie wysokiej jakości skoncentrowanego nawozu oraz wody. Elektrochemiczne utlenianie prowadzi natomiast do przekształcenia azotu amonowego w inne formy azotu [25].

Podsumowanie

Poszukiwanie nowych źródeł czystej energii powodować będzie wzrost liczby biogazowni, a przez to ilości powstających w nich odpadów w postaci masy pofermentacyjnej. Dodatkowo proces fermentacji metanowej jest coraz częściej stosowaną metodą przeróbki frakcji organicznej odpadów komunalnych oraz osadów powstających w oczyszczalniach ścieków. Już dziś przetwarzanie, magazynowanie oraz transport ciekłego odpadu powstającego w biogazowniach przysparza wielu problemów, których lekceważenie prowadzić będzie nie tylko do strat ekonomicznych, lecz także do degradacji środowiska. Jednym z racjonalnych sposobów zagospodarowania masy pofermentacyjnej w biogazowniach jest odzyskiwanie wody oraz substancji odżywczych, które mogą być wykorzystane rolniczo, bez potrzeby ich magazynowania.

W ostatnich latach, ze względu na postępujący deficyt wody w rolnictwie, coraz częściej masę pofermentacyjną zaczyna się traktować nie tylko jako alternatywny nawóz, ale także jako potencjalne źródło wody. Zastosowanie odzyskanej wody do nawadniania upraw wymaga takiego jej oczyszczenia, aby zanieczyszczenia pochodzące z fermentowanej biomasy nie powracały do środowiska. Obiecujące rezultaty w tym zakresie mogą zapewnić procesy membranowe.

LITERATURA

- Food and Agriculture Organization of the United Nations: Water scarcity (www.fao.org/land-water/water/water-scarcity/en/).
- Proposal for a Regulation of the European Parliament and of the Council on Minimum Requirements for Water Reuse. COM (2018) 337 final, 2018/0169 (COD), Brussels 2018.
- Digestate as Fertilizer. Fachverband Biogas e.V., Freising (Germany) 2018 (www.digestate-as-fertilizer.com).
- S. KOCH-KOPYSZKO: Polskie technologie biogazowe – trendy i wyzwania. Razem dla Biogazu, Warszawa 2016 (www.upebi.pl).
- Sprawozdanie z działalności Krajowego Ośrodka Wsparcia Rolnictwa w 2017 r. (w tym Agencji Rynku Rolnego i Agencji Nieruchomości Rolnych w okresie od 1 stycznia do 31 sierpnia 2017 r.).
- M. KOSZEL, E. LORENCOWICZ: Agricultural use of biogas digestate as a replacement fertilizers. *Agriculture and Agricultural Science Procedia* 2015, Vol. 7, pp. 119–124.
- A. MAKARA, Z. KOWALSKI, K. FELA: Zagospodarowanie substancji pofermentacyjnej w aspekcie bezpieczeństwa ekologicznego. *Prace Naukowe Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie, Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa* 2017, vol. 5, ss. 177–190.
- I.A. ŁUCKA, A. U. KOŁODZIEJ, M. SZYMAŃSKA, K. PILARSKI: Rolnicze wykorzystanie masy pofermentacyjnej z biogazowni rolniczej. W: M. JASIULEWICZ [red.]: Wykorzystanie biomasy w energetyce, aspekty ekonomiczne i ekologiczne, Polskie Towarzystwo Ekonomiczne, Koszalin 2011, ss. 277–304.
- H. LIN, J. GAN, A. RAJENDRAN, C.E.R. REIS, B. HU: Phosphorus removal and recovery from digestate after biogas production. In: K. BIERNAT [Ed.]: *Biofuels – Status and Perspective*, IntechOpen 2015, pp. 517–546.
- A. KOWALCZYK-JUŚKO, M. SZYMAŃSKA: Poferment nawozem dla rolnictwa. Fundacja na rzecz Rozwoju Polskiego Rolnictwa, Warszawa 2015.
- Ustawa z 14 grudnia 2012 r. o odpadach. *Dziennik Ustaw* 2013, poz. 21.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów. *Dziennik Ustaw* 2014, poz. 1923.
- Ustawa z 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu. *Dziennik Ustaw* 2007, nr 147 poz. 1033.
- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z 20 lipca 2008 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie szczegółowego sposobu stosowania nawozów oraz prowadzenia szkoleń z zakresu ich stosowania. *Dziennik Ustaw* 2018, poz. 1438.
- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów o nawozach i nawożeniu. *Dziennik Ustaw* 2008, nr 119, poz. 765.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z 20 stycznia 2015 r. w sprawie procesu odzysku R10. *Dziennik Ustaw* 2015, poz. 132.
- A. MARCINIĄK: Możliwości zagospodarowania odpadu pofermentacyjnego z biogazowni. *Studia Ecologiae et Bioethicae* 2014, vol. 12, nr 2, ss. 123–133.
- Ustawa z 20 lipca 2017 r. Prawo wodne. *Dziennik Ustaw* 2017, poz. 1566.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. *Dziennik Ustaw* 2014, poz. 1800.
- Optimising Water Reuse in the EU. Public Consultation Analysis Report, Publications Office of the European Union, Luxembourg 2015.
- A. CURKOWSKI, A. ONISZK-POPLAWSKA, G. WIŚNIEWSKI, M. ZOWSIK: Mała biogazownia rolnicza z lokalnym zagospodarowaniem ciepła odpadowego i masy pofermentacyjnej. Fundacja Instytut na rzecz Ekorozwoju, Warszawa 2011.
- Y. ZENG, A. De GUARDIA, P. DABERT: Improving composting as a post-treatment of anaerobic digestate. *Biore-source Technology* 2016, Vol. 201, pp. 293–303.
- W. CZEKAŁA, K. PILARSKI, J. DACH, D. JANCZAK, M. SZYMAŃSKA: Analiza możliwości zagospodarowania pofermentu z biogazowni. *Technika Rolnicza Ogrodnicza Leśna* 2012, nr 4, ss. 13–15.

24. A. BAUER: Detailed monitoring of two biogas plants and mechanical solid-liquid separation of fermentation residues. *Journal of Biotechnology* 2009, Vol. 142, pp. 56–63.
25. E. MONFET, G. AUBRY, A. A. RAMIREZ: Nutrient removal and recovery from digestate: A review of the technology. *Biofuels* 2018, Vol. 9, No. 2, pp. 247–262.
26. M. FECHTER, M. KRAUME: Digestate treatment techniques. *Technical Transactions Mechanical* 2016, Vol. 1-M, No. 1, pp. 95–106.
27. C. VANECKHAUTE, V. LEBUF, E. MICHELS, E. BELIA, P. A. VANROLLEGHEM, F. M. G. TACK, E. MEERS: Nutrient recovery from digestate: Systematic technology review and product classification. *Waste Biomass Valor* 2017, Vol. 8, pp. 21–40.
28. A. CHIUMENTI, F. da BORSO, F. TERI, R. CHIUMENTI, B. PIAIA: Full-scale membrane filtration system for the treatment of digestate from a co-digestion plant. *Applied Engineering in Agriculture* 2013, Vol. 29, No. 6, pp. 985–990.
29. I. TAŁAŁAJ: Zastosowanie odwróconej osmozy w procesie oczyszczania odcieków. *Ekonomia i Środowisko* 2013, vol. 2, nr 45, ss. 94–106.
30. A. G. CAPODAGLIO, P. HLAVINEK, M. RABONI: Physico-chemical technologies for nitrogen removal from wastewaters: A review. *Revista Ambiente & Água* 2015, Vol. 10, No. 3, pp. 481–498.
31. E. TORNWALL, H. PETTERSSON, E. THORIN, S. SCHWED: Post-treatment of biogas digestate – an evaluation of ammonium recovery, energy use and sanitation. *Energy Procedia* 2017, Vol. 142, pp. 957–963.
32. L. F. SOTOFT, M. B. PRYDS, A. K. NIELSEN, B. NORDDAHL: Process simulation of ammonia recovery from biogas digestate by air stripping with reduced chemical consumption. *Computer Aided Chemical Engineering* 2015, Vol. 37, pp. 2465–2470.
33. L. SHI, W. S. SIMPLICIO, G. WU, Z. HU, H. HU, X. ZHAN: Nutrient recovery from digestate of anaerobic digestion of livestock manure: a review. *Current Pollution Reports* 2018, Vol. 4, pp. 74–83.
34. M. DOMAŃSKA, P. DRAGAŃSKI, P. WIERCIK, J. ŁOMOTOWSKI, T. KONIECZNY: Powstawanie struwitu podczas nanofiltracji odcieków z fermentacji metanowej. *Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury* 2016, vol. 33, nr 63, ss. 77–86.
35. H. SAIDOU, A. KORCHEF, S. B. MOUSSA, M. B. AMOR: Struvite precipitation by the dissolved CO₂ degasification technique: Impact of the airflow rate and pH. *Chemosphere* 2009, Vol. 74, No. 2, pp. 338–343.
36. D. J. KRUK, M. ELEKTOROWICZ, J. A. OLESZKIEWICZ: Struvite precipitation and phosphorus removal using magnesium sacrificial anode. *Chemosphere* 2014, Vol. 101, pp. 28–33.

Urbanowska, A., Kotas, P., Kabsch-Korbutowicz, M. Characteristics and Management Methods of Digestate from Biogas Plants. *Ochrona Środowiska* 2019, Vol. 41, No. 1, pp. 39–45.

Abstract: The quest for new clean energy sources will result in growing numbers of biogas plants and, as an implication, rising amount of waste produced in the form of a digestate. Additionally, methane fermentation becomes a growingly popular treatment method of the organic fraction of both municipal waste as well as the precipitate from wastewater treatment plants. Treatment, storage, and transport of liquid waste, such as digestate from biogas plants involve numerous challenges. Not only may ignoring them lead to economic losses but also

it may cause environmental degradation. The paper discusses efficient methods for digestate management through recovery of water and nutrients that can be then utilized in the agriculture thus eliminating the temporary storage requirement. Due to increasing water deficit in agriculture, the digestate often serves not only as an alternative fertilizer but also as a source of water. Application of the reclaimed water to crop irrigation requires its proper treatment preventing contaminants from coming back to the environment. Membrane processes could deliver promising results here.

Keywords: Methane fermentation, biogas plant, fermentation residue, digestate, water recovery, nutrient recovery, separation, membrane processes.