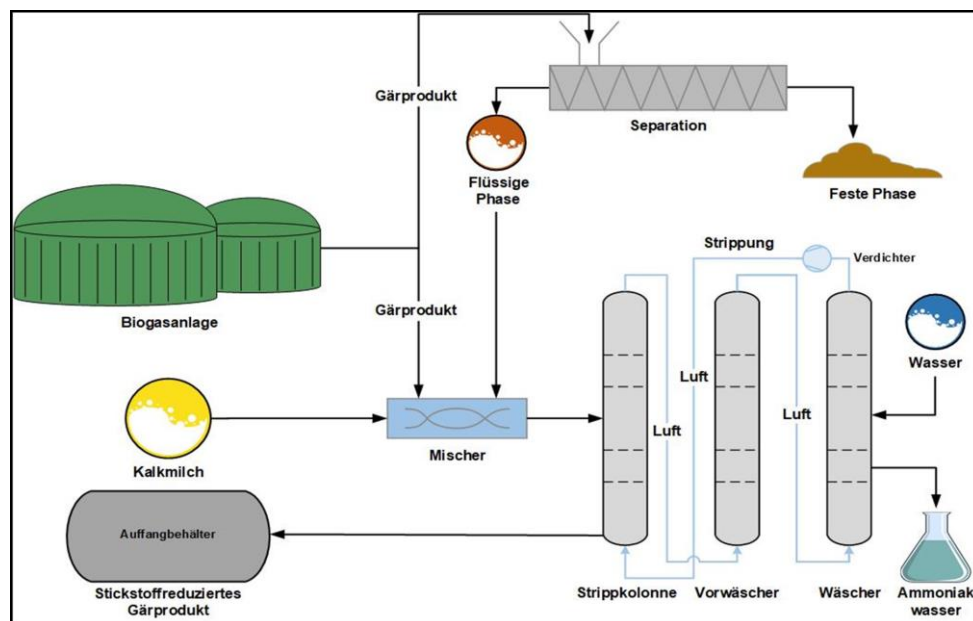


L'AmmoRE: Ammonia Recovery with Lime - Ammoniakrückgewinnung aus Gärprodukten von Biogasanlagen in Form von Ammoniakwasser mittels Kalkeinsatz

E. Brüggling, J. Häner, K. O. Knutzen, J. Leifeld, F. Ohnemüller,
S. Hammerschmidt, H. Cakir



**Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben AiF-Nr. 21083 N:
L'AmmoRE: Ammonia Recovery with Lime - Ammoniakrückgewinnung aus
Gärprodukten von Biogasanlagen in Form von Ammoniakwasser mittels Kalkeinsatz**

Forschungseinrichtung 1:

Forschungsinstitut der Forschungsgemeinschaft
Kalk und Mörtel e.V.
Annastr. 67-71
50968 Köln



Forschungseinrichtung 2:

FH Münster - Fachbereich Energie Gebäude Umwelt
Stegerwaldstraße 39
48565 Steinfurt



Gefördert durch:



Alle Rechte vorbehalten

Veröffentlichungen und Vervielfältigungen

- auch auszugsweise - nur mit Genehmigung der Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V.

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben AiF 21083 N wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	4
1 Einleitung	6
2 Theoretische Grundlagen	9
2.1 Gärprodukte	9
2.2 Kalkmilch	9
2.3 Mechanische Separation	10
2.4 Desorption von Ammoniak	10
2.5 Absorption von Ammoniak in Wasser	13
3 Material und Methoden	15
3.1 Feinfilter	16
3.2 Luftstrippung	17
3.3 Dampfstrippung	20
3.4 Aufkonzentrierung über Rektifikation	21
3.5 Analytik	23
4 Ergebnisse	25
4.1 Voruntersuchungen zur Entstickung	25
4.1.1 Charakterisierung Gärprodukte	25
4.1.2 Charakterisierung Kalkmilche	26
4.1.3 Reaktion von Kalkmilch mit den Gärprodukten	27
4.2 Separation mittels Feinfilter	29
4.3 Ammoniakstrippung mit Kalkmilch	33
4.4 Erzeugung von Ammoniakwasser	37
4.4.1 Laborversuche	38
4.4.2 Praxisversuche	42
4.5 Aufkonzentration des Ammoniakwassers	46
5 Produkt- und Technologiebewertung	49
5.1 Vergleich zwischen Ammoniakwasser und Ammoniumsulfatlösung	49
5.2 Gestripptes Gärprodukt	50
5.3 Marktpotenzial	51
5.4 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	53
5.5 Sozioökologischer Kontext	55

5.5.1	Energieeffizienz	55
5.5.2	Kreislaufwirtschaft	56
6	Wissenschaftlich-Technischer und wirtschaftlicher Nutzen für KMU, innovativer Beitrag und industrielle Anwendungsmöglichkeiten	59
7	Darstellung der durch die Förderung erzielten Ergebnisse	62
8	Verwendung der Zuwendung	66
9	Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	70
10	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	72
11	Verzeichnisse	74
11.1	Literaturverzeichnis	74
11.2	Abbildungsverzeichnis	78
11.3	Tabellenverzeichnis	80
11.4	Abkürzungsverzeichnis	81

Zusammenfassung

Biogasanlagen leisten einen wertvollen Beitrag zum erneuerbaren Energiemix in Deutschland. Die bei der Biogaserzeugung entstehenden Gärprodukte enthalten unterschiedliche Nährstoffe wie Stickstoff oder Phosphor, die im Sinne der Kreislaufwirtschaft und Ressourcenschonung zu verwerten sind. Diese Herausforderung führt besonders in viehveredelungsstarken Regionen, durch den bereits bestehenden Nährstoffüberschuss, verstärkt zu Problemen, wie einer erhöhten Nitratbelastung im Grundwasser oder Eutrophierung. Limitierend wirkt vor allem der hohe Stickstoffgehalt in den Gärprodukten. In diesem Projekt wurden mittels einer für den Kalkmilcheinsatz umgebauten Strippungsanlage Gärprodukte verschiedener Herkunft entstickt und somit ein gekalkter Gärrückstand gewonnen, der wieder als flüssiger organischer Dünger eingesetzt werden kann. Die Versuche haben gezeigt, dass eine Reduktion von bis zu 96 % des Ammonium-Stickstoffs unter Zugabe von Kalkmilch erreicht werden kann. Der ausgetriebene Ammoniak konnte in Form von Ammoniakwasser oder Ammoniumsulfatlösung bei der Zugabe von Schwefelsäure in den Waschkolonnen zurückgewonnen werden.

Im Vergleich zur Ammoniumsulfatlösung stellt Ammoniakwasser ein Produkt mit höherem Erlöspotential und potentiellen Absatzmärkten in der Industrie dar. Im Labor-Maßstab konnte über eine Dampfstrippung ein Ammoniakwasser mit einer Konzentration von 1,3 % hergestellt werden. Im Praxis-Versuch, bei der eine Luftstrippung eingesetzt wurde, betrug die Konzentration des erzeugten Ammoniakwassers ca. 0,5 %, welches in einem nachfolgenden Versuch im Technikums-Maßstab zu 5,3 % aufkonzentriert werden konnte. Als Nebenprodukt der Ammoniakstrippung mittels Kalkmilch entsteht ein entsticktes und mit Kalk angereichertes Gärprodukt, welches als Dünger in der Landwirtschaft eingesetzt werden kann. Die Erhöhung des CaO-Anteils im Filtrat lag bei einer Austreibung von 96 % des Ammoniumstickstoffs bei bis zu 13,33 kg/t, was einen Vorteil auf schweren Böden mit sich bringt. Auf schweren Böden mit hohem Ton und Schluffanteil wird abhängig vom Humusgehalt ein pH-Wert bis 7,2 empfohlen (4 % Humusgehalt). Die Erhaltungskalkung von Ackerland kann dementsprechend durch die Anwendung des Gärprodukts reduziert werden oder wird nicht mehr benötigt.

Die untersuchten Verfahren wurden einer Produkt- und Technologiebewertung unterzogen. Es zeigte sich, dass die Produktion von Ammoniakwasser mit vergleichsweise hohen Kosten verbunden ist. Die Wirtschaftlichkeit von Verfahren der Gärproduktaufbereitung lässt sich anhand eines Vergleichs zur Verwertung ohne Aufbereitung darstellen. Aufgrund des stark gestiegenen Wertes für Nährstoffe, eines volatilen Marktes und Umbrüchen in der Landwirtschaft, ist die Herstellung von Ammoniakwasser aus Gärprodukten unter den aktuellen Gesichtspunkten mit höheren Kosten im Vergleich zur Nutzung als organischer Dünger verbunden. Die Behandlungskosten, nach Abzug der Erlöse durch den Verkauf von

Ammoniakwasser, wurden für eine behandelte Menge des Gärproduktes von 12.500 m³/a mit ca. 10 €/m³ berechnet. Gleichwohl werden mit der Separation und nachgeschalteten Strippung, Möglichkeiten zur bedarfsgerechten Düngung und Entfrachtung von Regionen mit Nährstoffüberschüssen geschaffen, die vor dem Hintergrund einer dekarbonisierten Energieversorgung/Industrie von hoher Bedeutung sind.

1 Einleitung

In Deutschland gibt es ca. 9.692 Biogasanlagen (Stand 2021), die mit einer installierten Leistung von rd. 5.800 MW_{el} einen wichtigen Beitrag zum nationalen erneuerbaren Energiemix leisten [1]. Allerdings fallen mit jeder MWh erzeugter Energie, Gärprodukte als Rest-/Wertstoff an. Allein in deutschen Biogasanlagen werden jährlich ca. 82 Millionen Tonnen Gärprodukte erzeugt [2], die aufgrund ihres hohen Nährstoffgehalts als organischer Dünger in der Landwirtschaft eingesetzt werden können. Flüssige Gärprodukte machten 2015 bereits 30% des in der Landwirtschaft ausgebrachten Wirtschaftsdüngers aus, was einer Stickstofffracht von 381.000 Tonnen entspricht [3]. Vom reaktiven Stickstoff gehen allerdings 70 % in der Hydro- oder Atmosphäre verloren [4, 5]. In Deutschland trägt der Einsatz von stickstoffhaltigem Dünger zu 60 % der Stickstoffemissionen bei [6].

Der übermäßiger Stickstoffeintrag führte wiederholt zu Überschreitungen der Nitratgrenzwerte im Grundwasser [7], was bereits eine Verurteilung durch den Europäischen Gerichtshof (EuGH) zur Folge hatte. Um die Forderungen der EU erfüllen zu können und die Stickstofffrachten aus der Landwirtschaft zu reduzieren, wurden die Düngeverordnung und das Düngegesetz 2017 angepasst. Bereits 2019 wurde von der EU jedoch eine rechtliche Verschärfung gefordert [2, 8] die unter anderem geringere Obergrenzen für die Ausbringungsmengen auf stark mit Nitrat belasteten Gebieten (rote Gebiete), erweiterte Einschränkung für die Düngung im Herbst und Winter zur Folge hatte sowie stärker reglementierte Abstände zu Gewässern beinhaltet [2]. Daraus resultieren für die Landwirte weitere Einschränkung in Bezug auf die rechtlichen Rahmenbedingungen sowie ein höherer Kostendruck. Für Biogasanlagenbetreiber ergeben sich aus diesen rechtlichen Anpassungen u.a. Herausforderungen im Absatz ihrer Gärprodukte bzw. den unterschiedlichen Fraktionen, die bei der Aufbereitung entstehen. Ein möglicher Lösungsansatz ist eine Entstickung der Gärprodukte, um dem Nährstoffüberschuss in der Landwirtschaft entgegenzuwirken. In dem hier vorgestellten Projekt wurde die Stickstoffreduzierung mittels Ammoniakstrippung unter Einsatz von Kalkmilch untersucht und mit dem Zielprodukt Ammoniakwasser ein neuer Absatzmarkt für den ausgeschleusten Stickstoff außerhalb der Landwirtschaft entwickelt.

Das Projekt war grundlegend in fünf Phasen aufgeteilt, welche in Abbildung 1-1 aufgezeigt werden. In der ersten Phase wurden Voruntersuchungen mit Gärprodukten und Kalkmilchen durchgeführt, um deren differenzierte Eigenschaften zu ermitteln sowie die Mischbarkeiten und Reaktionen der beiden Stoffe als Grundlage für die weiteren Versuche zu ermitteln. Parallel dazu wurde in Phase zwei die vorhandene Strippungsanlage von einer Natronlaugendosierung auf eine Kalkmilchdosierung umgerüstet und die Anlage auf die durchgeführten Versuche eingestellt.

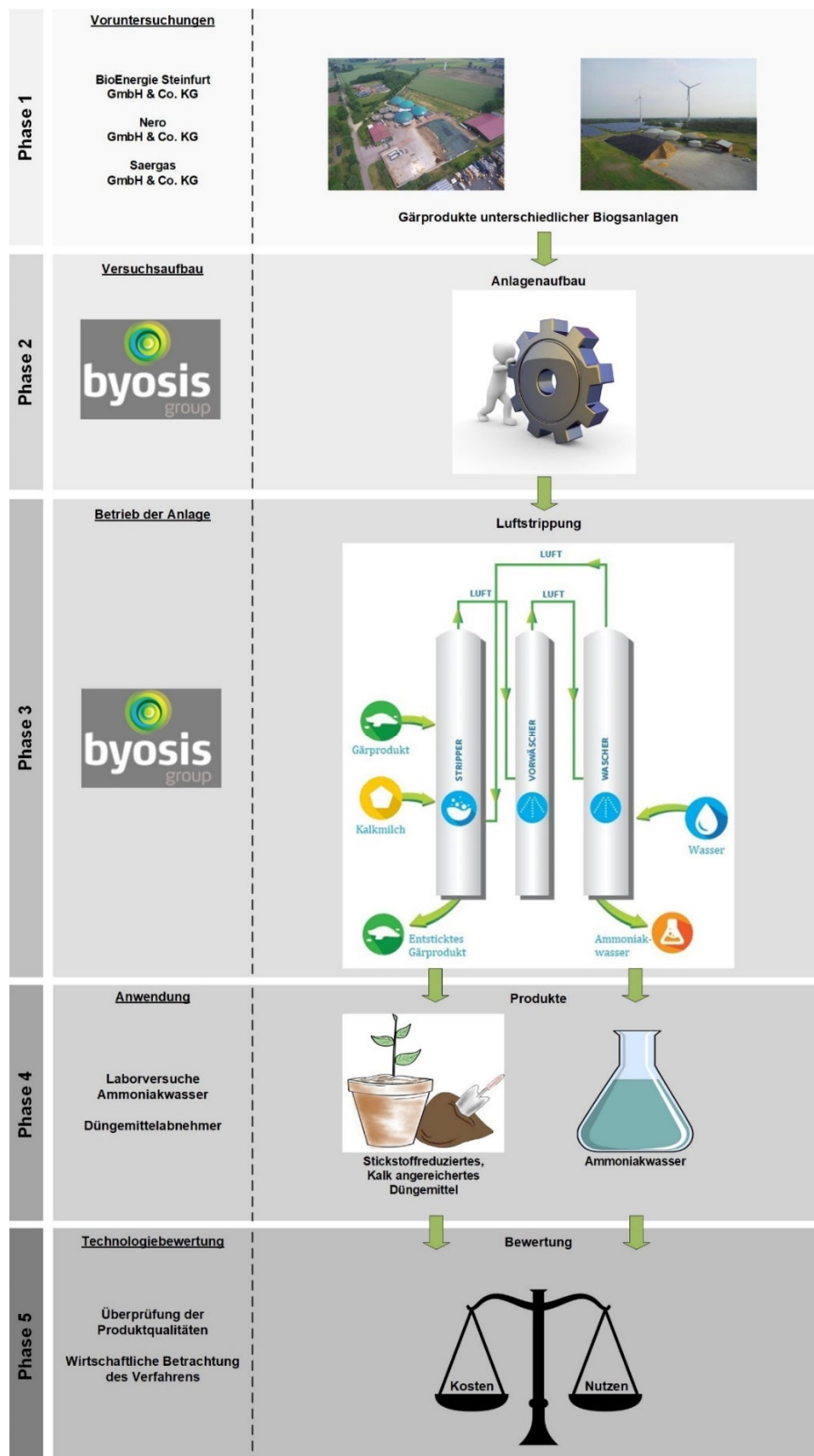


Abbildung 1-1: Schematischer Projektaufbau

Nach der erfolgreichen Inbetriebnahme der umgerüsteten Anlage konnte Phase drei gestartet werden: Der Versuchsbetrieb mit der Strippungsanlage. Die Versuche sind in zwei Abschnitte unterteilt: Zu Beginn wurden die Versuche mit dem Zielparameter Ammoniumsulfatlösung

(ASL) durchgeführt, um eine möglichst genaue Einschätzung des Anlagenbetriebs bei Verwendung von Kalkmilch zu generieren und die relevanten Parameter (Temperatur, pH-Wert, Durchfluss etc.) abzustimmen. Im zweiten Teil der Versuchsphase wurde der Zielparameter geändert und die Anlage auf die Produktion von Ammoniakwasser umgestellt. Die erzielten Ergebnisse und die erzeugten Produkte wurden in der sich anschließenden vierten Anwendungsphase hinsichtlich ihrer Einsatz- und Absatzmöglichkeiten untersucht. Der Fokus lag hierbei auf der Untersuchung möglicher Vermarktungswege für das Ammoniakwasser sowie für das mit Kalk angereicherte Gärprodukt. Darüber hinaus wurde in dieser Phase untersucht, welche Möglichkeiten es zur Aufkonzentration des Ammoniakwassers gibt. Die abschließende fünfte Phase dient der Produkt- und Technologiebewertung. Hierbei wurden die Erkenntnisse und Ergebnisse des Projektes genutzt und hinsichtlich praktischer Umsetzung und in Bezug auf Kosten und Erlöse untersucht, um eine praxisnahe Bewertung für das hier untersuchte Konzept zu erstellen.

2 Theoretische Grundlagen

Die nachfolgenden Kapitel geben einen Überblick über die angewandten technischen und chemischen Verfahren sowie über die genutzten Substrate.

2.1 Gärprodukte

Gärprodukte oder Fugat, sind Reststoffe, die bei der Biogasproduktion anfallen. Zur Biogaserzeugung können unterschiedliche Eingangssubstrate genutzt werden. Je nach Zusammensetzung ändert sich auch die Zusammensetzung der Gärprodukte. Dadurch bedingt haben Gärprodukte keine identischen Nährstoffgehalte. Allen Gärprodukten gemein ist allerdings, dass sich bei der Biogaserzeugung die Kohlenstoffkonzentration verringert, während sich z.B. der Gehalt an Stickstoff, Kalium und Phosphor kaum ändert. Dies macht Gärprodukte zu hervorragenden Quellen zur Rückgewinnung von Nährstoffen im Sinne der Kreislaufwirtschaft. Gerade im landwirtschaftlichen Bereich werden Gärprodukte häufig als organisches Düngemittel eingesetzt. Die Überdüngung der Flächen in viehveredelungsstarken Regionen und die damit verbundenen Gefahren für Gewässer und Grundwasser führen jedoch dazu, dass die Ausbringung immer weiter reglementiert und dadurch die erlaubten Mengen stark eingeschränkt werden.

2.2 Kalkmilch

Kalkmilch ist ein natürliches Produkt aus Calciumhydroxid und Wasser ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ Suspension in Wasser). Sie wird in speziellen Rührreaktoren entweder aus Branntkalk oder Kalkhydrat mit deutlichem Wasserüberschuss industriell hergestellt. Das fertige Endprodukt ist eine Kalkhydratsuspension, die sedimentationsstabil in Lösung bleibt und einen typischen Feststoffkonzentrationsanteil zwischen 15 und 45 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aufweist. Kalkhydrat bzw. Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) wird in speziellen Hydratanlagen/Löschanlagen aus Branntkalk und Wasser produziert. Das Endprodukt ist in diesem Fall ein trockenes Pulver.

Klassische Anwendungsbereiche von Kalkmilch liegen im Umweltschutz, wie der Rauchgasreinigung, Trinkwasseraufbereitung, Abwasser- und Schlammbehandlung, aber auch in der chemischen Industrie als Neutralisationsmittel, zur pH- Wert Einstellung und als Katalysator.

Kalkmilch zeichnet sich vor allem durch seine hohe chemische Reinheit und Reaktivität aus, welche in vielen Anwendungsbereichen unabdingbar ist.

2.3 Mechanische Separation

Das Ziel von Anlagen zur mechanischen Separation ist die Aufteilung des Eingangsmaterials in eine feste und eine flüssige Phase. Durch die Separation werden in Abhängigkeit vom Ausgangsstoff und der angewandten Technik ca. 10 – 25 % der Rohmasse als Feststoff abgeschieden. Die flüssige Fraktion, vermindert um die abgeschiedenen Feststoffe, weist noch einen Trockensubstanz-Gehalt von ca. 1 - 8 % auf und besitzt eine hohe Fließfähigkeit, wodurch das Filtrat gut pumpfähig ist [2, 9]. Darüber hinaus trägt die Abtrennung fester Bestandteile und faserhaltiger Stoffe dazu bei, dass bei einer nachgelagerten Aufbereitung der flüssigen Phase die Prozesse nicht durch Störstoffe behindert werden. Dies trägt maßgeblich zur Anlagen- und Prozessstabilität bei und ist ein wichtiger Schritt für die weitergehende Behandlung der Gärprodukte mittels Strippung.

Die Anforderungen an eine Separationsanlage für das Projekt wurden wie folgt festgelegt:

- Hohe Feststoffabscheidegrade
- Möglichst geringe Sieblochgröße
- Keine hohen Durchsätze notwendig
- Kostengünstig (Investition & Verbrauch)
- Aufnahme möglichst vieler Forschungsdaten

Die Tabelle 2-1: Parameter verschiedener Separationstechniken für den Einsatz mit Wirtschaftsdüngern [10] zeigt eine Auflistung der Parameter der Separationstechniken im Vergleich.

Tabelle 2-1: Parameter verschiedener Separationstechniken für den Einsatz mit Wirtschaftsdüngern [10]

	Durchsatz	Investkosten	Phosphorabscheidung	Aufteilung fest/flüssig	Strombedarf
Einheit	[m³/h]	[€]	[%]	[%]	[kWh _{el} /m³]
Pressschnecke	4 – 15	> 25.000	20 – 40	10/90	0,4 – 0,5
Dekanterzentrifuge	30 – 100	> 100.000	60 – 80	15/85	3 – 5
Bandfilterpresse	4 – 30	> 80.000	50 – 75	15/85	1,5 – 2,0
Feinfilter	1 – 2,5	25.000	35 - 50	25/75	0,8 – 1,2

2.4 Desorption von Ammoniak

Um Ammoniakwasser über Strippverfahren zu gewinnen, ist eine Entfernung der entsprechenden Ammoniumstickstoffmengen aus den Gärprodukten nötig. Dabei wird durch

ein Trärgas (hier: Luft) das Ammoniak aus der Suspension ausgetrieben. Die Strippung selbst erfolgt nach dem Gegenstromprinzip: Die Suspension wird am Kopf der Kolonne eingetragen, während von unten die Strippluft eingeblasen wird. Dieser Vorgang ist funktionell bzw. technisch in Abbildung 2-1 dargestellt. Füllkörper innerhalb der Kolonne werden von der Suspension benetzt. Dadurch wird die Austauschoberfläche erhöht und die Ammoniakextraktion entsprechend des Fick'schen Gesetz maximiert. Die Prozessstabilität wird durch eine vorherige Separation des zu strippenden Materials gewährleistet.

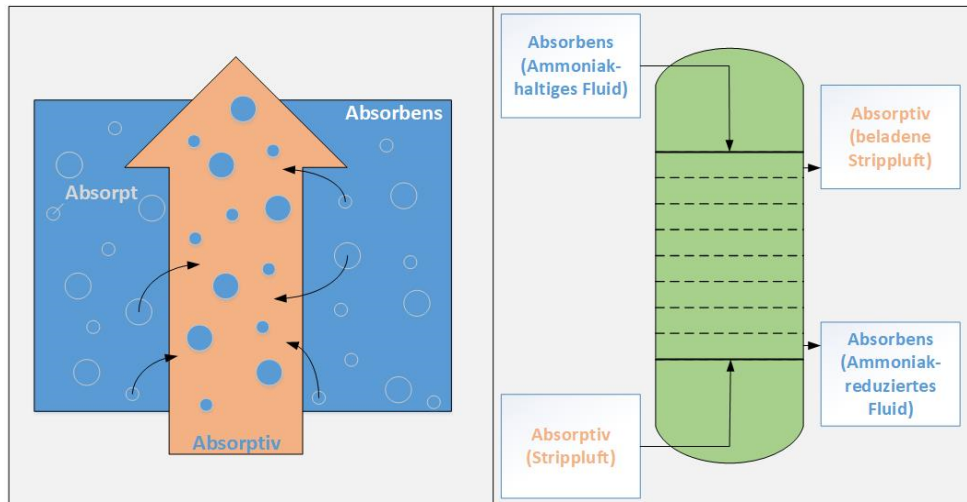


Abbildung 2-1: Funktionelles und technisches Desorptionsschema (nach Wetter et al., 2009)

Die Effizienz der Ammoniakstrippung ist abhängig von der Dissoziation von Ammoniumstickstoff. Das Dissoziationsgleichgewicht kann über Änderungen des pH-Werts und der Temperatur gesteuert werden. So verschiebt die Anhebung des pH-Wertes durch die Zugabe von Kalkmilch und/oder eine induzierte Temperaturerhöhung das Dissoziationsgleichgewichts hin zum Ammoniak und ermöglicht damit die Austreibung desselben [11]. Die Effizienz der Strippung steigt mit zunehmender Temperatur und zunehmendem pH-Wert [12]. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2-2: Dissoziationsgleichgewicht zwischen Ammonium und Ammoniak in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur [14] für die Temperaturen 20, 40, 60 und 80 °C dargestellt. Die Austreibung von Ammonium ist nicht möglich, sodass die Verschiebung des Gleichgewichts hin zum Ammoniak direkten Einfluss auf den Wirkungsgrad der Strippung nimmt [11]. Dadurch ergibt sich ein erstes Teilziel für die Parametrierung der Strippungsanlage: Maximaler NH_3 -Anteil bei möglichst geringem Einsatz an Energie und Additiven.

Der Stoffaustausch zwischen der Strippluft und der Suspension folgt dem ersten Fick'schen Gesetz, d.h. über den Prozess der Diffusion. Daher ist ein möglichst hohes Konzentrationsgefälle anzustreben [13]. Die Desorption wird bei hohen Temperaturen und geringen Drücken durchgeführt, um den Stofftransport-Koeffizienten möglichst groß zu halten.

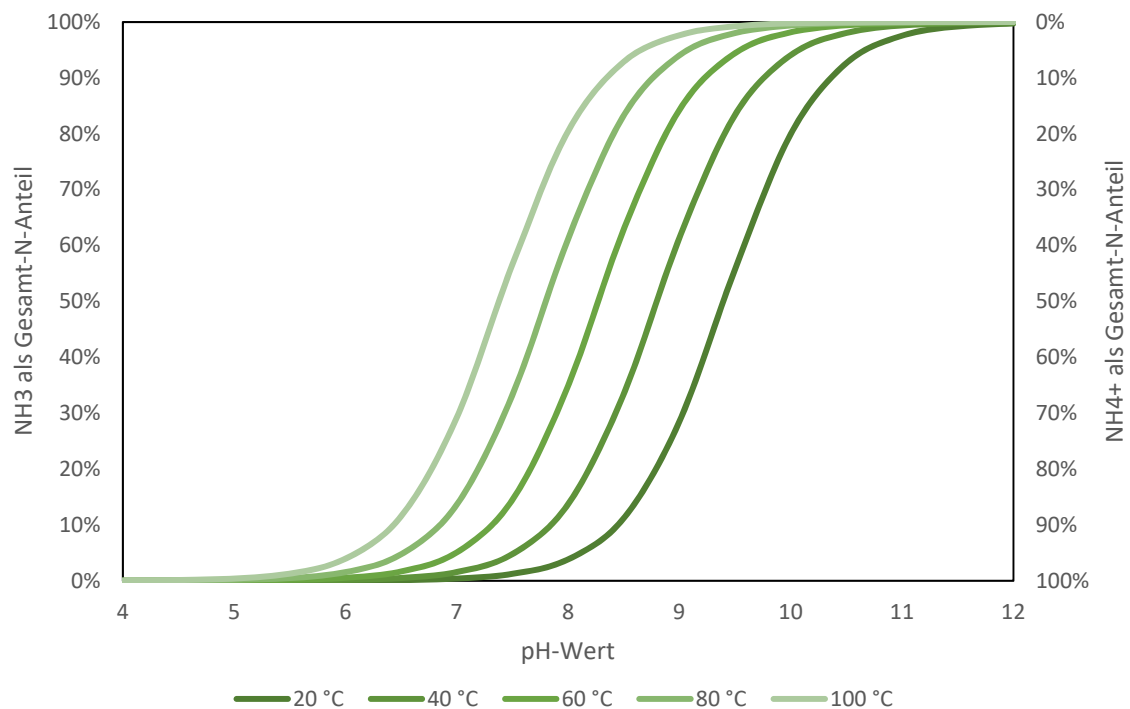


Abbildung 2-2: Dissoziationsgleichgewicht zwischen Ammonium und Ammoniak in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur [14]

Nachteilig für die Effizienz der Strippung wirkt sich hingegen die Anwesenheit von CO_2 aus, da Ammoniak in Gärprodukten teilweise mit CO_2 gebunden als Ammoniumcarbonat vorliegt. Mit steigendem pH-Wert ist der Übergang von Kohlensäure (H_2CO_3) über Hydrogencarbonat (HCO_3^-) hin zu Carbonat (CO_3^{2-}) zu beobachten (Abb. 2-4). In einem alkalischen Milieu wird das gelöste Kohlenstoffdioxid (CO_2) daher überwiegend als HCO_3^- und CO_3^{2-} vorliegen. Bei erhöhter Temperatur zerfällt HCO_3^- zu CO_3^{2-} und CO_2 . Letzteres wird mitgestrippt und reduziert dadurch den Anteil an gestrippten Ammoniak [12]. Ein Schwerpunkt des Projektes lag daher bei der Einstellung optimaler Betriebsbedingungen, die eine niedrige CO_2 -Konzentration bei gleichzeitig hoher Ammoniakkonzentration ermöglichen (Abbildung 2-3: Kohlensäuredissoziation in Abhängigkeit vom pH-Wert [14]).

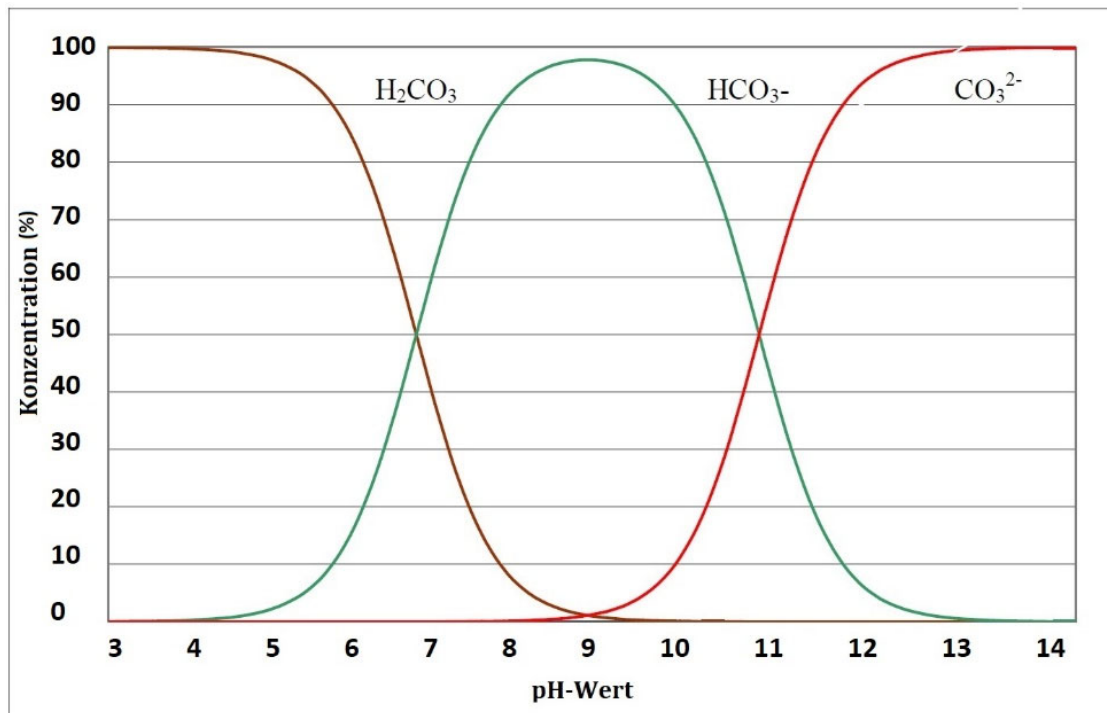


Abbildung 2-3: Kohlensäuredissoziation in Abhängigkeit vom pH-Wert [14]

Technische Umsetzungen von Strippungsanlagen sind in der kommunalen und industriellen Abwassereinigung bereits zu finden [11]. In der Landwirtschaft wird die Strippungstechnologie zur Stickstoffreduzierung jedoch nur selten genutzt, da großtechnische Anlagen im Dauerbetrieb noch nicht ausreichend entwickelt sind und somit Produktqualitäten und technische Risiken noch große Unsicherheiten aufweisen [15]. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung von Gärprodukten und der schwankenden Nährstoffkonzentrationen, ist die Behandlung sehr anspruchsvoll. Darüber hinaus weisen Gärprodukte (7,4 % Trockensubstanzgehalt (TS)) im Schnitt einen deutlich höheren TS auf als beispielsweise Klärschlämme (3,5 % TS) [16, 17]. Dies verkompliziert die Verfahrenstechnik zusätzlich und macht in der Regel eine Vorbehandlung erforderlich.

2.5 Absorption von Ammoniak in Wasser

Im Anschluss an die Desorption des Ammoniums wird untersucht, inwiefern das ausgetriebene Ammoniak in Form von Ammoniakwasser über eine Absorption zurückgewonnen werden kann. Zur Erreichung des Projektziels wird die Löslichkeit von Ammoniak in Wasser in Form einer Absorption von Ammoniak in Wasser ausgenutzt. Dabei dient Wasser als Absorptionsmittel, dass in den Wäschern mit dem gasförmigen Ammoniak in Kontakt gebracht wird. Hierbei kommt es zu einem Stofftransport, sodass das Ammoniak wieder in Form von Ammonium in das Wasser übergeht. Die Aufnahme durch das Wasser erfolgt so lange, bis die Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit erreicht ist. Auch hier liegt ein dynamisches

Gleichgewicht vor, bei dem sich genauso viel Ammoniak im Wasser löst, wie Ammonium aus dem Ammoniakwasser wieder desorbiert.

Im Gegensatz zur Desorption wird die Absorption von Ammoniak in Wasser durch andere Bedingungen begünstigt. Zwar können auch hier die gleichen Parameter zur Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts herangezogen werden, doch diese haben vor allem dann einen positiven Effekt, wenn sie entgegen den Einstellungen zur Begünstigung der Desorption angepasst werden. Das heißt die Absorption erfolgt umso besser, je niedriger die Temperaturen sind und je höher die Drücke sind [18, 19], da das Reaktionsgleichgewicht von Ammonium und Ammoniak so auf die Seite der Flüssigkeit, entsprechend dem Ammonium, verschoben wird, was dem Ammoniakwasser entspricht. Das heißt die Absorption wird bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken begünstigt. [18, 19]. Das Reaktionsgleichgewicht von Ammonium und Ammoniak wird so auf die Seite der Flüssigkeit (Ammonium) verschoben.

3 Material und Methoden

Das Versuchsanlagenkonzept im Praxismaßstab zur Optimierung der Entstickung von Gärprodukten steht auf dem Gelände des kommunalen Bioenergieparks Saerbeck und wurde im Rahmen des beantragten Forschungsprojektes für die anstehenden Versuche umgerüstet. Dafür wurde eine Kalkmilchdosierung eingebaut. Diese wurde zur pH- Wert Anhebung der Gärprodukte genutzt. Die Gärprodukte wurden von der Biogasanlage, die an den Bioenergiepark angeschlossen ist, bereitgestellt. Als Vorlagebehälter für die Gärprodukte und die Kalkmilch dienten 1 m³ große Kunststoffbehälter („IBC“). Das Gärprodukt und die Kalkmilch wurden mittels Pumpen der Strippungsanlage zugeführt und vermischt. Unter Wärmezufuhr wurde im Gegenstromprinzip Luft durch das Gemisch geführt. Die Luft nahm das durch die Kalkmilch und den Temperaturanstieg entweichende Ammoniak auf. Der entstandene, ammoniakbeladene Brüden wurde in den Vorwäscher und anschließend in den Wäscher geführt und in Wasser absorbiert. Das als Endprodukt anfallende Ammoniakwasser wurde in einem IBC Container gesammelt. Eine alternative Prozessführung resultiert in der Herstellung von Ammoniumsulfatlösung (ASL), wobei anstelle der Lösung in Wasser eine saure Wäsche mit Schwefelsäure erfolgt. Die Betriebsweise, bei der Ammoniakwasser erzeugt wird, ist in der vierten und damit letzten Versuchsreihe beschrieben. Bei den vorherigen Versuchen wurde jeweils ASL produziert. Die Anlage verfügt über Messstellen für Temperatur, pH-Wert, und Volumenströme. Abbildung 3-1 stellt das untersuchte Anlagenschema zusammenfassend dar.

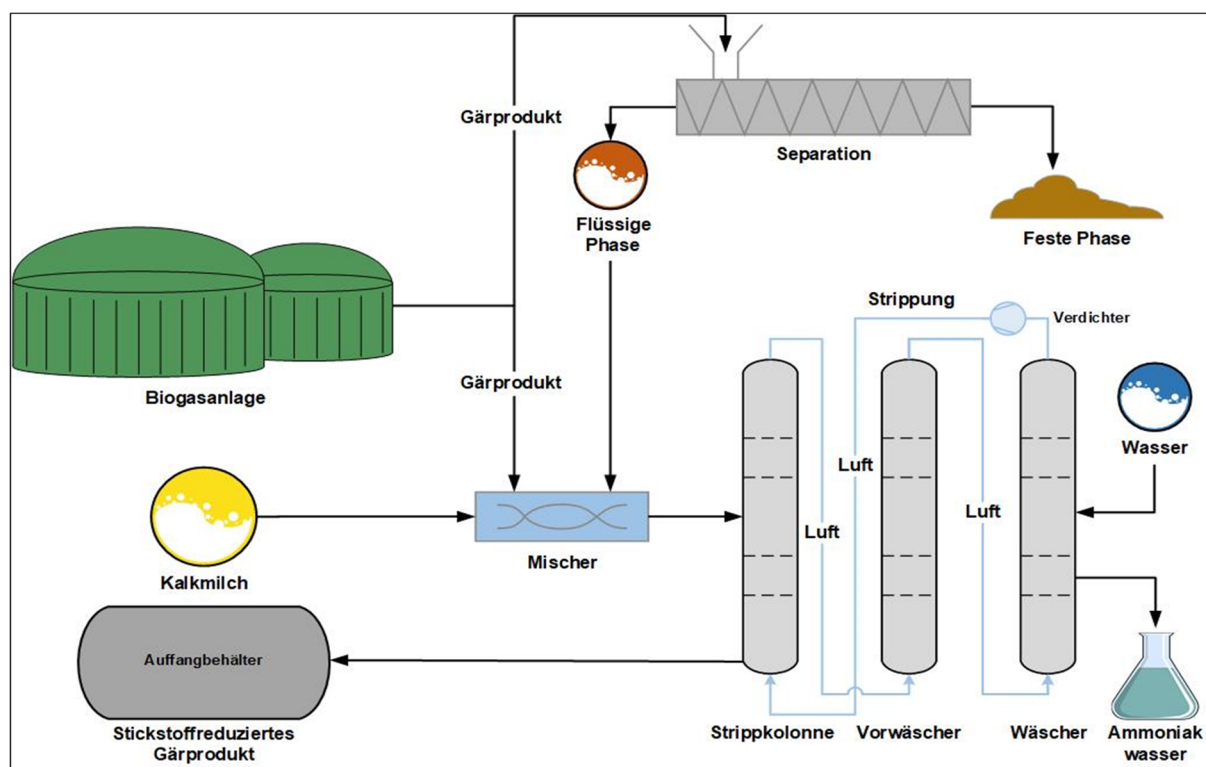


Abbildung 3-1: Untersuchtes Anlagenschema zur Gärproduktaufbereitung

Das in diesem Projekt untersuchte Anlagenschema zur Gärproduktaufbereitung unterscheidet sich in unterschiedlichen Aspekten von bereits marktverfügbaren Stippanlagen, sodass eine schrittweise Anpassung des Verfahrens an die forcierte Konfiguration durchgeführt wird. Ein Aspekt ist dabei die Anwendung von Kalkmilch zur Anhebung des pH-Werts, um die zuvor beschriebene Desorption zu gewährleisten. Aufgrund der großen Bandbreite an Einstellungsparametern werden drei Versuchsreihen mit dem Zielprodukt ASL durchgeführt, wobei die nachgelagerte Absorption durch den Einsatz von Schwefelsäure gesichert ist und die Desorption dementsprechend gesondert betrachtet werden kann. Daraufhin findet unter den optimierten Einstellungsparametern die Produktion eines Ammoniakwassers statt. Die im Folgenden beschriebenen Materialien und Methoden wurden für die Versuchsaufbauten im Labor- und Praxismaßstab verwendet.

3.1 Feinfilter

Der Vergleich der Separationstechniken in Kapitel 2.3 legt die Wahl eines Feinfilter für die Versuche nahe. Gegenüber einer klassischen Pressschnecke, einer Bandfilterpresse oder einer Zentrifuge ist sie kostengünstiger und es können zudem feinere Siebe (80 μm) eingesetzt werden. Die Alternativen ermöglichen zwar einen höheren Durchsatz als der Feinseparator, jedoch sind für dieses Projekt und die damit verbundenen Versuche hohe Durchsätze nicht notwendig. Vielmehr ist die Qualität der Separation, also die möglichst feine Abtrennung von Feststoffen und die Aufnahme möglichst vieler Forschungsdaten zur Auswertung vordergründig. Dies wird begünstigt durch die flexible Bauweise und die damit einhergehenden modularen Erweiterungsmöglichkeiten des Feinseparators. Abbildung 3-2 zeigt das gewählte Verfahren, bei dem es sich um einen VakuSep der Fa. BETEBE handelt.



Abbildung 3-2: Feinseparator "VakuSep" der Fa. BETEBE (Links: Wiegeeinheit; Mitte: Separator; Rechts: Mazerator-Pumpen-Kombination)

Der VakuSep pumpt das zu separierende Material in den Vorlagebehälter. Auf dem Weg dahin wird das Substrat durch den Mazerator gepumpt, der Störstoffe wie Steine, Klauen oder Ohrmarker, die sich noch im Substrat befinden können, zerkleinert und damit das Gerät schützt, sodass die feinen Siebkörbe und Pumpen des VakuSep keinen starken, punktuellen Beanspruchungen ausgesetzt sind. Der Vorlagebehälter ist mit einem Schwimmer ausgestattet, sodass das Nachfüllen voll automatisiert erfolgt. Im Sumpf des Vorlagebehälters befinden sich die Zuläufe zu den Wendeln, welche das Substrat durch die Siebkörbe fördern. An den Siebkörben (Sieblochgröße: $80\ \mu\text{m}$) liegt von außen ein Vakuum an, dass die flüssige Phase entzieht. Der Feststoff fällt über eine Öffnung am oberen Ende der Siebkörbe in die Wiegeeinheit. Die flüssige Phase wird in einen Filtrattank gepumpt und über einen Wiegemechanismus bei einem voreingestellten Füllstand abgepumpt (hier in einen Feldrandcontainer). Die Siebkörbe haben ein Reinigungssystem, welches in Intervallen von 90 Sekunden die Siebe reinigt, um eine optimale Separation zu gewährleisten.

3.2 Luftstrippung

Die vorhandene Strippungsanlage der FH Münster entspricht einer Luftstrippung, die in ihrer ursprünglichen Konfiguration unter Zuführung von Natronlauge den pH-Wert anhebt und über

Wärmetauscher eine Temperaturerhöhung induziert. Das Zielprodukt ist üblicherweise eine Ammoniumsulfatlösung und wird über zwei Wäscherkolonnen, in die über ein Pumpensystem Schwefelsäure zudosiert wird, gewonnen. In Abbildung 3-3 und Tabelle 3-1 ist die Strippungsanlage mit Beschriftung der einzelnen Anlagenteile dargestellt.

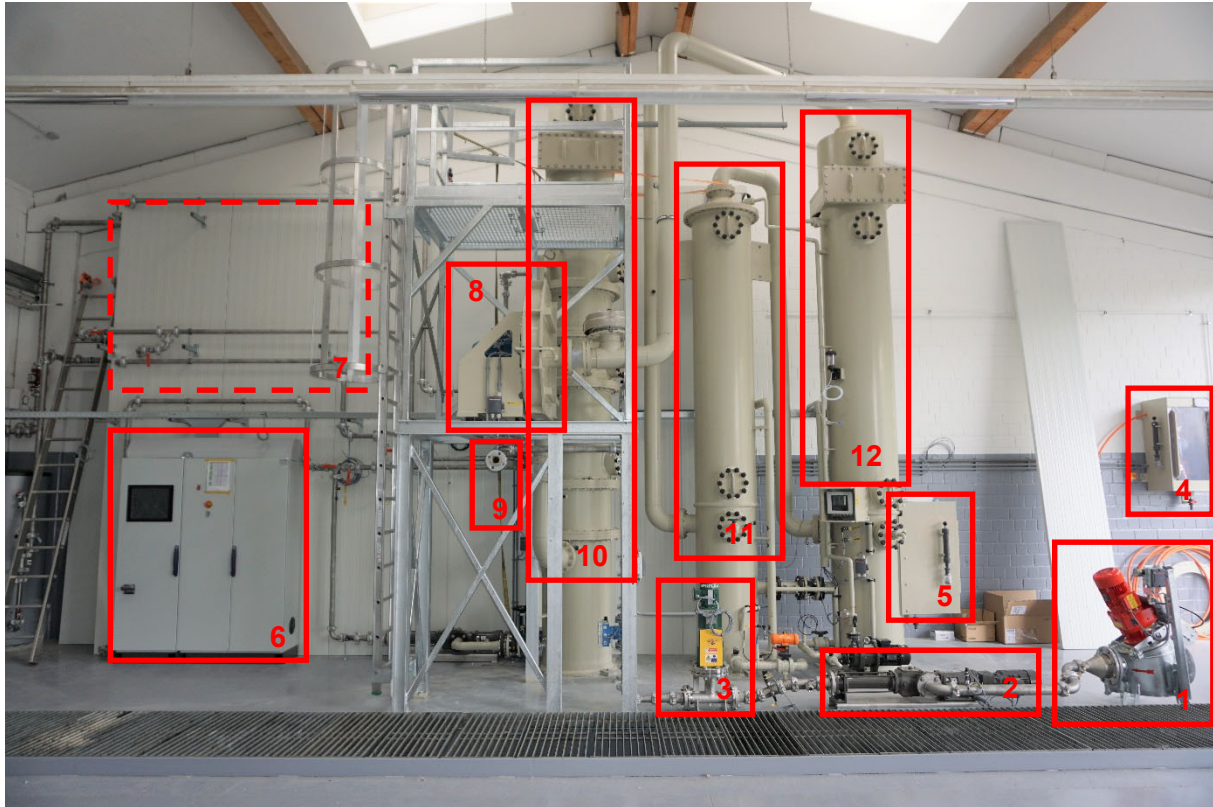


Abbildung 3-3: Strippungsanlage der FH Münster

Tabelle 3-1: Bestandteile der Strippungsanlage

Bezeichnung	Bezeichnung
(1) Mazerator	(7) Wärmetauscher
(2) Zuführpumpe	(8) Gebläse (Strippluft)
(3) Inlinemischer	(9) Ablauf
(4) Dosierpumpe Natronlauge	(10) Strippkolonne
(5) Dosierpumpe Schwefelsäure	(11) Vorwäscher
(6) Schaltschrank	(12) Wäscher

Das zu strippende Material wird über die Zuführpumpe (2) durch den Mazerator (1) geführt. Dieser dient dem Anlagenschutz und entfernt (zerkleinert) noch vorhandenen Störstoffe, sodass die Anlagenstabilität gewährleistet ist. An der Zuführpumpe (2) wird die Natronlauge zudosiert (4) und das Substrat über den Inlinemischer (3) zum Aufheizen in die Wärmetauscher (7) (hinter der Abdeckung) geleitet. Der Inlinemischer (3) dient der Homogenisierung

des Substrats mit der Natronlauge, um einen gleichmäßigen pH-Wert zu realisieren. Das aufgeheizte und alkalisierte Substrat wird von oben der Strippkolonne (10) zugeführt. Im Gegenstromprinzip wird von unten in die Strippkolonne (10) Strippluft eingeblasen (8). Die vom Gebläse (8) im Kreis geförderte Strippluft nimmt das Ammoniak aus dem Substrat auf und transportiert es durch die Leitungen in den Vorwäscher (11) und Wäscher (12). Hier werden unter Zugabe von Schwefelsäure (5) die mit Ammoniak beladenen Brüden ausgewaschen. Es entsteht eine Ammoniumsulfatlösung. Das entstickte Material wird über den Ablauf (9) aus dem System ausgeschleust. Über den Schaltschrank (6) und das zugehörige Touchpanel ist die Anlage steuerbar und alle relevanten Einstellungen vorzunehmen sowie die Messdaten abzulesen. Die Anlage kann Durchsätze von ca. 1m³/h verarbeiten und kann bei einer maximalen Temperatur von 90°C betrieben werden. Das Funktionsprinzip wird in Abbildung 3-4: Funktionsprinzip Luftstrippung mit dem Zielprodukt Ammoniumsulfat [20] verdeutlicht.

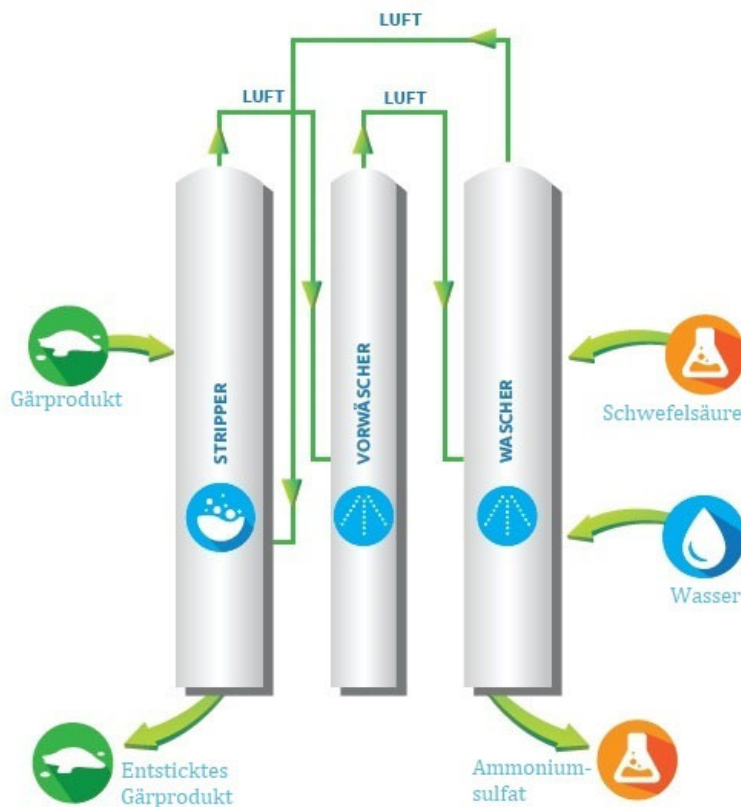


Abbildung 3-4: Funktionsprinzip Luftstrippung mit dem Zielprodukt Ammoniumsulfat [20]

Für die Erreichung der Projektziele waren Umbauarbeiten an der Strippungsanlage erforderlich. Hauptteil der Umbauarbeiten war die Installation und Inbetriebnahme einer Kalkmilchdosierung. Hierbei wurde eine weitere Dosierpumpe verbaut, die der Anlage ermöglicht anstelle der Natronlauge, Kalkmilch zur pH-Wert-Regulierung in das zu strippende Material zu injizieren. Die Pumpe erfüllt die folgenden Anforderungen:

Einfacher, störungsfreier Betrieb

Geringer Verschleiß

Einsetzbar für Kalkmilche mit differenzierenden Konzentrationen (Feststoffanteilen)

Einfache Integration in die vorhandene Technik und Steuerung

Ausgelegt für alkalische Substrate

Um eine störungsfrei und dem variierenden Feststoffanteil differenzierender Kalkmilche angepasst arbeitende Technik zu realisieren, wurde in Absprache mit dem Hersteller der Strippungsanlage eine Schlauchpumpe ausgewählt. Auf Grund ihrer Bauart entspricht die Pumpe dem oben aufgeführten Anforderungsprofil. Zusätzlich war eine einfache Integration möglich, da der Hersteller Typ-ähnliche Pumpen bereits in großtechnischen Anlagen verbaut hat. Abbildung 3-5 zeigt die Schlauchpumpe (1), die Kalkmilch (2) und den IBC-Rührer (3). Aufgrund der hohen Sedimentationsneigung der Kalkmilch bei ruhendem Zustand ist ein stetiges Aufrühren notwendig, um eine durchgehende Homogenisierung der Kalkmilch zu gewährleisten.



Abbildung 3-5: Kalkmilchdosierung (1), Kalkmilch (2) und IBC-Rührer (3)

3.3 Dampfstrippung

Der Versuchsaufbau, der im Labor der FH Münster zur Durchführung von Stripp-Versuchen verfügbar ist, ist eine modifiziertes Gerät, welches für die Bestimmung von Stickstoffgehalten in unterschiedlichen Suspensionen konzipiert ist und unterscheidet sich verfahrenstechnisch

von der Strippungsanlage im Praxis-Maßstab in der Versuchshalle am FHort Saerbeck. Anstelle von Luft wird hier als Trägergas Wasserdampf verwendet. Die Abbildung 3-6:

Vapodest 10s [21] zeigt das genutzte Gerät, bei dem es sich um eine *Vapodest 10s* des Herstellers Gerhardt handelt. Beim Verfahren der Dampfstrippung wird keine Umgebungsluft genutzt, sondern unter Hitzezufuhr Wasserdampf erzeugt, welcher als Trägergas fungiert und somit der untersuchten Probe das ausgasende Ammoniak entzieht. Dieses Gas wird anschließend, wie in Kapitel 2.5 beschrieben, wieder absorbiert. Dadurch soll in diesem Fall Ammoniakwasser erzeugt werden. Die Laborversuche haben sich aus mehreren Versuchsreihen zusammengesetzt, auf die in Kapitel 4.4.1 genauer eingegangen wird.



Abbildung 3-6: Vapodest 10s [21]

3.4 Aufkonzentrierung über Rektifikation

Durch die Aufkonzentrierung des zuvor erzeugten Ammoniakwassers aus der Absorption soll gewährleistet werden, dass es einer industriellen Anwendung entsprechen kann.

Diese Aufkonzentrierung erfolgt mittels Rektifikation. Die Rektifikationsanlage der Firma Bio-restec GmbH besteht aus einem Verdampfer, einem Kühler (Kondensator) sowie aus Auf-fangbehältnissen für das Kopf- und Sumpfprodukt. Den Kern der Anlage stellt die Kolonne dar. Grundsätzlich gibt es diese in verschiedensten Bauweisen, wobei der Inhalt der Kolonne

den größten Unterschied ausmacht, unabhängig von der Dimensionierung. Die Kolonnen werden z.B. mit Füllkörpern gefüllt oder es werden Böden wie z.B. Siebböden oder Glockenböden eingesetzt. In der Anlage sorgt die Verdampfereinheit dafür, dass das zuvor eingespeiste Ammoniakwasser erhitzt wird und die ammoniumhaltigen Bestandteile verdampfen. Der Dampf steigt entlang der Kolonne bis zum Kopf auf, wobei die Böden oder Füllkörper zu einer besseren Auftrennung und Vermeidung von Verunreinigungen des Produktes führen. Dort kommt das Gas mit dem Kühler (Kondensator) in Kontakt, der zur Kondensation des Gases führt. Die entstandene Flüssigkeit, welche dem Produkt in Form eines höher konzentrierten Ammoniakwassers entspricht, wird in einem Behältnis aufgefangen. Im Boden der Kolonne ergibt sich daraus resultierend mehrheitlich wässriges Sumpfprodukt. Ein Anlagenschema für die Rektifikationskolonne ist in Abbildung 3-7 dargestellt.

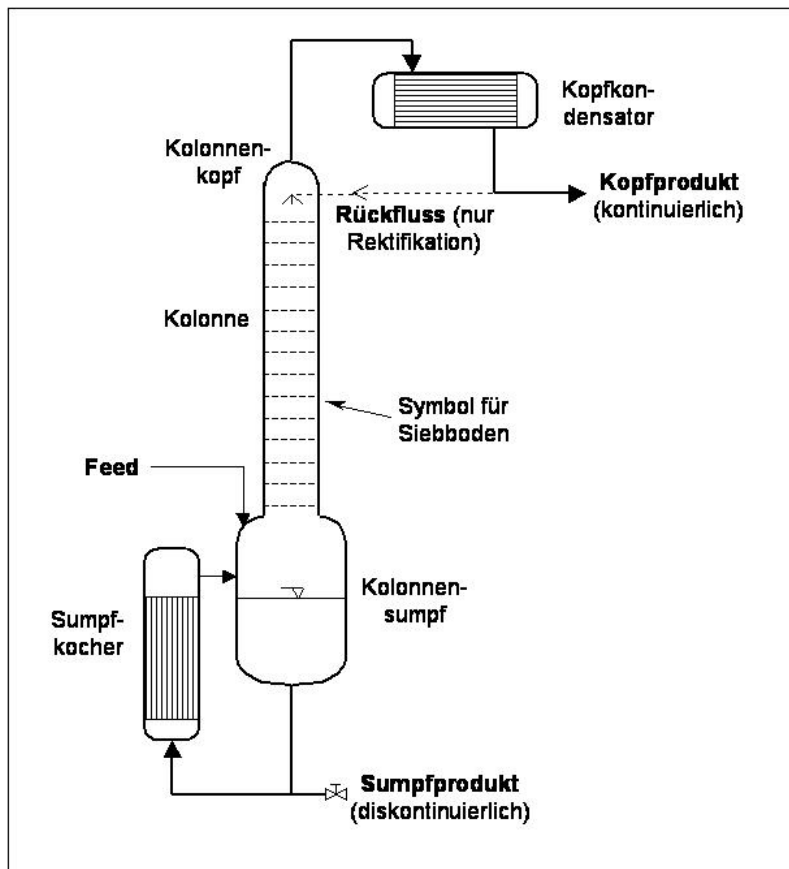


Abbildung 3-7: Anlagenschema der Rektifikationskolonne [22]

Die Trennung des Flüssigkeitsgemisches beruht auf der Ungleichverteilung der Komponenten auf die Gas- und Flüssigkeitsphase bei eingestelltem thermodynamischem Gleichgewicht. Die Zusammensetzung der sich im Gleichgewicht befindenden Phasen sind durch die relative Flüchtigkeit α_{12} gegeben. Nachfolgend wird die Beziehung der relativen Flüchtigkeit, verbunden mit den Sattedampfdrücken der beiden Komponenten für ein ideales Zweistoffgemisch, aufgeführt [22].

$$\alpha_{12} = \frac{y_1 \cdot x_2}{y_2 \cdot x_1} = \frac{p_{0,1}}{p_{0,2}}$$

$y_{1,2}$: Molanteile der Komponenten 1 und 2 in der Gasphase

$x_{1,2}$: Molanteile der Komponenten 1 und 2 in der flüssigen Phase

$p_{01,02}$: Sattedampfdrücke der Komponenten 1 und 2

Einflussnehmende Parameter der Aufkonzentrierung sind das Rücklaufverhältnis und die daraus angepasste Verweildauer der Kolonne. Das Rücklaufverhältnis beschreibt das Verhältnis aus dem Stoffstrom D , der die Kolonne nach dem Abkühlen als Rektifikat verlässt und dem Stoffstrom L , welcher in die Kolonne zurückläuft und erneut durch den Verdampfer erhitzt wird.

$$v = \frac{\dot{L}}{\dot{D}}$$

3.5 Analytik

Die Gärprodukte, die unterschiedlichen Fraktionen der Separation und das entstickte, mit Kalk angereicherte Gärprodukt werden hinsichtlich ihres Nährstoffgehalts untersucht. Dabei werden die folgenden Parameter analysiert:

- | | |
|---|----------------------|
| - Gesamt-Stickstoff (Gesamt-N) | (Hausmethode VDLUFA) |
| - Ammoniumstickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$) | (DIN 38406) |
| - Phosphor (P_2O_5) | (DIN EN ISO 11885) |
| - Kalium (K_2O) | (DIN EN ISO 11885) |
| - Magnesium (MgO) | (DIN EN ISO 11885) |
| - Schwefel (S) | (DIN EN ISO 11885) |
| - Calcium (CaO) | (DIN EN ISO 11885) |
| - Trockensubstanz (TS) | (Hausmethode VDLUFA) |

Eine mögliche Veränderung der Viskosität der Gärprodukte durch die Zugabe der verschiedenen getesteten Kalkmilche wurde mittels eines Viskosimeters untersucht. In Abbildung 3-8:

Versuchsaufbau zu Bestimmung der Viskosität [23] ist der Versuchsaufbau zur Viskositätsbestimmung dargestellt.



1: Display; 2. Tastatur; 3: Nut; 4: Spindelschutz; 5: Befestigungsschraube; 6: Temperatursensor; 7: Spindel; 8: Becherglas; 9/10: höhenverstellbare Füße

Abbildung 3-8: Versuchsaufbau zu Bestimmung der Viskosität [23]

Während der Strippungsversuche findet eine Überprüfung der Entstickung über Küvettentests statt. Die Vorgehensweise entspricht der Versuchsvorschrift der LCK 303, LCK 505. Die Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs erfolgt ebenfalls über Küvettentests (LCK 114, LCK 314). Das verwendete pH-Messgerät ist ein WTW Multi 3620 IDS.

4 Ergebnisse

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Versuchsreihen dargestellt. Kapitel 4.1 und 4.2 nehmen Bezug auf die Vorversuche sowie die Separationsversuche worauf in Kapitel 4.3 die Ammoniakstrippung mit Kalkmilch analysiert wird, bevor in Kapitel 4.4 auf die Erzeugung von Ammoniakwasser eingegangen wird.

4.1 Voruntersuchungen zur Entstickung

Als Grundlage der Herstellung von Ammoniumsulfatlösung und Ammoniakwasser findet vorgeschaltet die Entstickung der Gärprodukte statt. Die durchgeführten Voruntersuchungen werden in den nachfolgenden Unterkapiteln beschrieben.

4.1.1 Charakterisierung Gärprodukte

Für die Versuchsreihen sind die in den Gärprodukten vorhandenen Konzentrationen an Gesamtstickstoff (organisch gebundener Stickstoff + Ammoniumstickstoff) entscheidend für die Abscheidung durch den Strippungsprozess. Dazu wurden zunächst Proben von Gärprodukten von drei unterschiedlichen Biogasanlagen auf ihre Nährstoffzusammensetzung analysiert.

- Gärprodukt I: NawaRo + Wirtschaftsdünger
- Gärprodukt II: NawaRo + Wirtschaftsdünger + Zuckerrüben
- Gärprodukt III: NawaRo + Wirtschaftsdünger + Hühnertrockenkot

Die Gärprodukte unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, welche durch die Substratfütterung der Biogasanlage bestimmt wird. Dabei sticht Gärprodukt III mit höheren Konzentrationen bei den Parametern Trockensubstanz und Stickstoff ($N_{\text{ges.}}$ und $NH_4\text{-N}$) heraus, was auf den Einsatz von Hühnertrockenkot zurückzuführen ist. Für die Analyse der Gärprodukte sind neben der Zusammensetzung der Nährstoffe das Vorkommen der jeweiligen Gärprodukte in der Praxis relevant. Hierbei ist explizit das Gärprodukt I zu nennen, welches eine hohe Praxisrelevanz hat, da fast ausschließlich nachwachsende Rohstoffen und Wirtschaftsdünger eingesetzt werden. Diese Substratzusammensetzung bildet den überwiegenden Anteil der Biogasanlagen in Deutschland ab. Die Vorversuche werden in Hinblick auf die darauffolgenden Untersuchungen durchgeführt und dementsprechend wurden die verwendeten Gärprodukte vor Ihrer Nährstoffanalyse einer Feinseparation unterzogen. Die Separation wurde mit einer Siebgröße von 80 μm durchgeführt. Die Separation ist fester Bestandteil des Verfahrenskonzepts und wird vorgeschaltet, um eine hohe Betriebsstabilität in der Strippungsanlage zu gewährleisten.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Gärprodukte in Bezug auf Trockensubstanz und Nährstoffe durch die LUFA NRW werden in Tabelle 4-1 dargestellt

Tabelle 4-1: Nährstoffgehalte Gärprodukt I/II/III in der flüssigen Phase

Parameter	Ergebnis in Frischmasse [%]			Ergebnis in Frischmasse [kg/m³]		
	GI	GII	GIII	GI	GII	GIII
Gärprodukt						
Trockensubstanz (TS)	4,40	4,00	6,0	43,76	40,25	59,90
Stickstoff (N) gesamt	0,37	0,32	0,61	3,68	3,22	6,09
Ammonium-Stickstoff (NH ₄ -N)	0,20	0,19	0,41	1,99	1,92	4,06
Phosphor (P ₂ O ₅)	0,11	0,10	0,14	1,12	1,05	1,45
Kalium (K ₂ O)	0,51	0,46	0,67	5,08	4,60	6,74
Magnesium (MgO)	0,067	0,057	0,083	0,67	0,57	0,83
Calcium (CaO)	0,13	0,14	0,20	1,31	1,39	1,96
Schwefel (S)	0,029	0,029	0,043	0,29	0,29	0,43

Legende: GI = Gärprodukt I; GII = Gärprodukt II; GIII = Gärprodukt III;

4.1.2 Charakterisierung Kalkmilche

Gleichzeitig wurden Kalkmilche unterschiedlicher Konzentration von fünf verschiedenen Herstellern ausgewählt, und auf die Parameter pH-Wert, Konzentration, Korngrößenverteilung, Leitfähigkeit und Auflösegeschwindigkeit analysiert. Es wurde Kalkmilch der Firmen SCHAEFER KALK GmbH & Co. KG, Lhoist Germany Rheinkalk GmbH, Fels-Werke GmbH, Calcis Lienen GmbH & Co KG und Kalkwerke H. Oetelshofen GmbH & Co. KG verwendet.

Für die Charakterisierung der Kalkmilche wurde die Kalkmilchkonzentration, die Auflösegeschwindigkeit/Leitfähigkeit, die Korngrößenverteilung und der pH-Wert von fünf unterschiedlichen Kalkmilchproben bestimmt. Die entsprechenden Parameter mit den Ergebnissen sind in Tabelle 4-2 dargestellt. Während die Kalkmilchkonzentrationen von 3,2 % bis zu 25,8 % variieren, sind die pH-Werte der Kalkmilche erwartungsgemäß nahezu identisch.

Tabelle 4-2: pH-Wert und Konzentration der Kalkmilchproben

Probe	1	2	3	4	5
pH	12,78	12,76	12,77	12,74	12,7
Konzentration [%]	23,0	3,2	25,8	9,6	20,1
Korngrößenverteilung x_{10} [μm]	1,27	1,28	1,29	0,91	1,14
Korngrößenverteilung x_{50} [μm]	3,65	5,43	3,83	2,25	5,83
Korngrößenverteilung x_{90} [μm]	10,88	18,17	11,24	4,32	41,05
Leitfähigkeit 95% [$\mu\text{m}/\text{cm}$]	827,5	502,07	832,87	849,6	702,6
Leitfähigkeit 100% [$\mu\text{m}/\text{cm}$]	871,01	528,49	876,7	894,8	739,6
Auflösegeschwindigkeit 95% [s]	3,6	8,5	3,8	0,7	28
Auflösegeschwindigkeit 100% [s]	35,4	41,3	29,6	6,1	82,7

Die Reaktionsgeschwindigkeit, bzw. die Auflösegeschwindigkeiten der Kalkmilchproben weisen signifikante Unterschiede auf. Ein Vergleich der Auflösegeschwindigkeiten mit der Korngrößenverteilung verdeutlicht hier einen direkten Zusammenhang. Je feiner die Korngrößenverteilung, desto reaktiver ist das Material. Dies wird besonders deutlich, wenn man die Probe 4 (mittlere Korngröße x_{50} , 2,25 μm) mit der Probe 5 (mittlere Korngröße x_{50} 5,83 μm) vergleicht.

4.1.3 Reaktion von Kalkmilch mit den Gärprodukten

Zur Erfassung möglicher Unterschiede zwischen den fünf Kalkmilchen von unterschiedlichen Herstellern in Kombination mit unterschiedlichen Gärprodukten und um herauszufinden, welche dieser Kalkmilche sich am besten für die beabsichtigten Versuche eignet, wurden diese mit den zuvor analysierten Gärprodukten vermischt und unter folgenden Gesichtspunkten bewertet:

- Mischungsverhalten der Gärprodukte mit den Kalkmilchen
- Veränderung der Viskosität durch die Zugabe der Kalkmilch
- Auswirkungen durch die Zugabe der Kalkmilch auf den pH-Wert (Reaktionskinetik)

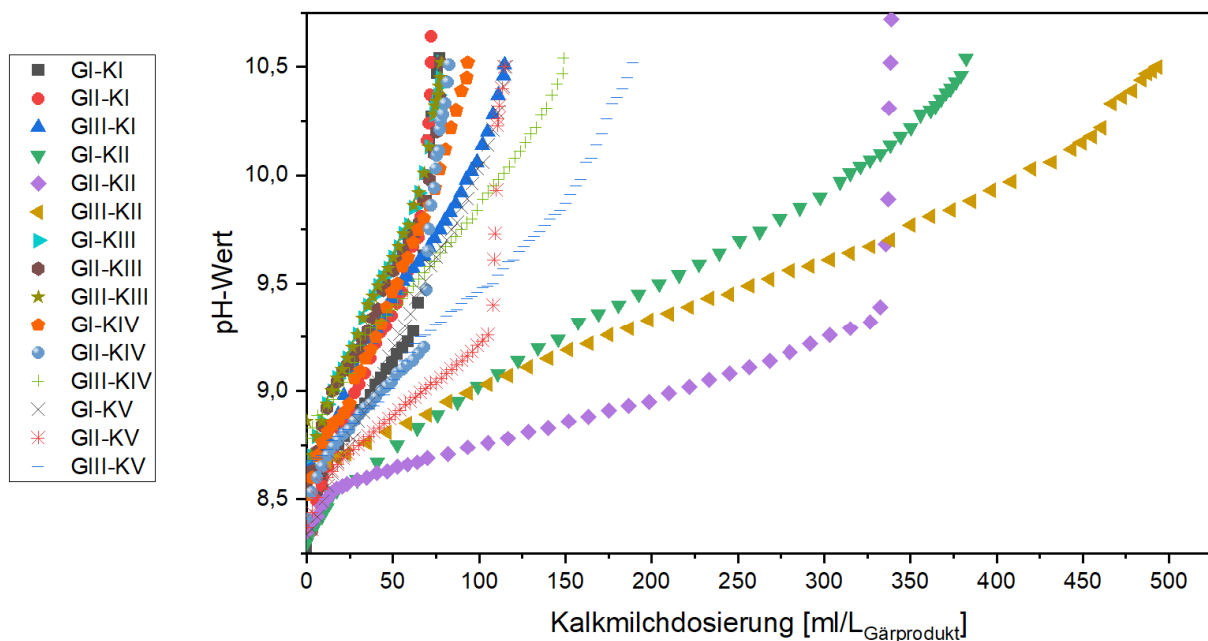
Das Mischungsverhalten der Suspension wurde optisch beurteilt, hier wurde vor allem auf eine gleichmäßige Änderung der Färbung und die Bildung von Partikelansammlungen geachtet sowie die Mischungsdauer in die Betrachtung miteinbezogen.

Um das Dissoziationsgleichgewicht vom Ammonium (NH_4^+) hin zum Ammoniak (NH_3) im Gärprodukt zu verschieben, ist eine pH-Wertanhebung notwendig. Diese wird im Labor durch die schrittweise Zugabe der Kalkmilch simuliert. Der Versuchsaufbau ermöglicht eine Zugabe der

Kalkmilch zum jeweiligen Gärprodukt unter kontinuierlichem Rühren. Bei konstanter Temperatur (20°C) wird mit Hilfe einer Pipette Kalkmilch in das Gärprodukt titriert, bis der einzustellende pH-Wert (10,5) erreicht wurde. Neben der Entwicklung des pH-Wertes wurde über eine Nährstoffanalyse auch die Auswirkung auf den Stickstoffgehalt betrachtet. Die bei den Versuchen erstellten Titrationskurven erlauben außerdem Rückschlüsse auf eine mögliche Pufferwirkung der Gärprodukte.

Die Versuche haben gezeigt, dass sich vier der fünf Kalkmilche gut mit den Gärprodukten mischen lassen. Eine komplette Homogenisierung der beiden Komponenten, ohne die Bildung von Verklumpungen oder Clustern, war in diesen Fällen möglich. Die Viskosität der Gärprodukte hat sich trotz variierender Zugabemengen an Kalkmilch nicht signifikant geändert. Die Reaktionskinetik und damit einhergehend die Skalierung des pH-Wertes (Ziel-pH-Wert: 10,5) variierte teilweise stark, je nach eingesetzter Kalkmilch.

Abbildung 4-1 zeigt die Titrationskurven der drei Gärprodukte mit unterschiedlicher Kalkmilch. Für die pH-Wert Anhebung von 1 m³ Gärprodukt ergeben sich beispielsweise für Gärprodukt I und Kalkmilch I 77,1 l/m³, für Gärprodukt II und Kalkmilch I 72,2 l/m³ und für Gärprodukt III und Kalkmilch I 114,8 l/m³ an Kalkmilch, die zugegeben werden müssen zum Erreichen eines pH-Wertes von 10,5.



Legende: KI-V: Kalkmilch I – V; GI-GIII: Gärprodukt I – III

Abbildung 4-1: Titrationskurven der Laborversuche zur pH-Wert-Anhebung von Gärprodukten durch die Zugabe von Kalkmilch

Für die Versuche der Strippungsanlage sind auf Basis der Vorversuche folgende Entscheidungen getroffen worden:

- Gärprodukt I wird das hauptsächlich genutzte Gärprodukt der Versuchsreihen darstellen, da es ein hohes Vorkommen in der Praxis aufweist, dadurch logistische Vorteile liefert und in seinem Reaktionsverhalten mit Kalkmilch im relevanten pH-Bereich nur gering vom Gärprodukt II abweicht.
- Gärprodukt II wird aufgrund seiner Vergleichbarkeit zum Gärprodukt I in Bezug auf die Nährwerte und Trockensubstanz bei geringerem Vorkommen in der Praxis für die weiteren Versuche zunächst nicht berücksichtigt.
- Die Kalkmilch I und Kalkmilch V werden für die Versuchsreihen an der Strippungsanlage aufgrund des besten Handlings und der optisch begutachteten Vorteile im Mischungsverhalten ausgewählt.

4.2 Separation mittels Feinfilter

Die im Rahmen des Projekts beschaffte Anlage zur Feinseparation ist aufgrund ihrer Bauweise in der Lage alle anlagenrelevanten Parameter aufzunehmen und zu speichern. So können die Daten zur Bestimmung der Effizienz der Separation aufgenommen werden [24]. Die Separation ist vollautomatisiert und kann Gärprodukte in eine flüssige und eine feste Phase auftrennen. Für die Versuchsreihen wurden die in Tabelle 4-3 dargestellten Einstellungen verwendet und Parameter aufgenommen.

Tabelle 4-3: Einstellungen und aufgenommene Parameter der Versuchsreihen

Einstellungen		Messungen
Sieblochgröße	80 μm	Menge Roh $[\text{m}^3/\text{h}]$
Wendeln	2	Menge Filtrat $[\text{m}^3/\text{h}]$
Wendelzüge	4	Menge Feststoff $[\text{kg}]$
Drehzahl der Wendel	40 Hz	Strombedarf $[\text{kWh}_{\text{el}}]$
Vakuum	0,4 bar	Separationszeit $[\text{min}]$

Für die genaue Bestimmung der Nährstoffe werden Proben des verwendeten Gärprodukts, des Feststoffs und des Filtrats während der Separation genommen. Diese werden einer Standarduntersuchung für Nährstoffgehalte bei der landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt Nordrhein-Westfalen (LUFA NRW) unterzogen.

Aus der Gesamtheit der Daten lassen sich die Effektivität der Separation und die Abscheidegrade in die feste und flüssige Phase ermitteln. Im Hinblick auf den nachgeschalteten Verfahrensschritt ist die Feststoffabscheidung ein wichtiges Aufbereitungsziel der Separation, um Verstopfungen in den Kolonnen der Strippungsanlage zu vermeiden und eine hohe Prozessstabilität zu gewährleisten. Zusätzlich wird der Verbleib des Ammoniumstickstoffs in der flüssigen Phase forciert. Die Separation wurde unter den in Kapitel 2.3 aufgezeigten Anforderungen durchgeführt. In Tabelle 4-4 sind die für das Projekt relevanten Parameter der Versuchsreihen dargestellt. Die Tabelle zeigt die Mittelwerte aus den vier durchgeführten Versuchsreihen.

Tabelle 4-4: Ergebnisse Gärproduktseparation mit dem VakuSep – Mittelwert der Versuchsreihen

Parameter	Unbehandelt	Feste Phase	Flüssige Phase
Substrat	Gärprodukt (GI)		
TR [%]	6,4	12,5	4,1
pH-Wert	7,70	7,70	7,70
Gesamt-N [kg/t]	4,36	5,83	3,76
Ammonium-N [kg/t]	2,36	2,57	2,15
Phosphor [kg/t]	1,52	3,73	0,97
Kalium [kg/t]	4,88	5,30	4,87
Strombedarf [kWh/t]	2,50		

Legende: NawaRo = Nachwachsende Rohstoffe; TR = Trockenrückstand; N = Stickstoff

Die in Tabelle 4-4 eingetragenen Werte zeigen auf, inwiefern sich durch die Separation der Trockenrückstand in der flüssigen Phase verringert und konträr dazu der Trockenrückstand in der festen Phase erhöht. Darüber hinaus ist zu beobachten, dass die Konzentration des Phosphoranteils in der flüssigen Phase ebenfalls unter dem des unbehandelten Ausgangssubstrats liegt und sich dementsprechend im Feststoff anreichert. Der Anteil an Ammonium-Stickstoff teilt sich gleichmäßig auf alle Phasen auf. Der Stromverbrauch ist höher als erwartet (siehe Tabelle 2-1). Der Stromverbrauch ist abhängig vom Ausgangsmaterial und vom Ziel-trockenrückstand. Bei Gärprodukten ist dieser Stromverbrauch erfahrungsgemäß höher als bei Schweine- oder Rindergüllen. Dadurch ist der Stromverbrauch mit 2,5 kWh/m³ höher als die Herstellerangabe von 0,8 bis 1,2 kWh/m³ [10, 25]. Die Separation ermöglicht eine Aufkonzentration der Nährstoffe in Abhängigkeit der Rohmasseabscheidung. In der Abbildung 4-2 werden die Abscheidegrade der durchgeführten Versuche sowie die Verteilung der Nährstoffe in der festen und flüssigen Phase zusammenfassend dargestellt.

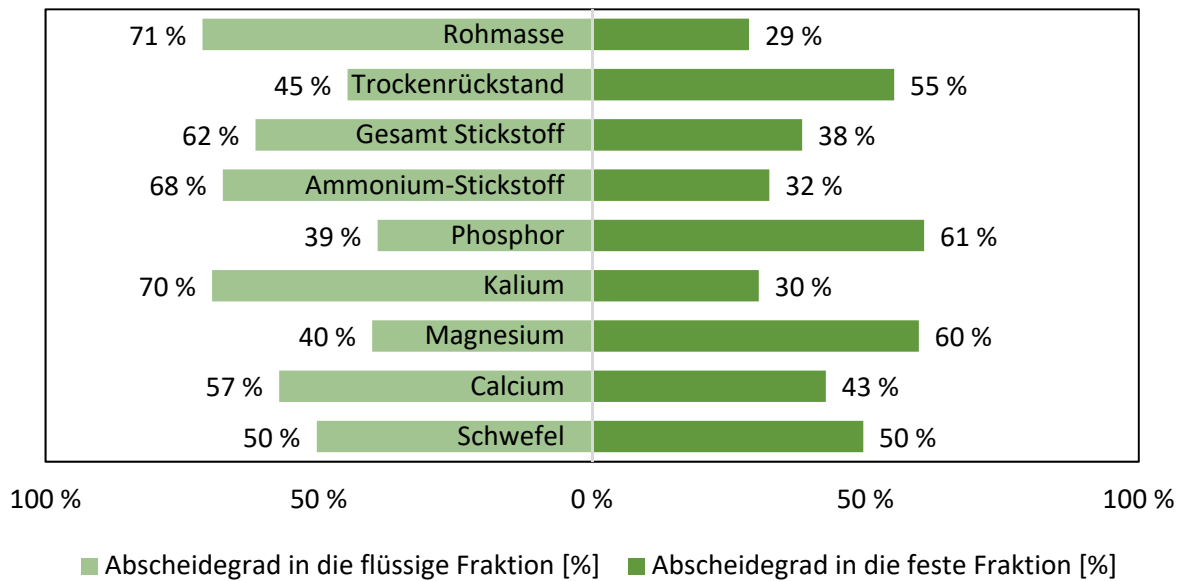


Abbildung 4-2: Mittlerer Abscheidegrad in die feste und flüssige Phase für das Gärprodukt I

Ein übergeordnetes Ziel im Gärproduktmanagement ist die Entfrachtung der Suspensionen, sodass eine gezielte Düngung der Pflanzen möglich ist. Insbesondere die Aufkonzentration des Trockenrückstands im Feststoff und die daran geknüpfte Anreicherung des Phosphors sind wichtige Parameter im Nährstoffmanagement. Die Erhöhung des Phosphoranteils im Feststoff trägt dazu bei, dass eine pflanzenspezifische Düngung mit Phosphor erfolgen kann. Weiterhin ist eine starke Aufkonzentration von Magnesium und Schwefel zu beobachten. Die Abscheidung des strippfähigen Stickstoffanteils (Ammonium-Stickstoff) stellt sich in Höhe der Rohmasseabscheidung ein. Somit ist für Ammonium-Stickstoff keine Aufkonzentration zu beobachten.

In Abbildung 4-3 sind die Abscheidegrade der verschiedenen Nährstoffe sowie der Rohmassen und dem Trockenrückstand der vier Versuchsreihen differenziert für die flüssige Phase dargestellt. Die Ziele der einzelnen Versuchsreihen lautete wie folgt:

1. Strippung des Gärrests bei einem pH-Wert von 10,5 und einer Temperatur von 50°C und 60°C
2. Optimierung der Desorption durch pH-Wert-Senkung und zusätzlichem Versuch der Strippung bei 40°C
3. Optimierung der Desorption durch Reduzierung der Kalkmilchdosierung
4. Erzeugung von Ammoniakwasser unter angepassten Bedingungen

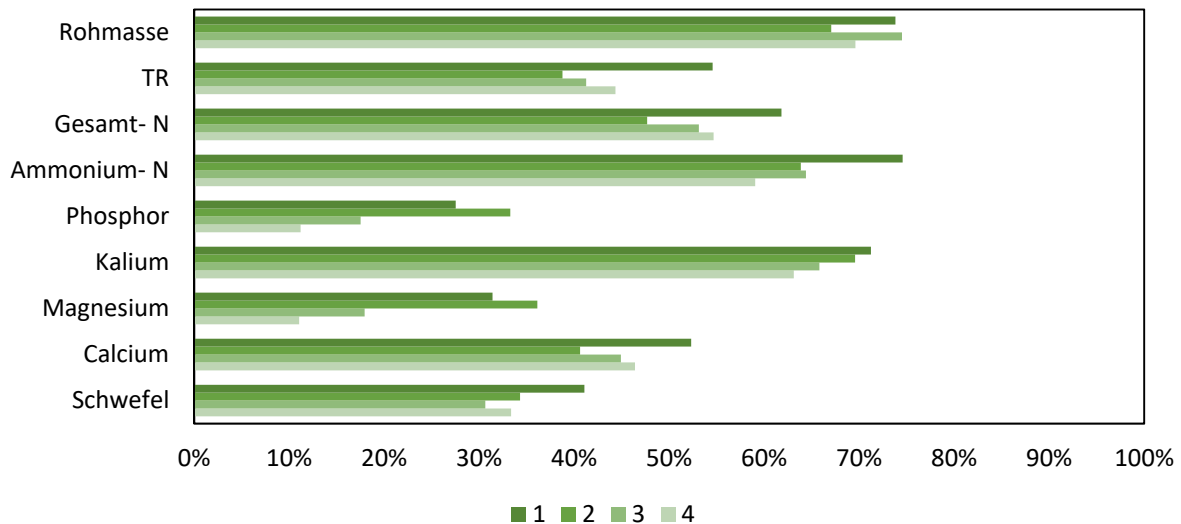


Abbildung 4-3: Abscheidegrad in der flüssigen Phase aus den vier Versuchsreihen

Die Separation der vier Versuchsreihen scheidet unter den hier gewählten Einstellungen zwischen 67 % (Versuch 2) und 75 % (Versuch 3) der Rohmasse in die flüssige Phase ab. Der Anteil des Trockenrückstand ist bei der ersten Versuchsreihe mit 55 % höher als in den Versuchsreihen zwei bis vier. Hier bewegt sich der Anteil des Trockenrückstands in der flüssigen Phase zwischen 39 % (Versuch 2) und 44 % (Versuch 4). Auch der Anteil am Gesamtstickstoff ist in der ersten Versuchsreihe mit 62 % am höchsten. In Versuchsreihe 1 wurden 74 % der Masse in der flüssigen Phase abgeschieden. Gleichzeitig befinden sich 67 % des Ammoniumstickstoffs in die flüssige Phase. Analog zum Abscheidegrad der flüssigen Phase zeigt Abbildung 4-4 die Abscheidegrade in die festen Phasen der Versuchsreihen.

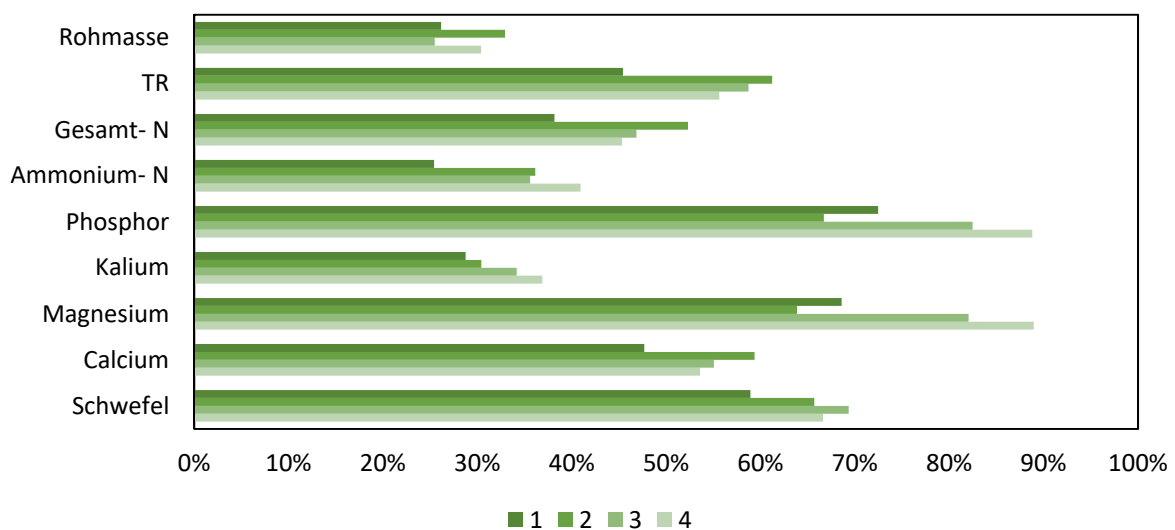


Abbildung 4-4: Abscheidegrad in der festen Phase aus den vier Versuchsreihen

Der Anteil des Phosphors in der festen Phase liegt zwischen 72 % (Versuchsreihe 1) und 89 % (Versuchsreihe 4) und zeigt, dass die Separation der gezielten Phosphordüngung beitragen kann. Die Separationsversuche wurden mit Gärprodukten aus derselben Biogasanlage durchgeführt. Die unterschiedlichen Nährstoffgehalte zwischen den Versuchsreihen sind dadurch zu begründen, dass die Versuche mit einem Abstand von mehreren Monaten durchgeführt wurden und sich die Zusammensetzung des Gärsubstrates über die Zeit geändert hat bzw. saisonalen Schwankungen unterlegen ist (z. B. durch einen verstärkten Einsatz von Energiepflanzen im Winter, um den Wärmebedarf der angeschlossenen Verbraucher zu decken). Die flüssigen Phasen der separierten Gärprodukte wurden als Inputstrom für die nachfolgenden Strippungsversuchsreihen eingesetzt, die im folgenden Kapitel 4.3 beschrieben werden.

4.3 Ammoniakstrippung mit Kalkmilch

Die in diesem Kapitel dargestellten Versuche zur Stickstoffentfernung mit der Ammoniakstrippungsanlage stellen einen Hauptbestandteil des Projekts dar. Das Ziel bestand darin, eine möglichst hohe Abscheidung des Ammoniumstickstoffs aus dem Gärprodukt bei zeitgleich minimalem Einsatz an Additiven und Energie zu erzielen. Zusätzlich wurde die Anlage von der üblicherweise forcierten ASL-Erzeugung, in der vierten Versuchsreihe auf die Produktion von Ammoniakwasser umgestellt. Diese Versuchsreihe wird im Kapitel 4.4 beschrieben.

Die Versuchsreihen wurden auf Grundlage der Vorversuche und Erfahrungswerten geplant und durchgeführt. Um sich aus verfahrenstechnischer Sicht, dem Zielprodukt Ammoniakwasser anzunähern und dabei einen stabilen Anlagenbetrieb zu gewährleisten, wurden die ersten Versuchsreihen zur Parametrierung der Anlage mit dem Zielprodukt ASL durchgeführt und dabei die Desorption von Ammoniumstickstoff mittels Kalkmilch untersucht. Die ersten Versuche wurden dementsprechend vor dem Hintergrund durchgeführt, dass die Parameter möglichst effektiv für die anschließende Produktion von Ammoniakwasser eingestellt werden können. Tabelle 4-5 gibt einen Überblick über die gewählten Einstellungen im jeweiligen Versuch und die erzielten $\text{NH}_4\text{-N}$ Eliminationen und den Anstieg des CaO-Gehalts nach der Strippung. In den Versuchsreihen 1 und 2 wurde Gärprodukt I mit Kalkmilch I eingesetzt. Bei Versuchsreihe drei wurde ebenfalls Gärprodukt I und die Kalkmilche I und V eingesetzt.

Tabelle 4-5: Ergebnisse der Versuchsreihen I bis III mit den zugehörigen Einstellungen und Zielparametern

	pH-Wert	Temperatur	Kalkmilchdosierung (25%)	NH ₄ -N-Elimination	N _{ges} Reduktion	Anstieg CaO-Gehalt
		[°C]	[l/m ³]	[%]	[%]	[kg/t]
V1	10,5	50	65	96%	34%	13,33
V1	10,5	60	64	96%	43%	13,14
V2	9,3	40	27	64%	22%	5,12
V2	8,2	50	30	65%	24%	3,72
V2	9,2	50	55	87%	21%	7,64
V2	7,8	60	35	76%	27%	3,23
V2	8,5	60	55	85%	29%	5,69
V2	7,8	70	0	88%	37%	-
V3	9,0	40	8	67%	32%	4,75
V3	9,4	40	20	83%	35%	7,77
V3	10,3	40	30	95%	39%	9,22
V3	8,8	44	9	77%	38%	5,58
V3	8,4	50	9	73%	36%	4,25
V3	9,4	50	30	95%	41%	9,69
V3	9,5	50	42	95%	43%	10,54
V3	7,7	80	0	92%	45%	0,29
V3*	9,5	60	32	95%	40%	10,36
V3*	9,7	60	46	95%	43%	10,85

* Einsatz von Kalkmilch V

Es hat sich herausgestellt, dass bis zu 96 Gew. % des Ammoniumstickstoffs zunächst in Ammoniak überführt und ausgetrieben sowie in Form einer ASL gebunden werden können. Hohe Abscheidegrade wurden zum einen bei einem pH-Wert von 10,3 und einer Temperatur von 40 °C sowie bei einem pH-Wert zwischen 9,4 und 9,7 und einer Temperatur zwischen 50 und 60 °C. Weitere Versuchspunkte wie ein pH-Wert von 7,7 und einer Temperatur von 80 °C (V3) ermöglichen ebenfalls eine hohe NH₄-N Reduktion, sind aber aufgrund des relativ hohen

Energiebedarfs voraussichtlich nicht wirtschaftlich bzw. technisch sinnvoll am Standort einer Biogasanlage zu betreiben.

Die Zugabe von Kalkmilch führt neben der pH-Wert Anhebung zu einer Zunahme an CaO im Gärprodukt. Der Anstieg von CaO findet entsprechend des Ziel pH-Werts statt, da mit höherem pH-Wert mehr Kalkmilch zudosiert werden muss. Bei einem pH-Wert von 10,5, welcher in V1 (50 °C und 60 °C) eingestellt wurde, ist ein maximaler Anstieg von 13,14 kg/t bzw. 13,33 kg/t zu beobachten. Auf die möglichen Auswirkungen der CaO-Anreicherung des entstickten Gärprodukts in der Anwendung als Düngemittel wird in der Produkt- und Technologiebewertung unter Kapitel 5.2 vertiefend eingegangen. Die Abbildung 4-5 zeigt das Dissoziationsgleichgewicht zwischen Ammonium und Ammoniak in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur. Hier sind die Versuchsergebnisse in Abhängigkeit zur eingestellten Temperatur aufgetragen.

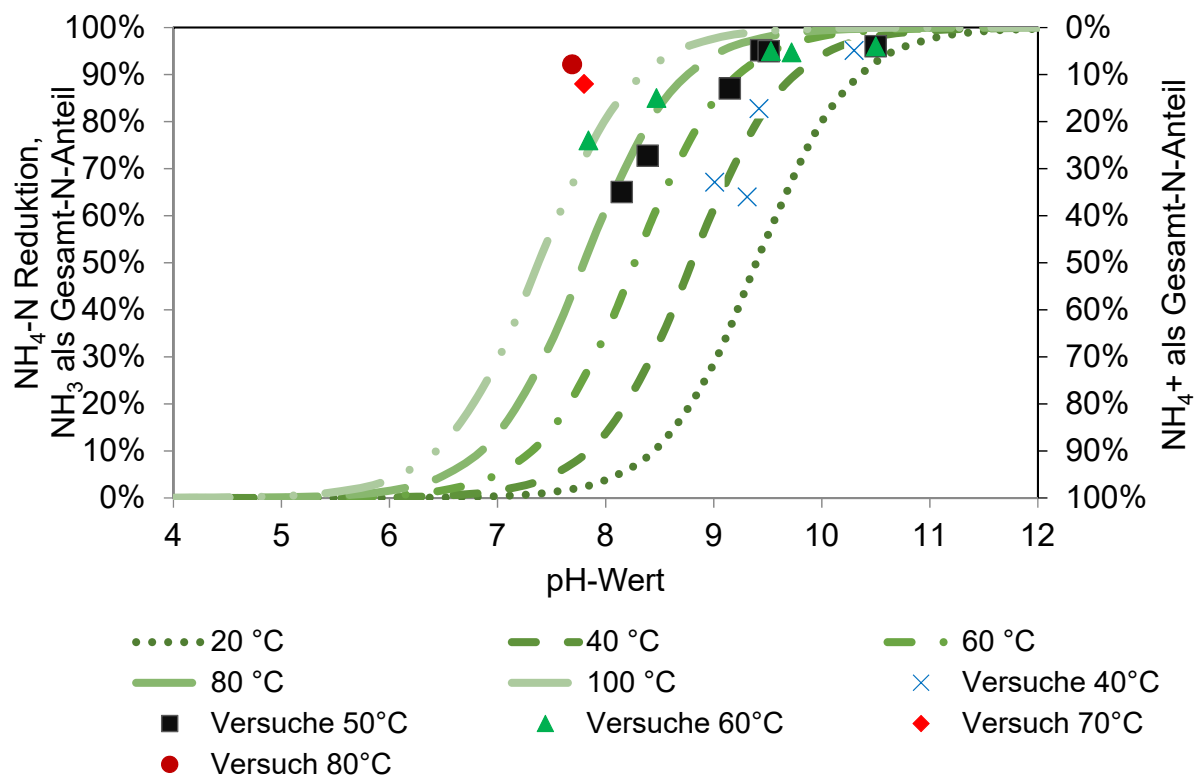


Abbildung 4-5: Dissoziationsgleichgewicht von NH_3/NH_4 nach Wetter [15] und untersuchte Betriebspunkte in den Versuchsreihen 1-3

Die eingezeichneten Punkte zeigen die Ergebnisse der Versuche und korrespondieren mit der theoretischen Desorptionskennlinie nach Wetter [14]. Es lässt sich eine qualitative Übereinstimmung zwischen dem theoretischen NH_3 -Anteil und den tatsächlich gemessenen Werten feststellen.

Eine Abweichung weist der Versuch bei 80 °C auf. Es sollte sich eine Konzentration von über 90 Gew. % des Ammoniaks erst bei einem pH-Wert von 8,5 einstellen [14]. In der dritten Versuchsreihe wird diese Konzentration bereits bei einem pH- Wert von 7,7 erreicht.

Die Versuche zeigen, dass die Luftstrippung unter Einsatz von Kalkmilch zur pH-Wert Anhebung gut und dem theoretischen Modell entsprechend zu betreiben ist. Weiterhin traten durch den Einsatz von Kalkmilch keine Störungen in der Prozessführung, wie Verstopfungen im Wärmetauscher oder den Kolonnen, auf. Abbildung 4-6 zeigt die prozentuale Ammoniumreduktion in Abhängigkeit von der Temperatur und Zugabemenge an Kalkmilch.

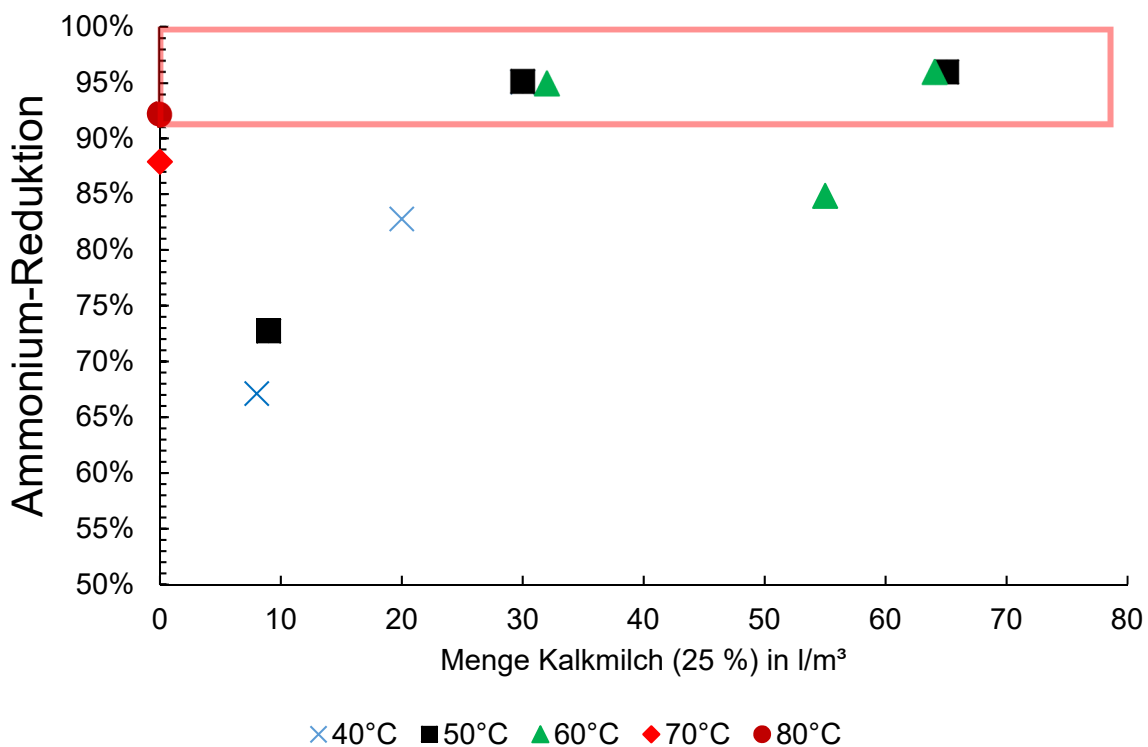


Abbildung 4-6: Ammoniumreduktion in Abhängigkeit zur Temperatur und zur zugegebenen Menge an Kalkmilch

Es zeigt sich, dass eine Ammonium Reduktion um 95 % bei einer Temperatur von 40 bis 60 °C und einer Zugabemenge an Kalkmilch zwischen 30 und 32 Litern pro Kubikmeter flüssigem Gärprodukt erreicht wird (innerhalb des roten Korridors). Bei hohen Temperaturen (70 bis 80 °C) ist es auch möglich über 85 Gew. % des Ammoniumstickstoffs auszutreiben, ohne dass der pH-Wert angehoben werden muss.

Die Betriebskosten der Strippungsanlage steigen mit der Temperatur sowie mit der zugeführten Menge an Kalkmilch. Eine Ammoniumreduktion um 95 Gew. % ist bereits bei einer Temperatur von 40°C und einer Zugabe von circa 32 Litern 25%iger Kalkmilch möglich. Dieser Betriebspunkt stellt damit den Kompromiss aus einem möglichst niedrigen Temperaturniveau

und geringen Kalkmilcheinsatz dar und wurde daher als Zielgröße für die Versuchsreihe IV zur Ammoniakwasserherstellung ausgewählt.

In den Versuchsreihen V1 bis V3 wurde ASL im Wäscher hergestellt. Hier hat sich eine Gesamtstickstoffkonzentration von 5,8 Gew. % eingestellt. Der Anteil von Ammoniumstickstoff beträgt 5,4 Gew. %. Schwefel liegt mit einer Konzentration von 6,34 Gew. % vor. Die Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen berichtet, dass ASL zur Düngung in der Regel einen Ammoniumstickstoffanteil von 8 Gew. % und einen Schwefelanteil von 9 Gew. % aufweist [26]. Diese Anteile wurden nicht erreicht, was darauf zurückzuführen ist, dass die Strippung nicht kontinuierlich, sondern im Batch-Verfahren während der Versuchstage (4-5 Tage pro Versuchsreihe) betrieben wurde. Somit kann erwartet werden, dass eine optimierte und kontinuierliche Betriebsweise, die Qualität des Produktes weiter steigern kann. Die durchgeführten Versuche zeigen, dass der Einsatz von Kalkmilch zur Herstellung von ASL technisch möglich ist und eine weitestgehende Entstickung der zu behandelnden Gärprodukte erreicht wird. Eine Zusammenfassung des Kalkmilchbedarfs in den verschiedenen Versuchsreihen bei einem pH-Wert von 10,5 liefert Tabelle 4-6.

Tabelle 4-6: Zusammenfassung des Kalkmilchbedarfs bei einem pH-Wert von 10,5

Versuchsreihe	Gemessener pH-Wert	Temperatur	Kalkmilchbedarf
[-]	[-]	[°C]	[l/m³]
V3	10,3	40	30
V1	10,5	50	65
V1	10,5	60	64

4.4 Erzeugung von Ammoniakwasser

Wie zuvor beschrieben, kann die Betriebsweise der Strippungsanlage dahingehend verändert werden, dass Ammoniakwasser anstelle einer Ammoniumsulfatlösung erzeugt wird. Dafür wird in den Wäschern keine Schwefelsäure eingedüst, sondern ausschließlich Wasser zur Absorption eingesetzt.

Die beiden Produkte unterscheiden sich nicht nur in Bezug auf die unterschiedliche Verfahrensweise, sondern auch in Bezug auf ihre Anwendungsbereiche. Ungeachtet der aktuell hohen Nachfrage an Düngemitteln (hier: Herstellung von ASL), ergibt sich für Ammoniakwasser die Absatzmöglichkeit in der Industrie, wo es beispielsweise zur Rauchgasreinigung nach dem SCR/SNCR-Verfahren oder in der chemischen Industrie eingesetzt wird. Neben der Entstickung des Gärprodukts kann so ein Produkt hergestellt werden, dass ggf. auch einen öko-

nomischen Vorteil mit sich bringt. Gleichzeitig ergeben sich neue Absatzmärkte für landwirtschaftliche Rest- bzw. Koppelprodukte. Im Rahmen dieses Projektes wurde in Bezug auf das Produkt Ammoniakwasser untersucht, inwiefern die Herstellung von Ammoniakwasser in der Luft-Strippungsanlage möglich ist und welche Optimierungen ggf. vorzunehmen sind, um eine sinnvolle Ammoniakwasserproduktion zu realisieren. Dazu wurden zunächst Versuche im Labormaßstab durchgeführt, auf deren Grundlage dann der Praxisversuch durchgeführt wurde.

4.4.1 Laborversuche

Im Rahmen der Laborversuche wurde die angewendete Methodik validiert sowie Versuche zur Dampfstrippung unter Einsatz von Kalkmilch in unterschiedlichen Variationen durchgeführt.

4.4.1.1 Wiederfindungsrate des Ammoniumstickstoffs

In der ersten Versuchsreihe wurde zunächst überprüft, inwiefern das verwendete Gerät sich für den Nachweis von Ammoniumstickstoff eignet. Dafür wurde zunächst eine Standardlösung mit einem bekannten Ammoniumgehalt von $c = 50 \text{ mg/l}$ als Nullprobe untersucht. Dasselbe Vorgehen wurde ebenfalls für ein Gärprodukt durchgeführt, dessen Ammoniumkonzentration ebenfalls bekannt war. Hintergrund dieser Untersuchung war es, die Analyseergebnisse zu vergleichen und mögliche Abweichungen zu identifizieren. Gleichzeitig ermöglichen die Ergebnisse dieser Untersuchung eine Einschätzung des relativen Fehlers der verwendeten Analytik. Tabelle 4-7 fasst die Versuchsergebnisse zur Wiederfindungsrate zusammen.

Tabelle 4-7: Laborversuchsergebnisse zur Wiederfindungsrate in unterschiedlichen Proben

Parameter	Standard	Gärprodukt
Theoretische $\text{NH}_4\text{-N}$ Konzentration [mg/L]	50,0	2.465,0
Gemessene $\text{NH}_4\text{-N}$ Konzentration [mg/L]	46,2	2.402,5
Wiederfindungsrate [%]	94,57	97,46

Die Ergebnisse zeigen, dass die Wiederfindungsrate in Bezug auf den Ammoniumgehalt bei der Proben mindestens 94 % beträgt, was im Bereich der Messungenauigkeit für die Bestimmung mit den verwendeten Küvettentests liegt. Die Wiederfindungsrate bei der Untersuchung des Gärprodukt lag mit ca. 97,5 % oberhalb des eingesetzten Standards. Es wird gefolgert, dass die verwendete Analytik (vgl. Kapitel 3.2.2 Dampfstrippung) zur Bestimmung des $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalts in Gärprodukten und gestrippen Gärprodukten geeignet ist.

4.4.1.2 Dampfstrippung mit Kalkmilch

Um das verwendete Gerät als Dampfstrippung im Labor-Maßstab und nicht zur Bestimmung von NH_4 -Konzentrationen in unterschiedlichen Suspensionen zu betreiben, wurde die Versuchsvorschrift abgewandelt. Dabei wurde das zu strippende Material mit Kalkmilch anstelle von Natriumhydroxid versetzt, um einen pH-Wert von 10,5 zu erreichen und die Desorption zu begünstigen. Darüber hinaus wurde anstelle von Borsäure, welche eine vollständige Lösung des freiwerdenden Ammoniaks hervorruft, Wasser vorgelegt, sodass das Zielprodukt Ammoniakwasser erzeugt werden konnte.

Um zu überprüfen, inwiefern das Ammoniakwasser über diesen Versuchsaufbau maximal angereichert werden konnte, wurde der zuvor beschriebene Prozess mehrfach durchlaufen. Das bedeutet, dass das Produkt aus dem vorherigen Durchgang als neues Edukt im darauffolgenden Durchgang eingesetzt wurde. So wurde überprüft, ob das Ammoniakwasser weiter angereichert werden konnte, da es andernfalls durch die Konzentration in der Ausgangsprobe begrenzt wäre. Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Abbildung 4-7 dargestellt.

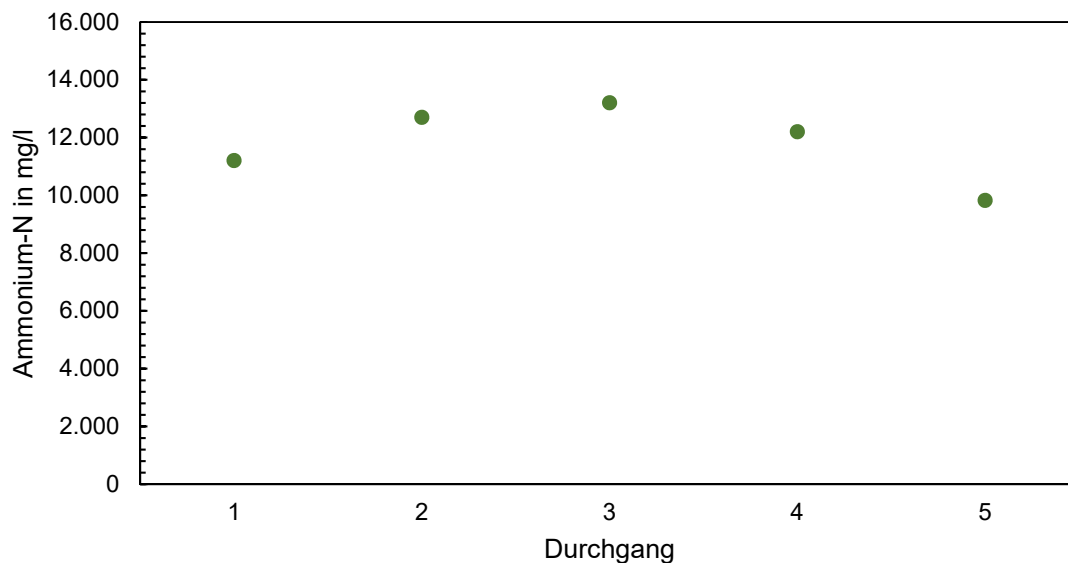


Abbildung 4-7: Mehrfache Dampfstrippung von Gärprodukt I im Labor-Maßstab

Die Abbildung 4-7 zeigt zunächst eine Anreicherung des Ammoniumstickstoff im Produkt. Es ergibt sich ein Ammoniakwasser mit einer Konzentration von maximal 13.200 mg/l bzw. 1,32 Gew.-% nach dem dritten Durchgang. Ab diesem Durchgang reduziert sich die Ammoniumstickstoff-Konzentration im Wasser wieder. Der Vorgang ist unter den gegebenen Rahmenbedingungen (Temperatur, Druck, pH) an physikalische Grenzen gestoßen. Folgende Gründe können für die Konzentrationsreduzierung verantwortlich sein:

1. Das Ammoniak wird mit Wasserdampf in das Wasser überführt. Dadurch erhitzt sich auch das Ammoniakwasser fortwährend, was aufgrund des Gleichgewichts zwischen

Ammoniak und Ammonium nachteilig ist, da es auf die Seite des Ammoniaks verlagert wird. Das bedeutet, dass der Stickstoff zum Teil in Form des gasförmigen und flüchtigen Ammoniaks vorliegt.

2. Die Anreicherung im Wasser erfolgt nicht proportional. Das heißt, dass das Ammoniak aus dem Gärprodukt schon ab dem zweiten Durchgang nicht mehr in großer Menge im Wasser absorbiert werden kann. Es muss folglich während des Prozesses in die Umgebung abgegeben werden, da es sich um ein offenes System im Austausch mit der Atmosphäre handelt.
3. Das Trägergas, in dem Fall Wasserdampf, wird zum Teil in die Vorlage überführt. In der Vorlage kühlt das Gas ab und kann durch Kondensation des Gases einen Verdünnungseffekt bewirken.

Die Absorption von Ammoniak bzw. Gasen im Allgemeinen in Wasser wird von unterschiedlichen Parametern beeinflusst. Dazu gehören der Partialdruck des Dampfs, welcher aus Sicherheitsgründen an der Apparatur nicht beeinflusst werden kann, das Absorbens, welches jedoch nicht verändert werden kann, da ansonsten das Ziel der Erzeugung von Ammoniakwasser verfehlt würde, sowie die Temperatur, da Gase bei niedrigeren Temperaturen besser absorbiert werden [27]. Dieser Prozessparameter lässt sich im hier verwendeten Versuchsaufbau beeinflussen und wurde daher in der folgenden Versuchsreihe untersucht.

Der Versuchsaufbau wurde insofern abgewandelt, als dass das Ammoniakwasser während der Strippung zusätzlich durch ein Eisbad gekühlt wurde. Alle anderen Bedingungen blieben unverändert. Auch in diesem Fall wurden fünf Durchgänge betrachtet. Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in der nachfolgenden Abbildung 4-8 veranschaulicht.

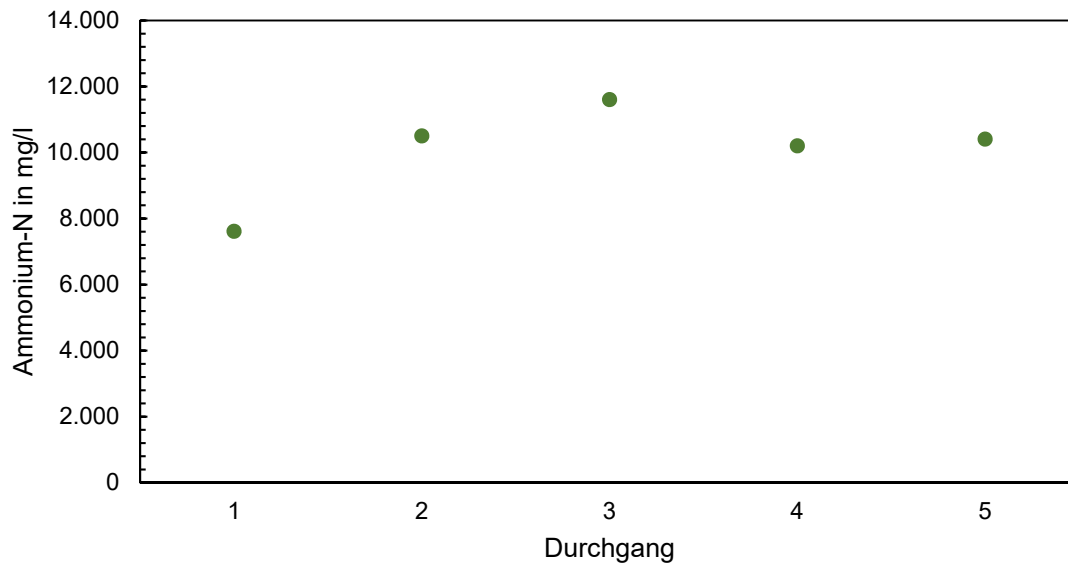


Abbildung 4-8: Mehrfache Dampfstrippung von Gärprodukt I im Labor-Maßstab bei Kühlung der Vorlage

In dieser Versuchsreihe wurde ein ähnliches Ergebnis wie bei der mehrfachen Strippung ohne Kühlung erzielt. Auch hier ist eine maximale Ammoniumkonzentration nach dem dritten Durchgang zu beobachten. Diese betrug 11.600 mg/l bzw. 1,16%. Die folgenden Durchgänge wiesen wiederum eine geringere Ammoniumkonzentration auf.

Im Vergleich der Laborversuche mit und ohne Kühlung ist festzustellen, dass die Kühlung keinen signifikanten Effekt auf die Löslichkeit von Ammoniak in Wasser im Zusammenhang mit der Dampfstrippung hat. In absoluten Zahlen wurde bei Kühlung des Ammoniaks eine geringere maximale Ammoniakwasserkonzentration erzielt mit 1,16 % anstatt von 1,32 %,

Somit kann für die durchgeführte Versuchsreihe zusammengefasst werden, dass eine mehrfache Strippung eine Anreicherung des Ammoniakwasser bewirken kann. Gleichwohl sind der Dampfstrippung und nachfolgender Absorption in einer Wasservorlage Grenzen gesetzt. In den durchgeführten Versuchen konnte ein Ammoniakwasser mit einer Konzentration von 1,32 % produziert werden, wobei die Kühlung des Ammoniakwasser die Ergebnisse nicht positiv beeinflusste. Aufgrund der begrenzten Sachmittel im Rahmen des Projektes konnten keine weiteren Verfahrensweisen oder Techniken getestet werden. Daher wird empfohlen, die technischen Optimierungspotenziale im Rahmen eines neuen Projektes weiter zu verfolgen.

Neben den zuvor aufgeführten Versuchen wurden noch einzelne weiterführende Untersuchungen vorgenommen.

Dabei wurde einerseits der Strippdampf ausschließlich über den in der Vapodest verbauten Kühler kondensiert und analysiert und andererseits die Anwendung eines Dispergiersteins zur

feineren Verteilung des Strippdampfes in der Wasservorlage getestet. Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Abbildung 4-9 grafisch dargestellt.

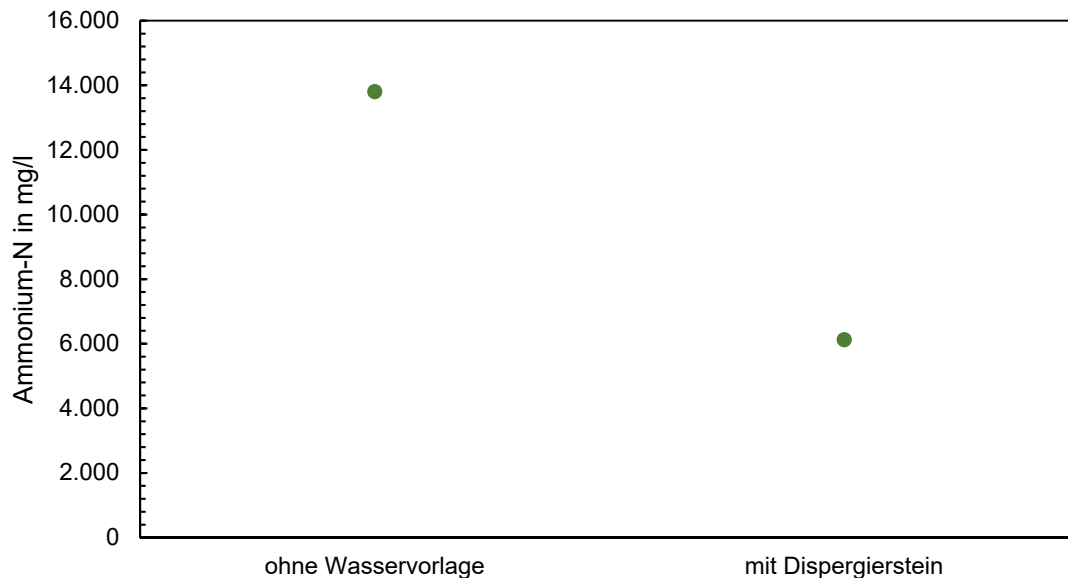


Abbildung 4-9: Dampfstrippung im Labor-Maßstab ohne Wasservorlage und mit Dispergierstein

Beim Versuch der Dampfstrippung ohne Wasservorlage konnte eine Ammoniumstickstoff-Konzentration von ca. 14.000 mg/l erreicht werden, was einer Ammoniakwasserkonzentration von 1,4 % entspricht und damit die höchste Konzentration darstellt, die im Rahmen der Dampfstrippung erzielt wurde. Es zeigt sich, dass die Wasservorlage als Verdünnungsmedium wirkt und das Ammoniak nicht vollständig absorbiert. Gleichzeitig liegt eine offene Versuchsanordnung vor, wodurch konstruktionsbedingt Ammoniak in die Umgebungsluft abgegeben wird. Dieser Umstand ist in weiteren praktischen Versuchen auszuschließen bzw. zu minimieren. Unter Verwendung des Dispergiersteins konnte keine Steigerung der Konzentration erreicht werden. Diese liegt bei 6.120 mg/l.

4.4.2 Praxisversuche

Neben den Laborversuchen zur Herstellung von Ammoniakwasser wurden Versuche im Praxis-Maßstab an der Luftstrippung am FHOrt Saerbeck durchgeführt. Zur pH-Wert-Anhebung wurde Kalkmilch I mit dem separierten Gärprodukt I vermischt. Dabei wurde ein pH-Wert von ca. 10,1 am Zulauf der Kolonne gemessen. Das Gemisch aus Gärprodukt und Kalkmilch wurde durch den Wärmetauscher auf ca. 40°C erwärmt. Der desorbierte Ammoniak wird durch die Wäscher geleitet, die zuvor mit Wasser gefüllt wurden. Während des Versuchs wurden mehrere Proben des Ammoniakwassers genommen und die erreichbare Konzentration im Ammoniakwasser untersucht. Der Konzentrationsverlauf des Ammoniakwassers in den Wäschern ist in Abbildung 4-8 dargestellt. Zur Bestimmung der Konzentration wurden zwei

Verfahren angewendet. Einerseits erfolgte die Bestimmung über Küvettentests und zum anderen über ein Destilliersystem mit Lösung des Ammoniaks in Borsäure und anschließender Titration. Dadurch konnte zeitgleich geprüft werden, welche Abweichungen der Messergebnisse bei derselben Probe unter Einsatz unterschiedlicher Messmethoden auftreten.

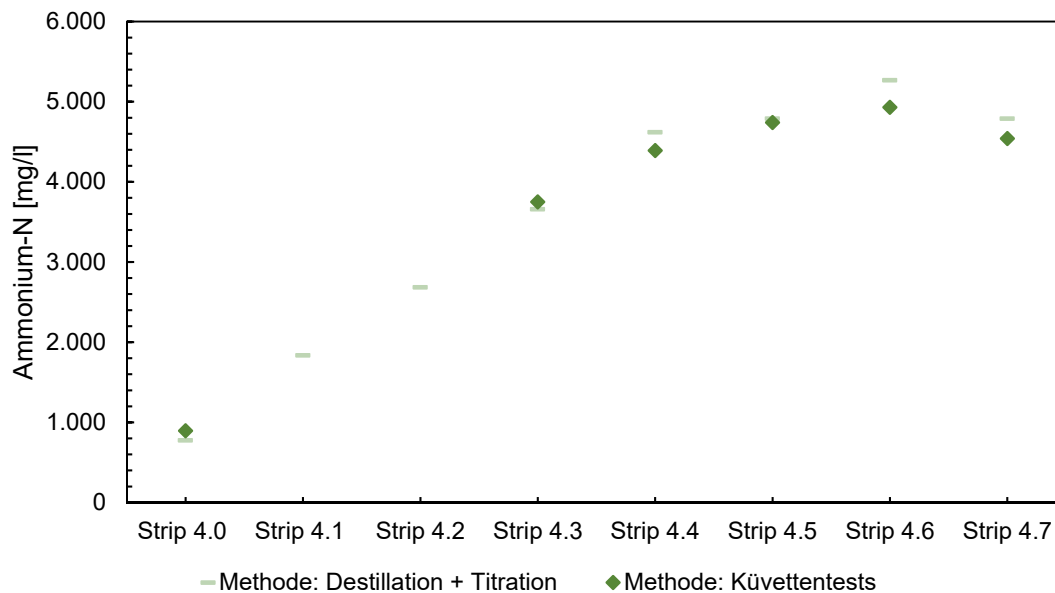


Abbildung 4-8: Versuchsergebnisse zur Ammoniakwasserproduktion mittels Luftstrippung

Es zeigt sich, dass die Ergebnisse beider Messmethoden mit einer relativen Abweichung von <5 % nur leicht variieren. Bei Betrachtung der Ammoniumstickstoff-Konzentrationen fällt auf, dass diese von der Nullprobe, was einer Wasserprobe zu Beginn der Strippung entspricht, bis zur Probe Strip 4.6 auf ca. 5.000 mg/l ansteigen. Ab der siebten Probe nimmt die Konzentration im Wäscher ab. Dieser Verlauf wurde aufgrund der zuvor durchgeführten Labor-Versuche erwartet, wobei bislang unbekannt war, bei welcher Konzentration das Maximum unter Verwendung von Luft als Trägergas erreicht wird. In dieser Versuchsreihe wurde ein Ammoniakwasser mit einer Konzentration von 0,5 Gew. % produziert. Dieses Ergebnis liegt deutlich unter denen, die in den Laborversuchen erzielt werden konnten (1,32 Gew. %). Es muss jedoch auch berücksichtigt werden, dass es einen nicht zu vernachlässigenden Scale-up-Faktor gibt und es sich um zwei verschiedene Strippungsverfahren handelt. Daher kann das Ergebniss der Luftstrippung im Praxismaßstab nur bedingt direkt mit dem der Dampfstrippung im Labormaßstab verglichen werden.

Die Abbildung 4-9 zeigt den Durchfluss, den Temperaturverlauf, den pH-Wert, den Kalkmilchverbrauch sowie die Leistung über eine Versuchszeit von insgesamt 19 h.

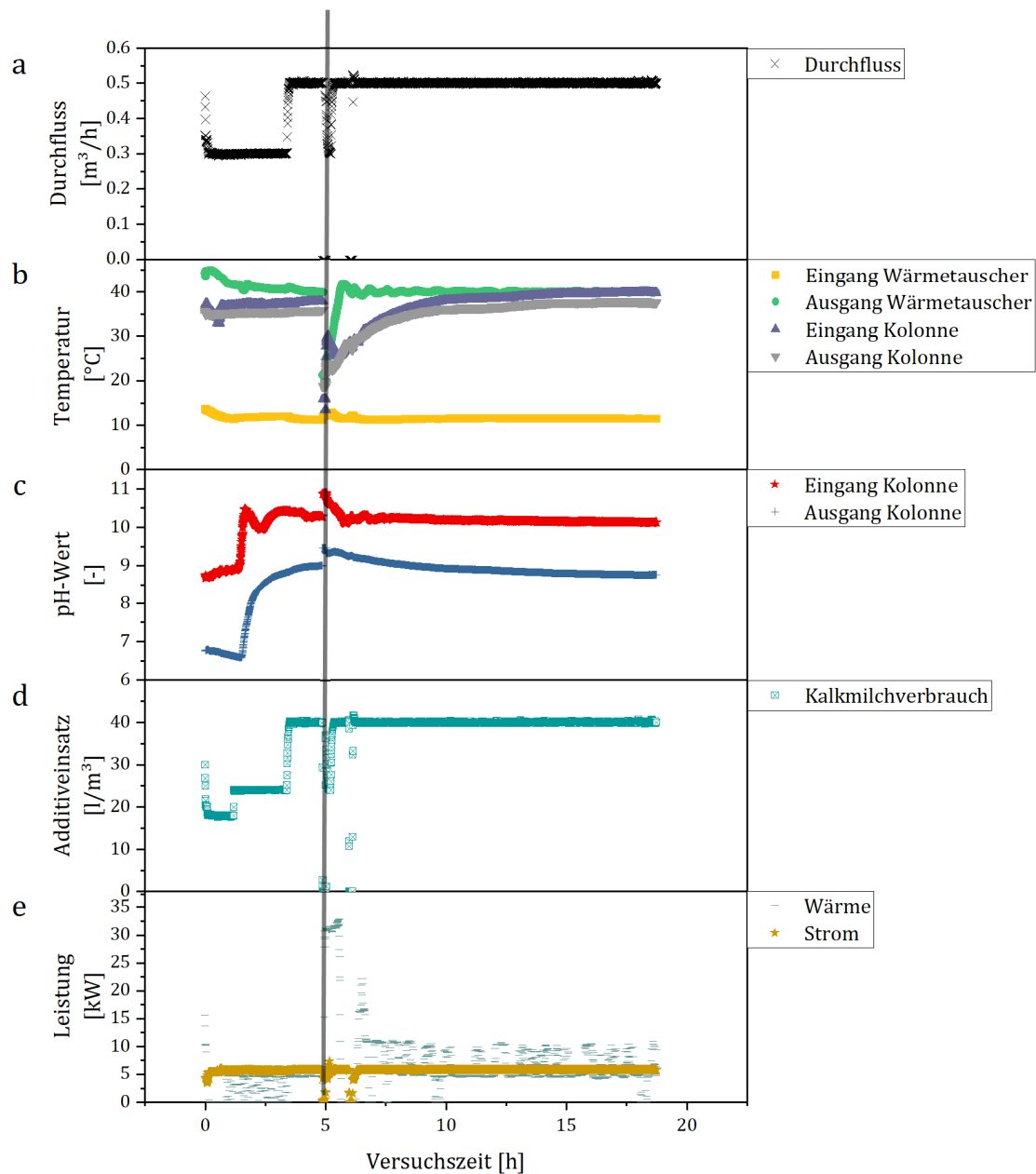


Abbildung 4-9: a) Durchfluss, b) Temperatur im Eingang/Ausgang des Wärmetauschers sowie Eingang/Ausgang Strippkolonne, c) pH-Wert am Eingang/Ausgang der Strippkolonne, Kalkmilchverbrauch und e) bezogene Leistung für die Substrataufheizung und den Anlagenbetrieb

Es zeigt sich, dass alle Grafiken eine stark positive bzw. negative Abweichung bei einer Betriebsdauer von ca. 5 h aufweisen, was damit zusammenhängt, dass es sich hier um einen neuen Versuchstag handelt. Über Nacht wurde die Strippungsanlage ausgeschaltet und erst am nächsten Tag wurde die Versuchsreihe fortgesetzt. Das führte beim Anfahren der Anlage

zu einer kurzen Abweichung von den sonst konstanten Messwerten, die allerdings nach kurzer Einfahrphase wieder erreicht wurden. Die erneute Inbetriebnahme der Anlage am zweiten Versuchstag ist durch die graue Linie markiert.

Bei genauerer Betrachtung des Durchflusses wird ersichtlich, dass zwei verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten eingestellt wurden. Zunächst wurde der Versuch mit einem Gärprodukt durchfluss von $0,3 \text{ m}^3/\text{h}$ begonnen, welcher jedoch nach etwa 4 h auf $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ erhöht wurde. Parallel zur behandelten Menge wurde die Kalkmilchdosierung angepasst, um einen vergleichbaren pH-Wert des Zulaufs zu erreichen. Eine weitere Änderung der Kalkmilchdosierung fand nach einer Stunde statt. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Dosierung der Kalkmilch leicht erhöht. Die aus der Variation der Kalkmilchdosierung schwankenden pH-Werte sind darauf zurückzuführen, dass ca. 30 min benötigt werden, um einen stationären Zustand zu erreichen. Am Ausgang der Kolonne ist der pH-Wert des Gärproduktes mit pH 9 niedriger als beim Inputmaterial. Das liegt an der Reduktion des Ammoniums im Gärrest, welcher eine basische Wirkung hat. Wird dieser entzogen, kommt es folglich auch zur Senkung des pH-Werts.

Hinsichtlich der elektrischen Leistung wurden durchgängig ca. 6 kW benötigt, während der Energiebedarf für die Wärme gerade beim Einfahren der Anlage eine deutliche Spitze mit knapp 33 kW aufweist. Nach ungefähr sieben Stunden (nach einer Stunde am zweiten Versuchstag) hat sich die Leistung für die Wärmeerzeugung bei ca. 7 kW stabilisiert.

Der Ammonium-Stickstoffgehalt im Gärprodukt wurde von $2,22 \text{ g/l}$ auf $1,54 \text{ g/l}$ reduziert, was einer Reduktion von 30,6 % entspricht. Da die Probennahme am Ablauf der Strippung bei Erreichen der maximalen Konzentration des Ammoniakwassers erfolgte, ist davon auszugehen, dass der Stoffübergang aus der Gasphase in das Produkt limitiert war, was wiederum eine Anreicherung der Strippluft und damit auch eine unzureichende Desorption von Ammonium-Stickstoff aus dem Edukt in das Trägergas zur Folge hatte. Gleichwohl ist bei kontinuierlichem Betrieb und einer Entfernung der Produkte von einer Reduktion des Ammonium-Stickstoffs von $> 80 \%$, entsprechend den Ergebnissen aus Kapitel 4.3, auszugehen. Im Vergleich zu den Laborversuchen liegen die erreichten Konzentrationen des Ammoniakwassers unterhalb der erreichten Konzentration im Labor-Maßstab. Dies wird einerseits auf das unterschiedliche Trägergas und andererseits auf die Skalierung der Anlagen und Geräte zurückgeführt.

Es besteht die Möglichkeit, ein Ammoniakwasser durch die Luftstrippung von Gärprodukten unter Kalk-Einsatz zu erzeugen, welches dann wiederum aufkonzentriert werden kann. Eine Steigerung in der Produktqualität unter Verwendung der Luftstrippung ließe sich durch die Verwendung der Waschkolonnen im Gegenstromprinzip zur Steigerung der Aufenthaltszeit

bzw. der Austauschfläche gewährleisten. Weitere Optimierungsansätze sind der Druck sowie der pH-Wert in den Kolonnen. In der Versuchsreihe konnte ein Ammoniakwasser mit 0,5%-iger Ammoniakkonzentration erzeugt werden. Dieses diente als Ausgangsmaterial für die nachfolgende Aufkonzentration über eine Rektifikation.

4.5 Aufkonzentration des Ammoniakwassers

Das in den Praxisversuchen erzeugte Ammoniakwasser ist für industrielle Anwendungen aufgrund seiner geringen Konzentration ungeeignet. Um einen Mehrwert durch die Produktion des Ammoniakwassers zu generieren, muss das Stoffgemisch demnach weiter aufbereitet werden, damit es in ausreichender Qualität vorliegt. Ein mögliches Konzept besteht in der Aufkonzentration des Ammoniakwassers durch eine Rektifikation. Um eine Aufkonzentration des Ammoniakwasser zu erreichen, wurde im Rahmen des Projektes nach Firmen recherchiert, die eine geeignete Technologie anbieten. In diesem Zusammenhang wurde die Firma *Biorestec GmbH* identifiziert und ein entsprechender Kontakt aufgebaut. Die Biorestec GmbH verfügt über eine Versuchsanlage zur Rektifikation von ammoniumhaltigen Flüssigkeiten, die grundsätzlich geeignet ist, eine Aufkonzentration zu realisieren. Diese Versuchsanlage wurde im Rahmen des Projektes genutzt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe werden im Folgenden dargestellt.

Es wurden vier Versuche in der Rektifikationskolonne durchgeführt, wobei die ersten zwei in Hinblick auf ihre Einstellungen identisch sind. Beim dritten Versuch wurde die Verweildauer in der Rektifikationskolonne über das Rücklaufverhältnis erhöht und in der letzten Versuchsreihe wurde eine zweistufige Rektifikation durchgeführt. Das heißt, das Rektifikat wurde am Kolonnenkopf gesammelt und nochmals in die Verdampfereinheit gegeben, während das Sumpfprodukt entnommen wurde. Die Ergebnisse der vier Versuchsreihen sind in Abbildung 4-10 dargestellt.

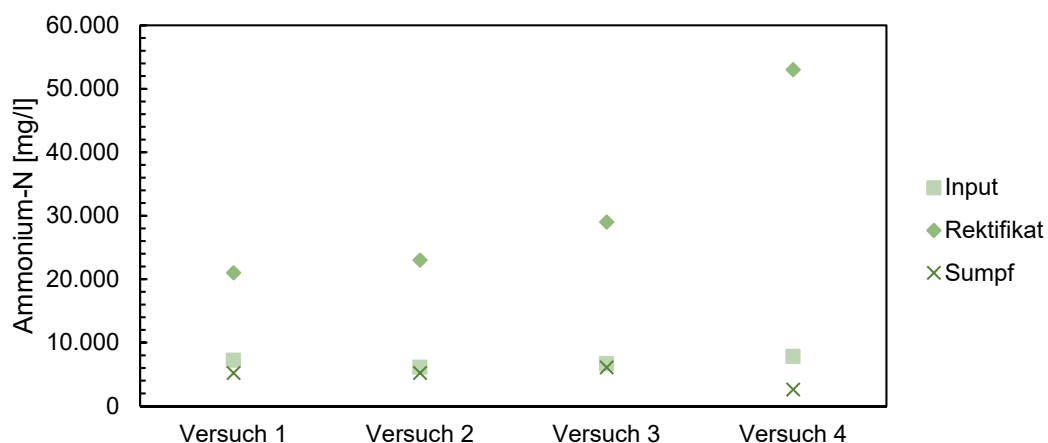


Abbildung 4-10: Ergebnisse der Aufkonzentration durch Rektifikation

Es zeigte sich, dass bei Versuch 1 und Versuch 2 ähnliche Konzentrationen im Rektifikat zwischen 21.000 und 23.000 mg/l erreicht wurden. Bei beiden Versuchen sank die Ammoniumstickstoffkonzentration vom Input (ca. 6.500 mg/l) auf ca. 5.000 mg/L im Sumpfprodukt, während die Konzentration im Rektifikat im Mittel um das 3,4-fache erhöht werden konnte. Die Schwankungen sind vergleichsweise gering, was bei gleichem Versuchsablauf und -bedingungen zu erwarten ist. In der dritten Versuchsreihe konnte die Produktqualität weiter gesteigert werden. Während zwischen Input und Sumpf zu den vorherigen Versuchsreihen kein großer Unterschied zu erkennen war, konnte die Ammoniumstickstoff-Konzentration im Rektifikat durch die längere Versuchsdauer auf 29.000 mg/l gesteigert werden, was einer Aufkonzentrierung um Faktor 4,5 entspricht. Die Maximale Konzentration von 53.000 mg/l wurde in der letzten Versuchsreihe durch die zweistufige Rektifikation erzielt. Diese Differenz zeigt sich ebenfalls in der Sumpf-Konzentration, welche mit 2.600 mg/l deutlich reduziert war.

Die Rektifikationsversuche wurden durch Analyse des pH-Werts und des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Input, Sumpf und Rektifikat begleitet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Abbildungen 4-11 und 4-12 dargestellt.

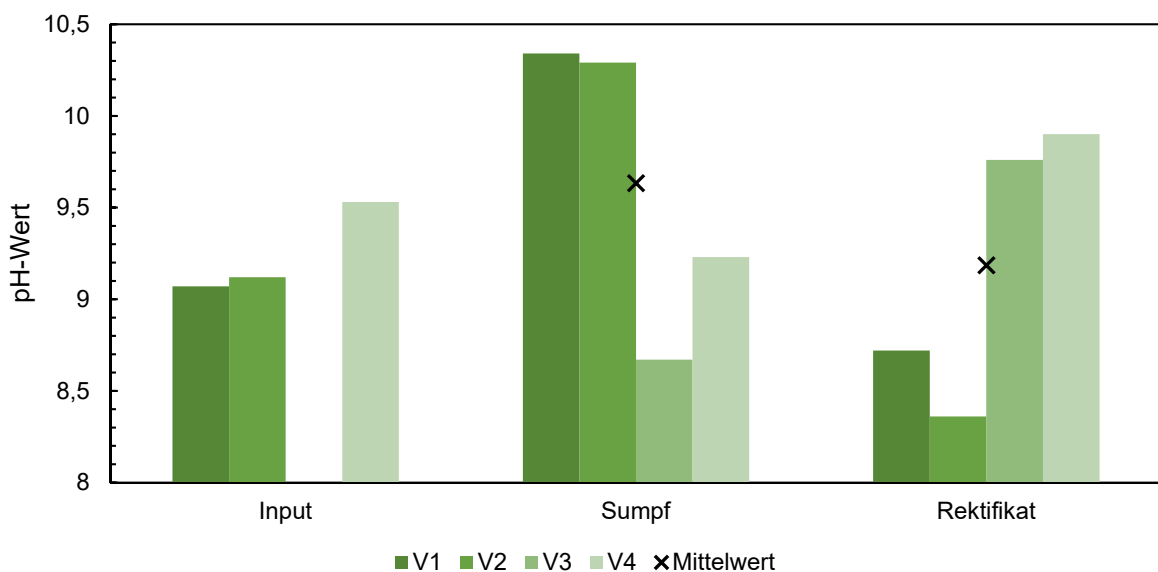


Abbildung 4-11: pH-Werte im Input, Sumpf und Rektifikat der Rektifikationsversuche V1-V4

Legende: V1-4: Rektifikationsversuch 1-4

Der pH-Wert im Input der Rektifikation beträgt bei den ersten beiden Versuchen 9,07 bzw. 9,12. Im vierten Versuch, bei dem das Rektifikat von Versuch 3 verwendet wurde, wurde ein Wert von 9,53 gemessen. Im Verlauf der ersten beiden Versuche stieg der pH-Wert im Sumpf auf 10,34 bzw. 10,29 und sank im Rektifikat auf 8,72 bzw. 8,36. Bei Versuch 4 hingegen wurde

ein reduzierter pH-Wert im Sumpf (9,32) und ein gestiegener pH-Wert im Rektifikat (9,9) festgestellt.

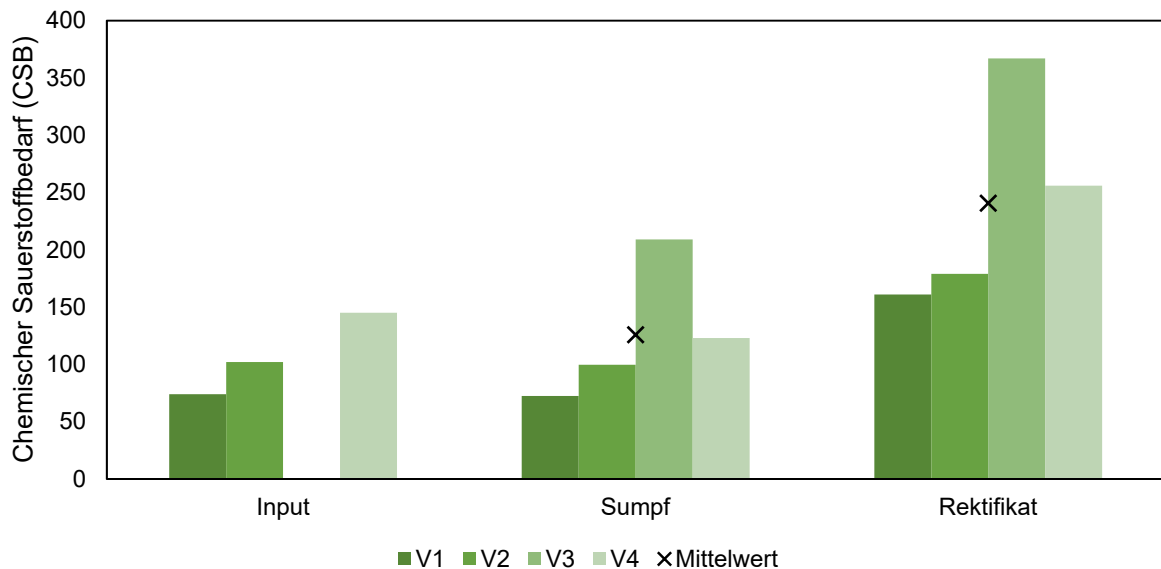


Abbildung 4-12: CSB im Input, Sumpf und Rektifikat der Rektifikationsversuche V1-V4

Legende: V1-4: Rektifikationsversuch 1-4

Hinsichtlich des chemischen Sauerstoffbedarfs ist eine Steigerung von Input-Strom auf Rektifikat innerhalb der einzelnen Versuche festzustellen, was hinsichtlich der Aufkonzentration der oxidierbaren Bestandteile (NH_4/NH_3) plausibel ist.

Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse:

- In der Feinseparation hat eine Aufkonzentrierung des Phosphor-Anteils von 1,6 % im Gärprodukt auf über 4 % in der festen Phase des Gärprodukts stattgefunden.
- In der flüssigen Phase des Gärprodukts wurde durch die Strippung der Anteil CaO von 1 kg/m^3 auf über 11 kg/m^3 angehoben.
- Es konnte in der flüssigen Phase des Gärprodukts unter Zugabe von ca. $30 \text{ L Kalkmilch/m}^3$ eine Ammoniumstickstoffreduktion um bis zu 96 % erreicht werden.
- Es wurde Ammoniumsulfatlösung mit einer Konzentration von 5,74 % $\text{NH}_4\text{-N}$ und 6,34 % S hergestellt.
- Im Praxis-Maßstab konnte in der Luftstrippung ein Ammoniakwasser mit einer Konzentration von 0,5 % erreicht werden.
- Durch die Rektifikation fand eine Aufkonzentration um den Faktor 10 auf ca. 5 % statt.

5 Produkt- und Technologiebewertung

Ziel der Betrachtungen in diesem Kapitel ist es, die Versuchsergebnisse im Gesamtkontext zu beurteilen und Strategien zu entwickeln, mit denen die durch den Behandlungsprozess erzeugten Produkte vermarktet werden können. Dazu werden neben der Bewertung der eingesetzten Technologie und der Produkte Ammoniakwasser, Ammoniumsulfatlösung (ASL) sowie dem gestrippten Gärprodukt auch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beurteilt und das Marktpotenzial abgeschätzt. Der sozio-ökologische und rechtliche Kontext wird dabei ebenso kritisch evaluiert wie der Beitrag zur Kreislaufwirtschaft und Ressourcenschonung.

5.1 Vergleich zwischen Ammoniakwasser und Ammoniumsulfatlösung

Im Folgenden werden Ammoniakwasser und ASL unter ausgewählten Kriterien verglichen. ASL wird überwiegend als Düngemittel in der Landwirtschaft verwendet. Die Herstellung von ASL fördert also die gezielte Nutzung des Stickstoffs in der Landwirtschaft. Durch die erhöhte Konzentration von Stickstoff in der ASL muss bei der gleichen Menge an Ammoniumstickstoff ein geringeres Volumen transportiert werden. So kann der zurückgewonnene Stickstoff beispielsweise in Ackerbauregionen pflanzenspezifisch eingesetzt werden. Im Gegensatz zu dem Produkt ASL besteht für Ammoniakwasser die Möglichkeit zur Anwendung in der Industrie. Ein Anwendungsfall ist beispielsweise die Rauchgasreinigung über SNCR- Katalysatoren [28]. Damit wird der Stickstoff der Landwirtschaft entzogen und findet Anwendung in einem neuen Absatzmarkt.

Sowohl ASL als auch Ammoniakwasser können durch Strippverfahren hergestellt werden. Die Verfahren unterscheiden sich jedoch hinsichtlich des Einsatzes von Schwefelsäure im Wäscher. Während bei der Herstellung von Ammoniakwasser der ausgetriebene Stickstoff lediglich in Wasser eingeleitet und überführt wird, wird bei der Herstellung von ASL Schwefelsäure im Wäscher hinzugegeben. Die Versuche haben gezeigt, dass es mit der Luftstrippung möglich war eine Konzentration von 0,5 Gew. % Ammoniak im Wasser zu erreichen. In der Rauchgasreinigung werden lediglich Ammoniakwässer mit einer Konzentration von ca. 16 bzw. 25 Gew. % verwendet. Um diese Konzentrationen zu erreichen, muss eine Aufkonzentrierung nachgeschaltet werden bzw. eine Dampfstrippung gewählt werden, um höhere Ausgangskonzentrationen zu erreichen.

Die industriell gängigste Form der Herstellung von Ammoniakwasser ist das Haber-Bosch-Verfahren, bei dem (zumeist fossiles) Erdgas bzw. Methan zur Bereitstellung von Wasserstoff sowie Energie (Wärme, Druck) benötigt werden. Dementsprechend wirkt sich die Steigerung der Strom- und Gaspreise stark auf die Marktpreise von Ammoniakwasser aus.

Für die Herstellung von ASL gibt es mehrere Produktionsverfahren. Zum einen ist ASL ein Abfallprodukt der Blausäureproduktion. Außerdem wird es in der Ammoniakstrippung unter Verwendung von Natronlauge zur pH-Wert-Anhebung und Schwefelsäure zur Bindung des Stickstoffs in ASL hergestellt. Die Verwendung von Kalkmilch zur pH-Wert Anhebung findet nach aktuellem Kenntnisstand bisher lediglich vereinzelt eine praktische Anwendung. Ein Verfahren zur Herstellung von Ammoniakwasser unter Verwendung von Kalkmilch zur pH- Wert Anhebung in der Strippung befindet sich zurzeit noch in der Entwicklungsphase.

5.2 Gestripptes Gärprodukt

Für den Boden ist eine ausreichende Kalkversorgung wichtig für den Erhalt der Bodenfruchtbarkeit. Dabei besteht die chemische Wirkung auf dem Zusammenhang zwischen Kalkversorgungszustand (indirekt über den pH-Wert) und der Verfügbarkeit der Nährstoffe. Auf physikalischer Ebene bilden sich durch Brücken zwischen Tonteilchen stabile Bodenkrümel aus. Diese strukturverbessernde Wirkung kommt vor allem auf ton- und schluffhaltigen Böden zum Tragen [29]. Durch die Anhebung des pH-Werts mit Kalkmilch nimmt das gestrippte Gärprodukt CaO auf, während dieser gleichzeitig entstickt wird. Aus Sicht des Pflanzenbaus besteht ein Mehrwert, den es jedoch durch praktische Versuche zu validieren gilt. Durch den Einsatz von entsprechend vorbehandelten flüssigen/gestrippten Gärprodukten können Kalkungsintervalle unter Umständen verlängert werden, was eine Kostenreduktion im Pflanzenbau zur Folge hätte. Vor allem auf schweren Böden, also Böden mit hohem Tonanteil, wirkt die Ausbringung von Kalk ebenso positiv hinsichtlich der Verfügbarkeit von Kalium [30]. In Tabelle 5-1 sind die Laboruntersuchungen des Gärproduktes, sowie der flüssigen und festen Phase dargestellt. Es ist außerdem dargestellt, wie sich das Filtrat vor und nach der Strippung zusammensetzt.

Tabelle 5-1: Laboruntersuchungen des Gärprodukt vor und nach der Strippung bei 40 °C und eingestelltem pH- Wert von 10,5

Separation						
Parameter	Einheit	Roh	Feststoff	Filtrat	Filtrat vor Strippung	Filtrat nach Strippung
Trockenrückstand	[%]	6,1	12,9	3,1	5,5	5,6
Stickstoff, ges.	[kg/t]	4,36	5,70	2,89	2,89	1,76
Ammonium-Stickstoff (NH₄-N)	[kg/t]	2,52	2,70	1,79	2,04	0,10
Phosphor (P₂O₅)	[kg/t]	1,60	4,01	0,73	0,94	0,93
Kalium (K₂O)	[kg/t]	4,75	5,13	3,65	4,76	4,83
Magnesium (MgO)	[kg/t]	0,87	2,13	0,39	0,60	0,60
Calcium (CaO)	[kg/t]	1,40	2,24	1,00	9,62	10,82
Schwefel (S)	[kg/t]	0,36	0,74	0,23	0,29	0,30

Die Ergebnisse der Versuche zeigen, dass, abhängig von der zugegebenen Menge der Kalkmilch, der Anstieg von CaO im Gärprodukt zwischen 5 und 10 kg/t liegt. Bei der Ausbringung von Gärprodukten auf dem Feld ist der limitierende Faktor für die Menge des auszubringenden Gärprodukts die maximale Menge an auszubringenden Stickstoff. Diese liegt pro Jahr bei 170 kgN/ha [31]. Durch die Austreibung von Ammoniumstickstoff kann die maximale Menge an auszubringendem Gärprodukt pro Hektar somit erhöht werden. Die Auswertung der Versuche zeigt, dass in der Strippung bei einem eingestellten pH-Wert von 10,5 und einer Temperatur von 40 °C bis zu 96 % des Ammoniumstickstoff ausgetrieben werden können. Bei diesen Einstellungen sinkt der Gesamtstickstoffanteil der flüssigen Phase des separierten Gärprodukts von 2,89 kg/t auf 1,76 kg/t.

Diese Abnahme erhöht die maximale Ausbringungsmenge von 58,8 m³/ha auf 96 m³/ha. Gleichzeitig nimmt der CaO Anteil durch die Zugabe von Kalkmilch um 9,82 kg/t zu, sodass bei der Ausbringung des Gärprodukts rund 1.045 kg/ha CaO ausgebracht würden. Da der Kalkbedarf pro Hektar regional schwankt, ist eine monetäre Einschätzung für den Wert des Gärprodukts nicht praktikabel. Hier müssten individuelle Betrachtungen für die jeweiligen betrieblichen Situationen vorgenommen werden. Gleichwohl ist der Einsatz des gekalkten Gärprodukts auf Standorten mit hohem Boden-pH-Wert nicht zu empfehlen [30].

5.3 Marktpotenzial

Im folgenden Abschnitt wird das Marktpotenzial von Kalkmilch für die Herstellung von Ammoniakwasser beleuchtet. Dafür wurde die jährlich anfallende Menge Gärprodukt aller Biogasanlagen in Deutschland betrachtet. Bei etwa 9.692 Biogasanlagen im Jahr 2020 fallen insgesamt etwa 82 Mio. Tonnen Gärprodukt pro Jahr an [2, 32]. Im Durchschnitt ist im flüssigen Gärprodukt ein Ammonium-Stickstoffgehalt von etwa 3,1 kg/t enthalten [2]. Die Versuche zeigen, dass es möglich ist, den flüssigen Gärprodukten mit der Strippung bis zu 95 % des Ammoniumstickstoffs unter Einsatz von 30 Litern Kalkmilch pro m³ Filtrat zu entziehen. Bei einem Anteil von ca. 71 Gew. % der flüssigen Phase ergeben sich bei Nutzung der gesamten Gärproduktmenge zur Erzeugung von Ammoniakwasser ca. 171.458 t Ammoniumstickstoff, die verfügbar werden. Die sich daraus ergebenden Mengen an Ammoniakwasser werden in Tabelle 5-2 dargestellt.

Tabelle 5-2: Marktpotenzial Ammoniakwasser

Parameter	Einheit	Wert
Anzahl Biogasanlagen in Deutschland	[-]	9.692
Gärprodukthanfall pro Jahr	[t/a]	82.000.000
Massenanteil der flüssigen Phase	Gew. %	71
Durchschnittlicher NH ₄ -N- Gehalt im Gärprodukt	kg/t FM	3,1
Jährlicher Ammonium-Stickstoffanfall:	t/a	171.457
Faktor NH ₃ /NH ₄ -N	[-]	1,21
Benötigte Kalkmilch (20%) für Austreibung von 2 kg NH ₄ -N/t Gärprodukt	l/t Gärprodukt	30
N- Gehalt in Ammoniakwasser	Gew. %	25

Für die Bewertung des Marktpotenzials von Kalkmilch zur pH-Wert Anhebung von Gärprodukten in der Ammoniakstrippung wurden drei Szenarien gewählt. Diese unterscheiden sich in der Annahme wie groß der Anteil der Biogasanlagen ist und welche Ammoniakwasser unter der Verwendung von Kalkmilch herstellen würden. In Tabelle 5-3 werden die verschiedenen Szenarien dargestellt.

Tabelle 5-3: Potenzial des Absatzes der Kalkmilch unter verschiedenen Annahmen

Parameter	Szenario 1	Szenario 2	Szenario 3
Nutzbar (Annahme)	5%	15%	25%
Nutzbare Menge Gärprodukt [m ³]	4.100.000	12.300.000	20.500.000
Menge Ammoniak [t]	10.373	31.119	51.866
Anfallende Menge Ammoniakwasser pro Jahr [m ³]	41.493	124.478	207.464
Benötigte Menge Kalkmilch (20%) [m ³]	87.330	261.990	436.650

In den drei Szenarien liegt die Menge der benötigten Kalkmilch zwischen 87.330 m³/a bei 5 % Nutzung der Gärprodukte und 436.650 m³ bei der Nutzung von 25 % der in Deutschland anfallenden Gärprodukte. In Bezug auf eine einzelne Biogasanlage ergeben sich folgende Produktionsmengen: Eine durchschnittliche Biogasanlage hat 2021 eine installierte Leistung von ca. 500 kW_{el} [32]. Innerhalb eines Jahres entstehen in einer solcher Anlage etwa 13.000 t/a des Gärproduktes. Aus dieser Menge des Gärproduktes könnten theoretisch etwa 86 t/a Ammoniakwasser mit einer Konzentration von 25 % oder 134 t/a mit einer Konzentration von 16 % hergestellt werden. In einer klassischen Abfallverbrennungsanlage werden pro Linie etwa 97 kg/h Ammoniakwasser (25 %) benötigt. Bei 7.800 Betriebsstunden werden also 756 t/a Ammoniakwasser benötigt, was der Produktionsmenge von neun beispielhaften Biogasanlagen entspricht [33].

5.4 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Zur Bewertung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wurde eine statische Kostenrechnung durchgeführt. Die Fixkosten und variablen Kosten werden auf Kosten pro m³ Gärprodukt (roh) als Bezugsgröße umgerechnet, um zu zeigen, wie sich die Kosten bei steigendem Durchsatz ändern. Es werden die Kosten der Herstellung von ASL mit der Herstellung von Ammoniakwasser verglichen. Die Kosten des Verfahrens entstehen bei der Separation und bei der Strippung. Bei der Herstellung von Ammoniakwasser sind zusätzlich die Kosten der Aufkonzentrierung (Rektifikation) zu betrachten.

Die Berechnungen der anfallenden Kosten pro Kubikmeter Gärprodukt wurden beispielhaft unter der Prämisse durchgeführt, dass die Strippung mit 6.000 Kubikmeter Filtrat pro Jahr arbeitet. Hierbei würde sich bei 8.000 Arbeitsstunden im Jahr ein Volumenstrom von 0,75 m³/h einstellen. Die Annahmen der Kosten der Separation beruhen auf den Ergebnissen des Forschungsprojektes „Optimierung einer Feinseparation für die Aufbereitung von Gülle und Gärresten“ (kurz: OptiSep), in dem der verwendete Separator weiterentwickelt und optimiert wurde [25]. Bei einer Menge von 8.571 m³/a Gärprodukt betragen die Kosten der Separation ca. 1,54 € pro Kubikmeter Gärprodukt. Bei Investitionskosten der Strippung von rund 300.000 € und einer Abschreibung über 15 Jahre liegt der Aufwand für Abschreibungen bei rund 20.000 € pro Jahr [20]. Die variablen Kosten sind die Strom- und Wärmekosten sowie die Kosten für die Kalkmilch, der Arbeitskraft und des Wassers im Wäscher. Die Strippkosten betragen bei einem Durchsatz von 6.000 m³ pro Jahr ca. 19,14 € pro Kubikmeter Inputmaterial.

In den durchgeführten Versuchsreihen wurde eine Aufkonzentrierung des Ammoniakwassers auf 25% nicht erreicht. Zur Bewertung der Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens im Vergleich zur Strippung mit dem Zielprodukt ASL wird dennoch angenommen, dass ein Ammoniakwasser in dieser Qualität vorliegt, um das Erlöspotential vergleichend darzustellen. Die Investitionskosten für die Rektifikationsanlage werden mit 150.000 € angenommen und über 15 Jahre abgeschrieben. Die Stromkosten der Rektifikation betragen ca. 20 kWh pro eingegangenem Kubikmeter Ammoniakwasser (0,5 %). Bei einem Durchsatz von 6.000 m³ Filtrat betragen die Kosten für die Rektifikation ca. 3,84 €/m³ [34].

Die Erlöse durch die Produkte der Ammoniakstrippung sind aufgrund variierender Marktsituationen, bedingt durch die schwankende Preise in der Mineraldüngerherstellung, ebenfalls starken Schwankungen unterlegen. Daher werden spezifische Erlöse zur Abschätzung der Einnahmen angewendet. Die verwendeten Preise wurden im März 2022 erhoben und spiegeln die Marktsituation zu diesem Zeitpunkt wider. Diese betragen für Ammoniakwasser mit einer Konzentration von 25 Gew. % im Großhandel ca. 510 €/t. Daraus ergeben sich Einnahmen

von 6,33 €/m³ Gärprodukt [35]. Bei der Herstellung von ASL wird keine Rektifikation benötigt. Allerdings findet Schwefelsäure eine Anwendung als Additiv. Die Preise für Schwefelsäure betragen ca. 530 €/t. Der Preis für ASL lag im März 2022 (80 kg_N/t, 90 kg_S/t) bei ca. 150 €/t. Nach Abzug der Kosten für die Schwefelsäure wird das Erlöspotential für die ASL mit 3,77 € pro Kubikmeter Gärprodukt angesetzt. Neben dem hier skizzierten Anwendungsfall der Strippung wurde auf Grundlage derselben Systematik eine Kostenbetrachtung für größere Biogasanlagen durchgeführt, um eine mögliche Kostendegression bei steigender Anlagengröße abzubilden. Die Kosten der Ammoniakstrippung mit Zielprodukt ASL und Ammoniakwasser werden vergleichend in Abhängigkeit zur verfügbaren Menge an Gärprodukt in Abbildung 5-1 dargestellt.

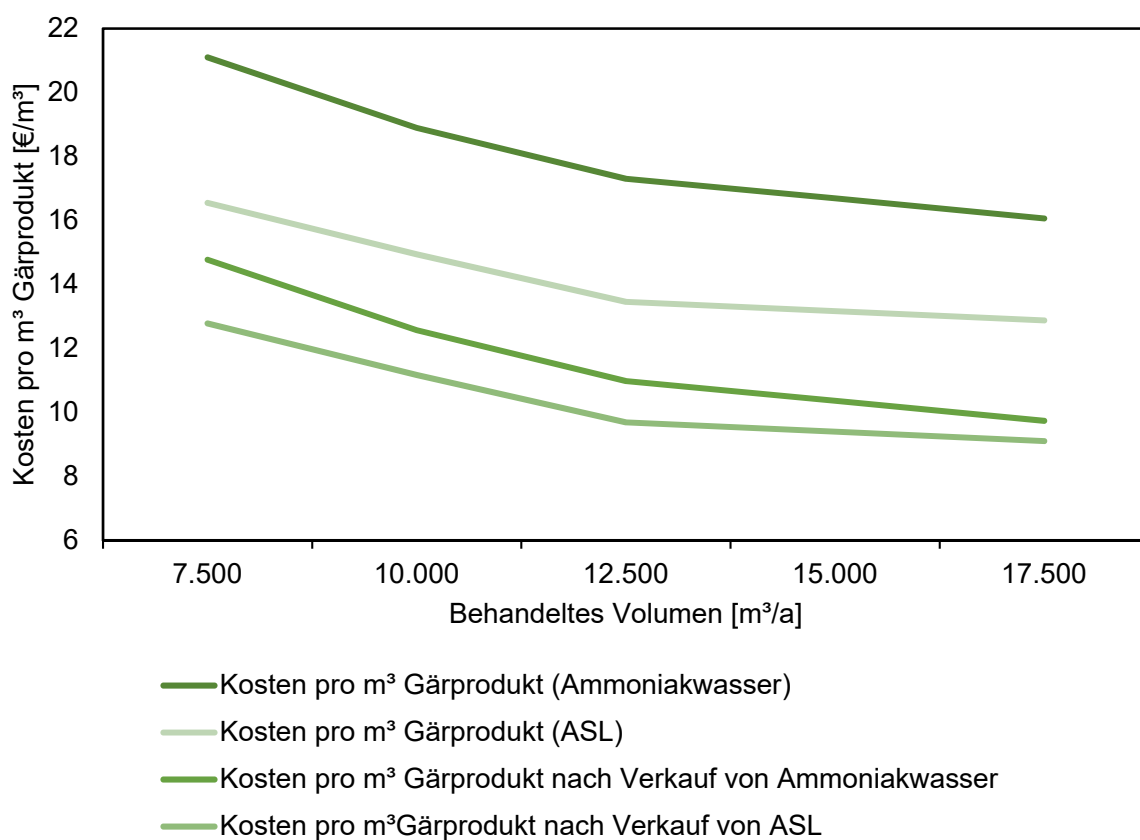


Abbildung 5-1: Kosten zur Gärproduktaufbereitung pro Kubikmeter Gärprodukt

Der Erwartung entsprechend ist hier mit einer Kostendegression bei einer höheren Maschinenauslastung beziehungsweise höheren Durchsätzen zu rechnen. Durch die Herstellung von ASL oder Ammoniakwasser lässt sich das Endprodukt der Strippung monetär bewerten. Bei der Herstellung von Ammoniakwasser (25%) ließen sich pro Kubikmeter Gärprodukt 6,33 € einnehmen. Bei der Herstellung von ASL können 3,77 € pro Kubikmeter Gärprodukt eingenommen werden. Da bei der Herstellung von ASL die Rektifikation nicht nötig ist, ist die Herstellung von ASL günstiger, obwohl zusätzlich Schwefelsäure benötigt wird. Bei einer

Menge von 17.500 Kubikmetern Gärprodukt würden die Kosten für die Gärproduktaufbereitung mit dem Endprodukt ASL auf unter 13 €/m³ Gärprodukt fallen. Die Kosten für die Herstellung von Ammoniakwasser würden bei 16 €/m³ Gärprodukt liegen. Hierbei würden sowohl der Separator als auch die Strippung mit über 8.000 Volllaststunden pro Jahr betrieben werden. Hinsichtlich der Kosten für die Ammoniakstrippung mit Zielprodukt Ammoniakwasser ist bei der Rektifikation eine Senkung der Kosten durch höhere Ausgangskonzentrationen zu erreichen.

Die Kosten für den Abtransport und die anschließende Verwertung von unbehandeltem Gärprodukten lagen im Jahr 2018 im Bereich von 10 – 20 €/m³. Der Verkauf der Produkte ermöglicht es, dass die effektiven Kosten der Gärproduktaufbereitung sowohl bei der Erzeugung von Ammoniakwasser als auch der Erzeugung von ASL bei unter 13 Euro pro Kubikmeter liegen. Die gestiegenen Kosten für mineralische Düngemittel führen allerdings dazu, dass analog dazu der Wert von organischen Düngern wie Gärprodukten steigt. Zurzeit kann für Gärprodukte ein Düngewert von ca. 16 €/m³ angenommen werden. Da die Ausbringung von Wirtschaftsdüngern im Vergleich zum Streuen von Mineraldünger jedoch teurer ist, müssen Kosten für die Ausbringung von etwa 5 €/m³ berücksichtigt werden. Ein weiterer Aspekt ist, dass der Boden je nach Witterung die Nährstoffe aus Gärprodukten verschieden gut aufnehmen kann. Die Festlegung eines genauen Düngewerts ist also mit gewissen Unsicherheiten verbunden. Zum Ausgleich möglicher Unsicherheiten wird ein Anreiz für aufnehmende Betriebe von 4 €/m³ angenommen [36]. Ein Betreiber kann also zurzeit ca. 7 €/m³ für das Gärprodukt bekommen, während er noch 2018 zwischen 10 und 20 €/m³ bezahlen musste.

Gleichwohl gibt es in viehhaltungsstarken Regionen nach wie vor Landkreise und Regionen, die trotz einer verringerten Anwendung von Mineraldüngern, Nährstoffüberschüsse aufweisen. Hier besteht nach wie vor die Notwendigkeit der effektiven Nutzung der Nährstoffüberschüsse. Gleichzeitig kann eine bedarfsgerechte Düngung durch angepasste Nährstoffkonzentrationen in unterschiedlichen Fraktionen, die bei der Gärproduktaufbereitung entstehen, erfolgen und für Biogasanlagenbetreiber ein möglicher Vorteil entstehen.

5.5 Sozioökologischer Kontext

Im Folgenden wird auf den sozioökologischen Kontext, insbesondere auf die Energieeffizienz, die CO₂ Bilanz und die Notwendigkeit der Kreislaufwirtschaft eingegangen.

5.5.1 Energieeffizienz

In der europäischen Union (EU) wird nach wie vor ein Großteil der Energie konventionell gewonnen, vor allem durch die Nutzung fossiler Brennstoffe. Dies ist mit den Klimaschutz und

den Nachhaltigkeitszielen der EU nicht vereinbar [37]. Die Steigerung der Energieeffizienz in den energieintensiven Industrien ist daher ein erklärtes Ziel der europäischen Union [37]. Der seit über 100 Jahren großtechnisch verwendete Haber-Bosch Prozess [38, 39], stellt einen energieintensiven Prozess dar [40]. Trotz laufender Prozessoptimierungen werden Temperaturen von 400- 500 °C und Drücke von 150 – 250 bar benötigt, wobei der Energieverbrauch bei bis zu 13,5 MWh pro Tonne NH_3 liegt. Gleichzeitig werden 2.000 kg CO_2 pro Tonne NH_3 emittiert [40, 41].

Die Erzeugung von Ammoniak durch die Strippung verbraucht etwa 7,2 MWh_{el} pro Tonne Ammoniak. Für die Aufkonzentrierung auf 25 Gew. % kommen ca. 3,3 MWh_{el} pro Tonne hinzu [34]. Pro hergestellter Tonne Ammoniak würden 3 MWh_{el} eingespart, obwohl sich die Ammoniakherstellung zurzeit im Entwicklungsstadium befindet und ein großes Optimierungspotential durch die Steigerung der Ammoniakkonzentration nach der Strippung oder alternative Verfahren zur Aufkonzentrierung besteht. Die Versuche haben gezeigt, dass sich eine Temperatur von 40 - 60 °C und ein pH-Wert von 9,5 - 10,5 eignen, um mehr als 90 % des Ammoniumstickstoffs aus dem Gärprodukt zu entfernen. Es werden deutlich geringere Temperaturen im Vergleich zum Haber-Bosch Verfahren benötigt, zumal der Wärmebedarf durch die BHKW-Abwärme der Biogasanlage bereitgestellt werden kann und damit vergleichsweise geringe CO_2 Emissionen aufweist.

5.5.2 Kreislaufwirtschaft

Im Pflanzenbau ist Stickstoff als Pflanzendünger wesentlich für das Pflanzenwachstum. Eine Stickstoffüberdüngung kann jedoch dazu führen, dass der Boden, beziehungsweise die Pflanze, den Stickstoff nicht vollständig aufnehmen kann und der Stickstoff ausgewaschen wird und als Nitrat ins Grundwasser gelangt. Vor Allem in viehveredelungsstarken Regionen mit ausgeprägter Landwirtschaft sowie vielen Biogasanlagen, fallen große Mengen an Wirtschaftsdünger an. Das kann zu einem Nährstoffüberschuss führen, weshalb die gezielte Extraktion der Nährstoffe sowie deren ökonomisch sinnvolle Weiterverarbeitung im Sinne der Kreislaufwirtschaft und der Ressourcenschonung sind.

Im Jahr 2016 wurde Deutschland vor dem Europäischen Gerichtshof (EuGH) wegen Nichteinhaltung der Nitratgrenzwerte in Gewässern verklagt, woraufhin im Jahr 2017 das Düngegesetz sowie die Düngeverordnung angepasst wurden. Der erhöhte Stickstoffeintrag führte im Jahr 2020 in Deutschland an 15,9 % der Messstellen zu Überschreitungen der Grenzwerte von 50 mg/l [42]. Diese Daten beruhen auf den Daten des EU-Nitratmessnetzes, welches „die Nitratbelastung des überwiegend landwirtschaftlich beeinflussten Grundwassers“ beschreibt [7].

Die Versuche haben gezeigt, dass die Strippung unter Verwendung von Kalkmilch es ermöglicht, der flüssigen Phase des Gärprodukts einen erheblichen Anteil Ammonium-Stickstoff von bis zu 95 % zu entziehen. In viehveredelungsstarken Regionen kann die Ammoniakstrippung von Gärprodukten dazu beitragen, dass die entsprechenden Grenzwerte leichter eingehalten und die Nährstoffe im Sinne der Kreislaufwirtschaft genutzt werden. Dies kann für das Zielprodukt ASL durch eine Steigerung der Transportwürdigkeit erfolgen, sodass der überschüssige Stickstoff in Regionen mit geringerer Tierhaltungsdichte transportiert werden kann. Beim Zielprodukt Ammoniakwasser kann ein Entzug von überschüssigem Stickstoff aus der Landwirtschaft über die Anwendung in der Industrie stattfinden. Viehveredelungsstarke Regionen finden sich vor allem in Nord-West Deutschland und in Bayern mit bis zu 120 Rindern und 300 Schweinen pro 100 Hektar landwirtschaftlich genutzter Fläche. In Ostdeutschland werden teilweise < 30 Rinder und < 20 Schweine pro 100 Hektar gehalten [43]. In Abbildung 5-2: Tierdichte von Rindern und Schweinen 2016 pro 100 Hektar Landfläche [43] ist die Viehdichte der unterschiedlichen Regionen in Deutschland dargestellt.

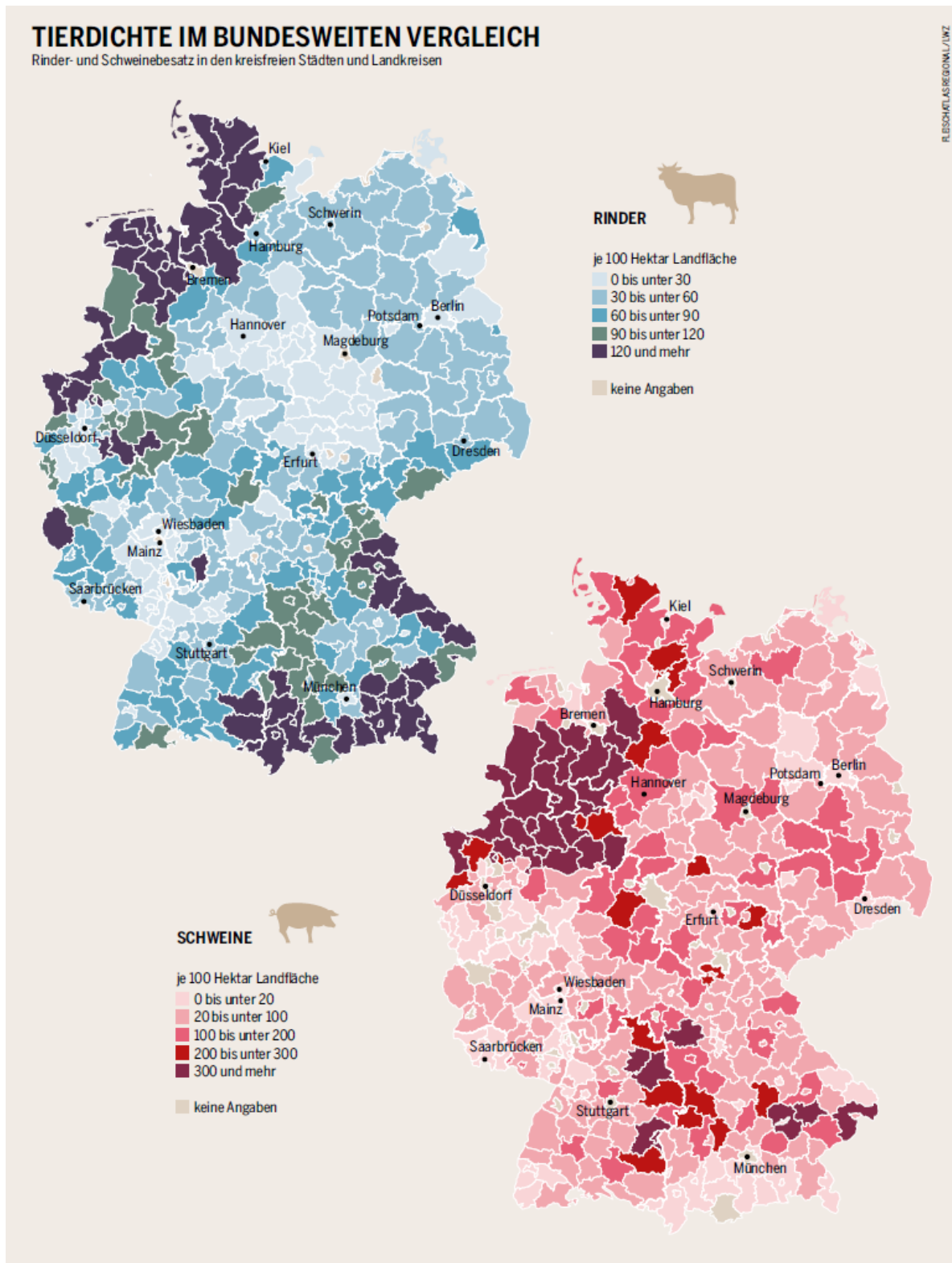


Abbildung 5-2: Tierdichte von Rindern und Schweinen 2016 pro 100 Hektar Landfläche [43]

Hier sind die Potenziale für den Transport von ASL zu erkennen. Während es sehr teuer ist, Gärreste über weite Strecken zu transportieren, kann es sinnvoll sein, ASL in viehveredelungsstarken Regionen zu produzieren und in Ackerbauregionen (geringe Viehhaltungsdichte), die meist von Nährstoffmangel betroffen sind, zu transportieren.

6 Wissenschaftlich-Technischer und wirtschaftlicher Nutzen für KMU, innovativer Beitrag und industrielle Anwendungsmöglichkeiten

Die Ergebnisse des IGF Vorhabens Nr.: 21083 N mit dem Thema „Ammoniakrückgewinnung aus Gärprodukten von Biogasanlagen in Form von Ammoniakwasser mittels Kalkeinsatz“ bieten branchenübergreifende Chancen und Aussichten für kleine und mittelständische Unternehmen. Dabei werden unter anderem neue Absatzmärkte für Kalkprodukte aber auch für Koppelprodukte der Landwirtschaft erschlossen sowie die Ressourcen- und Energieeffizienz gefördert.

Durch die in diesem Projekt untersuchte Verfahrenstechnik werden Biogasanlagenbetreiber und landwirtschaftliche Betriebe perspektivisch in die Lage versetzt, das Nährstoffaufkommen gezielt zu steuern und rechtliche Anforderungen zur Düngung landwirtschaftlicher Flächen einzuhalten. Damit stehen Biogasanlagen nicht nur im Zentrum der Nährstoffproblematik, sondern entfalten ihre Lösungskompetenz als „Moderator“ für Nährstoff- und Energieströme im ländlichen Raum. Obgleich das hier untersuchte Verfahren durch die jüngsten marktwirtschaftlichen Veränderungen zurzeit nicht wirtschaftlich zu betreiben ist, ergeben sich sozioökonomische Vorteile, wie die Aufkonzentrierung und Ausschleusung von Nährstoffen aus viehhaltungsstarken Regionen, die bedarfsgerechte Düngung unterschiedlicher Kulturen sowie ein neuartiger organischer Dünger (mit Kalk angereicherte, entstickte flüssige Phase nach der Strippung).

In den Versuchen im Praxismaßstab wurden bis zu 96 % des Ammoniumstickstoffs aus der flüssigen Phase des Gärprodukts entfernt. Zunächst wurde unter Zugabe von Schwefelsäure im Wäscher ASL hergestellt, um unterschiedliche Betriebsbedingungen mit gesicherter Absorption des Ammoniaks zu testen. Der ausgetriebene Ammoniumstickstoff konnte in ASL überführt werden. Hier wurde eine Konzentration von 5,78 % N und 6,34 % S erreicht. Diese ist vergleichbar mit marktverfügbarer ASL.

Der Markt für mineralischen Stickstoffdünger wie ASL oder Ammoniumnitrat-Harnstoff-Lösung ist zurzeit stark volatil und die Preise sind aktuell hoch. Aus diesem Grund nimmt bei dieser Marktlage die Landwirtschaft höhere Kosten für die Ausbringung von flüssigen organischen Düngern in Kauf, um den Nährstoffbedarf der Pflanzen zu decken. Dementsprechend korreliert der Preis für Wirtschaftsdünger bzw. die darin enthaltenen Nährstoffe mit dem Preis der mineralischen Stickstoffdünger. Auch der Preis für Ammoniakwasser (25 %) ist über einen Zeitraum von einem Jahr von etwa 130 €/t (März 2021) auf über 500 €/t (März 2022) gestiegen. Da die Herstellung von mineralischen Düngern auf Grundlage von Ammoniak geschieht,

welches über das Haber-Bosch Verfahren unter Einsatz von Erdgas zur Bereitstellung des benötigten Wasserstoffs über die Dampfreformierung und als energieintensiver Prozess stark von den steigenden Energiepreisen betroffen ist, besteht hier ein weiterer unmittelbarer Zusammenhang.

Die Möglichkeit Ammoniakwasser anstelle einer ASL herzustellen, bietet landwirtschaftlichen Betrieben die Möglichkeit, Absatzmärkte außerhalb der Landwirtschaft zu erschließen und diese mit einem höheren Erlöspotential zu bedienen. Das Potential einer klassischen „NawaRo-Biogasanlage“ im Außenbereich mit einer installierten Leistung von ca. 500 kW_{el} wurde mit 86 t Ammoniakwasser (25 Gew.-%) beziffert.

Für die Kalkindustrie ergeben sich neue Anwendungs- und Vertriebsmöglichkeiten im Bereich Landwirtschaft/Bioenergie. Durch die angestellten Untersuchungen wurde gezeigt, dass das Wirkprinzip der Strippung unter Kalkeinsatz, unabhängig vom angestrebten Zielprodukt, funktioniert und technisch umsetzbar ist.

Für sämtliche Industriezweige, die Ammoniak bzw. Ammoniakwasser anwenden, besteht durch die Rückgewinnung von Ammoniak aus Gärprodukten, die Möglichkeiten einen dezentral produzierten Rohstoff einzusetzen. Gleichzeitig ist von einem Vorteil hinsichtlich der Treibhausgasbilanz gegenüber konventionell hergestelltem Ammoniak auszugehen, da keine fossilen Energieträger und ein geringerer Energieaufwand, welcher zumal durch die Biogasanlage vor Ort gedeckt werden kann, benötigt werden.

Ausblick

Neben aktuellen Anwendungsmöglichkeiten von Ammoniak in der Landwirtschaft (Grundstoff für die Herstellung von Düngemitteln), Papierindustrie, chemischen-/pharmazeutischen Industrie oder in der Rauchgasreinigung wird Ammoniak ebenfalls als möglicher Kraftstoff oder als Carrier für Wasserstoff betrachtet, da es eine hohe Energiedichte aufweist und bereits Verteilungsinfrastrukturen entwickelt wurden. Gleichzeitig ist Ammoniak speicherbar und lässt sich in Brennstoffzellen, Verbrennungsmotoren oder Gasturbinen anwenden [44]. Gleichwohl ist für diese Anwendungen eine hohe Konzentration erforderlich.

In diesem Vorhaben konnte ein Ammoniakwasser mit einer Konzentration von 53.000 mg/l hergestellt werden. Diese Konzentration ist für eine industrielle Anwendung nicht ausreichend, sodass weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf besteht. Eine Möglichkeit die Qualität des Produkts zu steigern ist die Anwendung einer Dampfstrippung, welche im Rahmen dieses Projekts in Labor-Versuchen getestet wurde. Durch die Verwendung von Dampf als Trägergas kann eine Rektifikation mit einem geringeren Energieaufwand nachgeschaltet werden.

Abbildung 6-1: Mögliches Anlagenschema zur Herstellung von Ammoniakwasser aus

Gärprodukten unter Einsatz von Kalkmilch nach [45] gibt ein mögliches Anlagenkonzept für die Weiterentwicklung der Ammoniakrückgewinnung aus Gärprodukten mittels Kalkeinsatz.

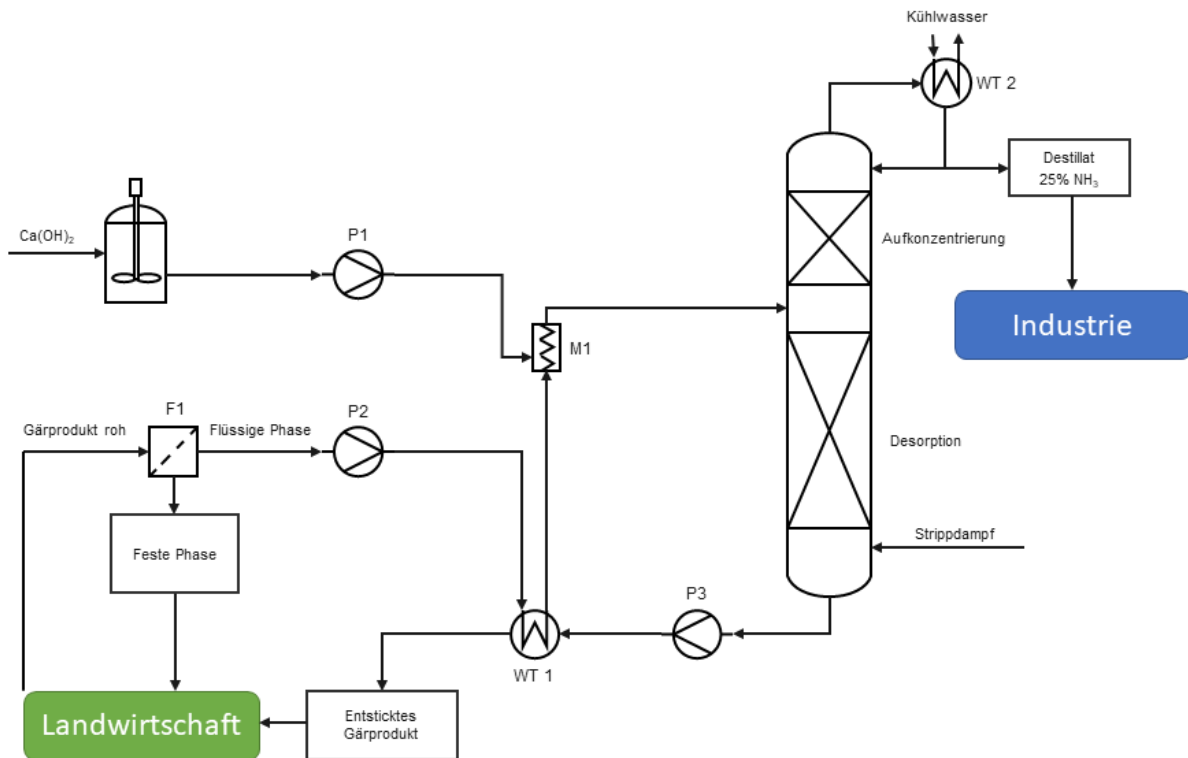


Abbildung 6-1: Mögliches Anlagenschema zur Herstellung von Ammoniakwasser aus Gärprodukten unter Einsatz von Kalkmilch nach [45]

In diesem Kontext ergeben die folgenden Forschungsfragen und Teilaspekte:

Lässt sich die Konzentration von Ammoniakwasser über die Dampfstrippung und nachgeschaltete Rektifikation steigern?

Welche maximalen Konzentrationen sind möglich?

Wo liegen die optimalen Einstellungen in Bezug auf den Additiv-/Energieeinsatz?

Welche Methoden zur Aufkonzentration von Ammoniakwasser sind neben der Rektifikation sinnvoll?

Sind Ammoniakwässer aus Gärprodukten in der Praxis einsetzbar?

Wie sehen Geschäftsmodelle/Business Cases für die Erzeugung von grünem Ammoniakwasser aus?

Welche Treibhausgasminderung wird erreicht und wie lässt sich der THG-Vorteil monetarisieren?

Welche Koppelnutzung gibt es im Kontext der Biogasproduktion/-nutzung?

7 Darstellung der durch die Förderung erzielten Ergebnisse

Im Allgemeinen und hinsichtlich der durch die Förderung erzielten Ergebnisse lassen sich entsprechend der Systematik des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klima in sogenannte Technologiereifegrade (TRL; engl. Technology Readiness Level) von 1-9 einteilen. Dabei entsprechen die TRL 4-6 der anwendungsnahen Forschung und die TRL 7-9 Reallaboren. In Abbildung 7-1 findet eine Einordnung der untersuchten Anlagenkonfigurationen und Betriebsweisen in die TRL vor Projektstart und nach Projektabschluss statt.

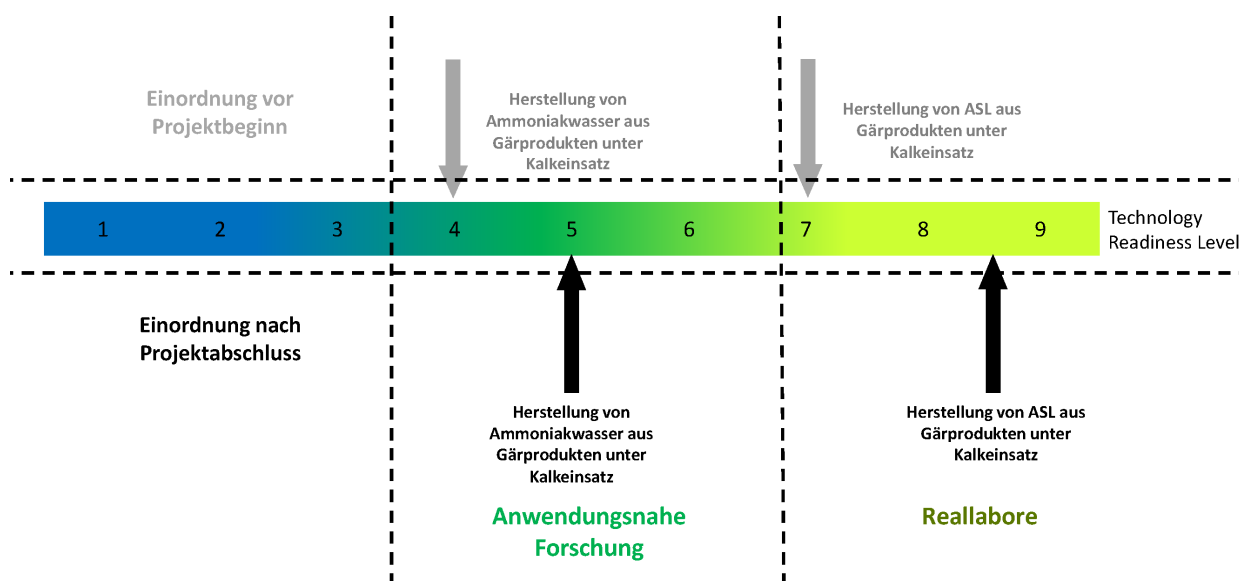


Abbildung 7-1: Einordnung des Technologiereifegrades nach BMWK [46] vor Projektbeginn und nach Projektabschluss für die Entstickung von Gärprodukten mit dem Zielprodukt Ammoniakwasser und Ammoniumsulfatlösung (ASL) unter Einsatz von Kalk

Durch die Förderung und die damit erzielten Ergebnisse wurden die TRL der Ammoniakstrippung mit dem Zielprodukt Ammoniakwasser und ASL verbessert. Die Entwicklung der Ammoniakwasserproduktion ist vor Projektbeginn auf Ebene eines Funktionsnachweises der Technologie auf Systemebene (üblicherweise im Labor-Maßstab). Nach Projektabschluss findet eine Einordnung bei TRL 5, die einem Versuchsaufbau in Einsatzumgebung entspricht. Die TRL 6 wurde nicht erreicht, da das erzeugte Ammoniakwasser nicht in marktfähiger Konzentration vorliegt. Zur Vorbereitung der Versuchsreihen mit dem Zielprodukt Ammoniakwasser wurden Versuche mit dem Zielprodukt ASL durchgeführt, um unterschiedliche Einstellungen bei gesicherter Absorption in den Waschkolonnen zu gewährleisten. Dabei wurde jedoch auch eine pH-Wert Anhebung mittels Kalkmilch vorgenommen und weiter untersucht. Somit ist nach Projektabschluss für die Anwendung von Kalkmilch zur Strippung ein TRL >8 gegeben, was einem Nachweis der Funktionstüchtigkeit im Einsatzbereich entspricht. In der Tabelle 8-1 werden die Ergebnisse im Einzelnen dar- und den Zielen gegenübergestellt.

Tabelle 7-1: Tabellarische Darstellung der durch die Förderung erzielten Ergebnisse

Arbeitspaket	Teilziel laut Antrag	Erwartetes Ergebnis	Erzielte Ergebnisse
AP1	Analysen Additive/Kalke	Die Zusammensetzung und makroskopischen Eigenschaften der Kalkmilche sind analysiert.	Es wurden fünf verschiedene Kalkmilche charakterisiert. Diese wurden auf die Parameter pH- Wert, Korngrößenverteilung, Leitfähigkeit und Auflösegeschwindigkeit analysiert.
	Analyse Gärprodukt	Analyse unterschiedlicher Gärprodukte hinsichtlich des Trockensubstanzgehalts und der Stickstoffgehalts, auf Grundlage dessen eine Auswahl für den Versuchsbetrieb getroffen werden kann.	Es wurden drei Gärprodukte hinsichtlich ihrer Nährstoffzusammensetzung und Trockensubstanzgehalt untersucht: G I: Maissilage + Gülle: TS: 4,4 %; N _{ges.} : 0,37% GII: Maissilage + Gülle + Zuckerrüben; TS: 4,0 %; N _{ges.} : 0,32% GIII: Maissilage + Gülle + Hühnertrockenkot; TS: 6,0 %; N _{ges.} : 0,61% Aufgrund der hohen Praxisrelevanz und des Stickstoffgehalts wurde G I für den Versuchsbetrieb ausgewählt. Alle Gärprodukte werden in den Vorversuchen berücksichtigt. Die Gärprodukte müssen vor der Strippung vorbehandelt werden.
	Labortechn. Versuche zur Entstickung	Optimum zu den Betriebsbedingungen der Strippung (pH-Wert und Temperatur) sowie Mischverhalten der Additive/Gärprodukte	Für eine weitreichende Stickstoffentfrachtung wurden pH-Werte im Bereich von 8,5 – 10,5 und Temperaturbereiche von 40 - 60° C identifiziert. Das Mischverhalten wurde optisch beurteilt und Kalkmilch I und V als geeignet identifiziert. Anhand von Titrationsversuchen von Kalkmilch wurde die benötigte Dosierung im Versuchsbetrieb definiert Bsp. für Ziel pH-Wert 10,5: GI + KI: 77,1 l/m ³ ; GII + KI: 72,2 l/m ³ ; GIII + KI: 114,8 l/m ³ Zusätzlich wurden Bestimmungen der Viskosität nach Einmischen von Kalkmilch und Gärprodukt durchgeführt. Die Viskosität hat keine signifikante Veränderung erfahren.
AP2	Aufbau und Zusammenschluss der Module	Umbau der Versuchsanlage im Bioenergiepark (FHOrt Saerbeck) zur Kalkdosierung anhand der folgenden Anforderungen: - Einfacher, störungsfreier Betrieb - Geringer Verschleiß - Einsetzbar für Kalkmilche mit differenzierenden Konzentrationen (Feststoffanteilen) - Einfache Integration in die vorhandene Technik und Steuerung - Ausgelegt für alkalische Substrate Anforderungen Vorbehandlung: - Hohe Feststoffabscheidegrade - Möglichst geringe Sieblochgröße - Keine hohen Durchsätze notwendig - Kostengünstig (Investition & Verbrauch) - Aufnahme möglichst vieler Forschungsdaten	Zur Probenvorbehandlung wurde eine Feinfiltration der Firma BETBE (VakuSep) beschafft. Technische Daten: Sieblochgröße: 80 µm; Wendeln: 2; Wendelzüge: 4; Drehzahl der Wendel: 40 Hz; Vakuum: 0,4 bar Zur Kalkdosierung wurde die Versuchsanlage um eine BYOSIS Kalkmilchdosiereinheit mit Dosierpumpe, Rührwerk zur Homogenisierung der Kalkmilch, Verschlauchung und Inline-Mischer beschafft. Im Versuchsbetrieb zeigte sich, dass die beschafften technischen Lösungen den gestellten Anforderungen entsprechen.

AP3	Versuchsbetrieb	In diesem Arbeitspaket wird die Anlage im Batch-Betrieb gefahren. Separation: Abscheidung der Rohmasse von 20-30 % in die feste Phase und 70-80 % in die flüssige Phase; keine Aufkonzentration von Ammoniumstickstoff in der festen Phase Strippung: Schrittweise Optimierung des Anlagenbetriebs (NH₄-N Reduktion >80% bei hoher Ammoniakwasserkonzentration).	Abscheidegrade Separation: Rohmasse: 71% flüssige Phase; 29 % feste Phase Trockenrückstand: 45% flüssige Phase; 55 % feste Phase Gesamt-Stickstoff: 62 % flüssige Phase; 38 % feste Phase Ammonium-Stickstoff: 68 % flüssige Phase; 32 % feste Phase Phosphor: 39 % flüssige Phase; 61 % feste Phase Aufkonzentration von TR und Phosphor in der festen Phase, leichte Aufkonzentration des Ges-N (N_{org.}) Anteils in der festen Phase, Abscheidung von Ammoniumstickstoff in Höhe der Rohmasseabscheidung. Luftstrippung: • Maximale NH₄-N Reduktion von 96 % bei: pH = 10,5 und Temperatur = 50/60 °C • Einfluss der Temperatur bei ab pH-Werten von 9,5 nicht relevant: $\eta_{50^\circ\text{C}}=95\%$; $\eta_{60^\circ\text{C}}=95\%$ • CaO-Anstieg bei Ziel-pH von 10,5: ca. 13,3 kg/t (Kalkmilchdosierung: 64-65 l/m³) Erzielte Ammoniakwasserkonzentration: 5.100 mg/l (0,51 %)
AP4	Aufkonzentrierung & Dampfstrippung	Aufkonzentration des erzeugten Ammoniakwassers (Konzentration <8 %) im Labor-Maßstab Neben der Aufkonzentrierung des Ammoniakwassers werden mit Hilfe einer Destillation im Labormaßstab auch Versuche mit einer Dampfstrippung im durchgeführt. Es wird eine höhere Ammoniakwasserkonzentration als mit der Luftstrippung erwartet	Anstelle einer Aufkonzentration im Labormaßstab wurde aufgrund der erzeugten Menge Ammoniakwasser (V = 1 m³) eine Aufkonzentration über Rektifikation im Technikums-Maßstab durchgeführt. Ausgangskonzentration: 5.100 mg/l (0,51 %) Erreichte Konzentration: 53.000 mg/l (5,3 %) Das Destilliergerät im Labor-Maßstab wurde umgebaut, sodass es als Dampfstrippung einsetzbar ist. Der Erwartung entsprechend lagen die Konzentrationen des erzeugten Ammoniakwassers oberhalb der durch die Luftstrippung erreichbaren Konzentrationen Maximale Konzentration: 13.200 mg/l (1,32 %) Konzentration bei Kondensation des Strippdampfs: 14.000 mg/l (1,4 %)
	(Praxisversuche in der Zementindustrie)	Sollte das Ammoniakwasser wider Erwarten in höheren Konzentrationen, d.h. von 20 % - 24,9 % direkt gewinnbar sein, so wäre es für den Einsatz im SCR/SNCR Verfahren geeignet.	Entfällt, da die im Antrag genannten Voraussetzungen nicht eingetreten sind/erreicht werden konnten.

AP5	Produkt- und Technologiebewertung	Die Ergebnisse werden im Gesamtkontext beurteilt und Strategien entwickelt, auf welche Weise das Produkt vermarktet werden kann. Verwendung der Versuchsergebnisse für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung. Der sozio-ökologische und rechtliche Kontext wird ebenso kritisch evaluiert wie die Notwendigkeit der Kreislaufwirtschaft und Ressourcenschonung. Vergleich zu Konkurrenzverfahren (Haber-Bosch): geringerer Energiebedarf	Höheres Erlöspotential von Ammoniakwasser (25%). Für die Anwendung in der Rauchgasreinigung wären auch Konzentrationen von ca. 16 % ausreichend. Aufgrund der vergleichsweise geringen Anforderungen in der Rauchgasreinigung und hygienischen Anforderungen ist dieser Vermarktungsweg interessant. Potential der Ammoniakwasserproduktion pro Biogasanlage variiert auf Grundlage von $\text{NH}_4\text{-N}$ Gehalt; Separation und Gärproduktmenge. (Beispielfall: 500 kW Anlage mit 50% NawaRo und Wirtschaftsdünger: ca. 86 t/a (25 %-iges Ammoniakwasser) Geringerer Energiebedarf als bei Konkurrenzverfahren (Haber-Bosch): ca. $10,5 \text{ MWh/m}^3_{\text{NH}_3}$ Kosten wurden in Abhängigkeit der aufbereiteten Menge Gärprodukt berechnet. Beispielfall $12.500 \text{ m}^3/\text{a}$ Strippung mit Zielprodukt ASL: $13,46 \text{ €/m}^3$ Strippung mit Zielprodukt Ammoniakwasser: $17,30 \text{ €/m}^3$ Strippung mit Zielprodukt ASL nach Verkauf: $9,69 \text{ €/m}^3$ Strippung mit Zielprodukt Ammoniakwasser nach Verkauf: $10,89 \text{ €/m}^3$ Vor dem Hintergrund aktueller Marktsituation ist keine Wirtschaftlichkeit gegeben, jedoch sinnvoll vor dem Hintergrund sozioökologischer Aspekte
-----	-----------------------------------	---	---

8 Verwendung der Zuwendung

Das Projekt konnte, trotz der Corona-Pandemie und den damit bedingten Verzögerungen in den Labor- und Praxisversuchen, wie geplant am 28.02.2022 erfolgreich abgeschlossen werden. Die durchgeführten Arbeiten sowie die verwendeten Ressourcen dienten ausschließlich der Erreichung der Projektziele und waren erforderlich und verhältnismäßig.

Die Voruntersuchungen wurden durchgeführt, um eine Einschätzung zur Auswirkung der Kalkmilchdosierung auf den pH-Wert, die Viskosität und Stickstoffgehalte der Gärprodukte zu erhalten und darüber, welchen Einfluss unterschiedliche Kalkmilch bzw. Gärprodukte erlangen. Auf Grundlage dieser Projektphase wurden die weiteren Versuchsreihen geplant und angepasst. Dabei wurden verschiedene, marktübliche Kalkmilche und Gärprodukte aus der Praxis analysiert.

Die Feinseparation der Gärprodukte ist ein relevanter Schritt in der Prozesskette, da die Strippanlage nur mit dem flüssigen Bestandteil des Gärproduktes (in dem auch ein Großteil des $\text{NH}_4\text{-N}$ vorhanden ist) beschickt werden kann. Die Strippanlage selber war bereits in den Versuchshallen am FHOrt Saerbeck vorhanden, musste aber für den Einsatz im Projekt um die notwendige Einrichtung zur Zudosierung von Kalkmilch erweitert werden.

Die externen Laborversuche bei der LUFA NRW wurden in dieser Form durchgeführt, da nur hier das gesamte Spektrum der Nährstoffanalytik durchgeführt werden konnte. Ziel dieser Vorgehensweise war vergleichbare und valide Ergebnisse sicherzustellen, da sich bei unterschiedlichen Laboren oder unterschiedlichen Verfahren (NIRS, NIRS flüssiger Medien, Küvettentests, weitere nasschemische Verfahren) zum Teil starke Abweichungen ergeben. Die Untersuchung der Stickstoff und Schwefelgehalte wurde bei der LUFA Nord-West durchgeführt, da die LUFA NRW keine Analysen für Ammoniumsulfatlösungen anbietet.

Durch die regelmäßige Anpassung der Betriebsparameter sowie der Durchführung von Versuchsreihen mit unterschiedlichen Kalkmilchen gelang die Entstickung des flüssigen Gärproduktes mit einer Entstickungsleistung von >95 % hinsichtlich des strippbaren Ammoniumstickstoffs und Reduktion des Gesamtstickstoffgehalts von ca. 41 %.

Im Labor-Maßstab konnte unter Verwendung von Dampf als Trägergas ein Ammoniakwasser mit einer Konzentration von 1,32 Gew.-% hergestellt werden. Im Praxisversuch konnte auf die zuvor modifizierte Anlage am FHOrt Saerbeck zurückgegriffen werden, bei der Luft als Trägergas eingesetzt wird. Hier lag die Konzentration des Ammoniakwassers bei ca. 0,5 Gew.-%. Das erzeugte Ammoniakwasser konnte im Rahmen einer Dienstleistung Dritter auf 5,3 Gew.-% aufkonzentriert werden. Abschließend fand unter Einsatz von Personalmitteln eine umfassende Produkt- und Technologiebewertung bzw. Einordnung der Ergebnisse statt.

Leistungen Dritter:

Im Zeitraum von März 2020 – Februar 2022 wurden von der LUFA NRW und der Firma Wessling Leistungen in Höhe von 3.958,33 € erbracht. Diese Leistungen waren notwendig, da die benötigten Analysen nicht von FH Münster bzw. der FG Kalk und Mörtel durchgeführt werden konnten. Zusätzlich wurde eine einzelne Untersuchung durch die Lufa Nord West (154,11 €) durchgeführt, da eine Untersuchung bei den bereits genannten Laboren nicht möglich war. Insgesamt wurden Leistungen in Höhe von 4.112,44 € erbracht.

Ausgaben für Gerätebeschaffung:

Kurz nach Projektbeginn am 01.03.2020 wurden die BETEBE Feinseparation VakuSep sowie die BYOSIS Kalkmilchdosiereinheit für die Ergänzung der Strippungsanlage in Höhe von 19.720 € und 12.760 € bestellt und geliefert. VakuSep war notwendig zur Vorbehandlung der gelieferten Gärprodukte, da nur der flüssige Bestandteil mit der Strippungsanlage entstickt werden konnte. Ein erfolgreicher Einsatz der Kalkmilch bedingte den Anschluss der BYOSIS Kalkmilchdosiereinheit, um die Praxisversuche kontrolliert durchführen zu können. Die Personalmittel wurden wie in folgenden Tabellen dargestellt abgerufen:

Forschungseinrichtung 1 – FG:	Quartal	I	II	III	IV
Arbeitsschritte		01/20- 03/20	04/20- 06/20	07/20- 09/20	10/20- 12/20
Projektkoordination und -verwaltung		X	X	X	X
Vorbereitungen		X	X	X	
Allgemeine Voruntersuchungen (AP1)					
Auswahl der Kalkmilche nach Rücksprache mit AKs			X		X
Laboruntersuchungen an Kalkmilchen			X		X
Versuchsaufbau (AP2)					
Austausch mit Byosis bzgl. Einbau und Parameter der Kalkmilchdosieranlage sowie des verwendeten Kalkmilchrührers			X	X	
Logistik Kalkmilch für Praxisversuche				X	
Betrieb der Anlage (AP3)					
Teilnahme an Inbetriebnahme und Praxisversuchen				X	
Planung zukünftiger Praxisversuche					X
Dazu benötigt und eingesetzt:					
1 Ang. mit wiss. Ausb. Dr. HPA A			0,6	0,6	0,6
1 Ang. mit wiss. Ausb. HPA A			1,5	1,5	1,5

Forschungseinrichtung 1 – FG:	Quartal	I	II	III	IV
Arbeitsschritte		01/21- 03/21	04/21- 06/21	07/21- 09/21	10/21- 12/21
Projektkoordination und -verwaltung		X	X	X	X
Vorbereitungen					
Betrieb der Anlage (AP3)					
Teilnahme an Inbetriebnahme und Praxisversuchen					X
Planung zukünftiger Praxisversuche		X	X	X	
Logistik Kalkmilch für Praxisversuche			X		
Anwendung (AP4)					

...Planung und Durchführung Laborversuche		X		
Planung und Durchführung der Praxisversuche		X		
Technologiebewertung (AP5)				
Aufbereitung und Bereitstellung der Basisdaten	X	X	X	
Berechnung und Modellierung		X		X
Dazu benötigt und eingesetzt:				
1 Ang. mit wiss. Ausb. HPA A	0,6	0,6	0,6	0,6
1 Ang. mit wiss. Ausb. HPA A	1,5	1,5	1,5	1,5

Forschungseinrichtung 1 – FG:	Quartal	I
Arbeitsschritte		01/22- 02/22
Projektkoordination und Verwaltung		X
Technologiebewertung (AP5)		X
Aufbereitung und Bereitstellung der Basisdaten		X
Dazu benötigt und eingesetzt:		
1 Ang. mit wiss. Ausb. HPA A		1

Forschungseinrichtung 2 – FHM	Quartal	I	II	III	IV
Arbeitsschritte		01/20- 03/20	04/20- 06/20	07/20- 09/20	10/20- 12/20
Vorbereitungen		X	X	X	
Allgemeine Voruntersuchungen (AP1)					
Laboruntersuchungen an verschiedenen Kalkmilch-Gärproduktgemischen			X	X	
Versuchsaufbau (AP2)					
Planung und Aufbau Feinseparation VakuSept und Byosis Kalkmilchdosiereinheit für Strippanlage			X	X	
Logistik Feinseparation und Kalkmilchdosieranlage			X	X	
...Testfahrten der umgebauten Strippanlage				X	
Betrieb der Anlage (AP3)					
Inbetriebnahme und Praxisversuchen am Bioenergiepark				X	
Planung zukünftiger Praxisversuche					X
Dazu benötigt und eingesetzt:					
1 Ang. mit wiss. Ausb. HPA A		0,5	1,5	1,5	1,5
1 Ang. mit wiss. Ausb. HPA B		1	3	3	3

Forschungseinrichtung 2 – FHM:	Quartal	I	II	III	IV
Arbeitsschritte		01/21- 03/21	04/21- 06/21	07/21- 09/21	10/21- 12/21
Vorbereitungen					
Betrieb der Anlage (AP3)					
Teilnahme an Inbetriebnahme und Praxisversuchen		X	X	X	X
Planung zukünftiger Praxisversuche		X	X	X	X
Logistik Gesamt für Praxisversuche		X	X	X	X
Anwendung (AP4)					
...Planung und Durchführung Laborversuche				X	X
Planung und Durchführung der Praxisversuche				X	X
Technologiebewertung (AP5)					
Aufbereitung und Bereitstellung der Basisdaten				X	X
Berechnung und Modellierung					X

Dazu benötigt und eingesetzt:				
1 Ang. mit wiss. Ausb. HPA A	1,5	1,5	1,5	1,5
1 Ang. mit wiss. Ausb. HPA B ab 10/21 wegen Personalwechsel besetzt mit 2 Mitarbeitern mit je 0,5 FTE	3	3	3	3

Forschungseinrichtung 2 – FHM:	Quartal	I
Arbeitsschritte		01/22-02/22
Technologiebewertung (AP5)		
Aufbereitung und Bereitstellung der Basisdaten		X
Berechnung und Modellierung		X
Dazu benötigt und eingesetzt:		
1 Ang. mit wiss. Ausb. HPA A		1
1 Ang. mit wiss. Ausb. HPA B		2

9 Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die durchgeführten Arbeiten sowie die verwendeten Ressourcen dienten ausschließlich zur Erreichung der Projektziele und waren erforderlich und verhältnismäßig. Für die Voruntersuchungen relevant waren die Bestimmung der Korngrößenverteilung, der Leitfähigkeit, des pH-Wertes, der Dichte sowie der Viskosität der ausgewählten Kalkmilche, da diese Parameter Einfluss auf die Reaktion mit den Gärprodukten haben. Die weiteren Voruntersuchungen mit drei verschiedenen Gärprodukten unterschiedlicher Zusammensetzung und Stickstoffgehalte deckten handelstypische Produkte ab. Der Fokus lag hier auf der Analyse des Einflusses der Kalkmilch auf pH-Wert, Pufferwirkung und Viskosität, und damit einhergehend auch die Effizienz und Effektivität der Entstickung.

Der Versuchsaufbau bzw. der Umbau der bestehenden Anlage in Saerbeck verzögerte sich auf Grund des ersten Pandemie-Lockdowns um mehrere Wochen, da u.a. der Bioenergiepark Saerbeck zeitweise nicht für externe Personen zugänglich war. Nach dem ersten Lockdown wurden die Umbauarbeiten im Herbst 2020 zügig abgeschlossen. Die Inbetriebnahme sowie die ersten Entstickungsversuche konnten direkt im Anschluss durchgeführt werden. Es zeigte sich, dass eine Entstickung von > 95% möglich ist, bei gleichzeitiger Gewinnung von ASL.

Weitere Versuchsreihen mussten dann jedoch erneut auf Grund des zweiten Corona-Lockdowns verschoben werden. Die noch ausstehenden Versuche wurden im Frühling/Sommer 2021 aber wieder zügig aufgenommen und abgeschlossen.

Die Zeit in den beiden Lockdownperioden wurde genutzt, um virtuelle Planungstreffen, und soweit möglich, ergänzende Laborarbeiten durchzuführen, mit dem Ziel, die bevorstehenden Praxisversuche weiter zu optimieren. Auch wurden in der Zeit Konferenzbeiträge und Publikationen vorbereitet und veröffentlicht (Vgl. Tabelle 11-1), um einen steten Wissenstransfer in die Wirtschaft, Wissenschaft und Lehre zu ermöglichen.

Speziell die nach dem zweiten Lockdown (ab Mai 2021) durchgeführten Versuchsreihen zielten darauf ab, die Entstickung bei möglichst niedrigen Temperaturen und möglichst geringem Kalkmilcheinsatz zu optimieren. Ziel war es, den Versuchsbetrieb für spätere Anwender möglichst attraktiv zu gestalten, auch mit Hinblick auf eine spätere Aufskalierung.

Nach diesen Versuchsreihen zum Einsatz von Kalkmilch in der Strippung konnte die Produktion von Ammoniakwasser forciert werden. Dafür wurden Versuche im Praxis-Maßstab sowie labortechnische Versuche zur Dampfstrippung durchgeführt. Durch diese Vorgehensweise, bei der eine schrittweise Veränderung der etablierten Technologie hin zum untersuchten Verfahrensschema durchgeführt wurde, konnte der analytische Aufwand geringgehalten werden.

Da ein vergleichsweise großes Volumen an Ammoniakwasser im Praxis-Versuch bereitgestellt werden konnte, wurden anstelle von Labor-Versuchen zur Aufkonzentration, Untersuchungen um Technikums-Maßstab durchgeführt, was die gesetzten Anforderungen im Antrag übersteigt und damit die gesetzten Arbeitsziele in übertreffendem Maße erfüllt. Die in den unterschiedlichen Experimenten gewonnen Erkenntnisse konnten in der Produkt- und Technologiebewertung aufgegriffen werden. Es wurden mögliche Produkte verglichen, Absatzmöglichkeiten erörtert, das Marktpotential bestimmt sowie eine Wirtschaftlichkeitsberechnung angestellt. Weiterhin wurden auf Grundlage der Versuch die sozioökologischen Aspekte mit ihren Teilaspekten Energieeffizienz und Kreislaufwirtschaft umfänglich diskutiert. Die eingangs von Kapitel 8 beschriebene Entwicklung der Technologiereifegrade verdeutlicht die Angemessenheit der geleisteten Arbeit in Bezug auf das gesamte Projekt.

10 Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Die Ergebnisse wurden in unterschiedlichsten Arbeitskreisen und -ausschüssen regelmäßig präsentiert und diskutiert, komplementiert durch Fachvorträge, Veröffentlichungen und Vorlesungen. Tabelle 10-1 gibt einen Überblick zum Ergebnistransfer während der Projektlaufzeit.

Tabelle 10-1: Ergebnistransfer während der Projektlaufzeit

Ort/Rahmen	Zeit- raum	Zielpersonen	Maßnahme	Ziele	Erfolgt am
PA / AK Kalk im Umweltschutz	halb-jährlich	Techniker/Anwender, KMU, Industrievertreter	Statusbericht	Diskussion, Kenntnisstand, Abstimmung weiteres Vorgehen	29.04.2020, 01.10.2020, 20.04.2021, 05.10.2021, 05.05.2022
AK Prüftechnik	halb-jährlich	KMU, Industrievertreter	Statusbericht	Diskussion, Kenntnisstand, Abstimmung weiteres Vorgehen	29.10.2020, 29.04.2021, 10.11.2021
Ausschuss Kalk	jährlich	Vertrieb KMU u. Industrievertreter	Statusbericht	Diskussion, Kenntnisstand, Abstimmung weiteres Vorgehen	28.10.2020, 02./03.11.2021
FG Beirat	jährlich	Geschäftsführer KMU & Industrievertreter	Statusbericht, Strategie	Diskussion, Kenntnisstand, Abstimmung Forschungsstrategie	19.11.2020, 22.03.2021, 22.06.2021, 18.11.2021
Fortschritt bei der Aufbereitung und Nutzung von Gülle und Gärprodukten	jährlich	Anlagenbetreiber, Landwirte, Forschung und interessiertes Fachpublikum	Vortrag und Poster	Präsentation und Diskussion des Forschungsvorhabens + Netzwerk	06./07.10.2020
FH Münster, Biomasse, Kraft-Wärme-Kopplung und Mobilität	jährlich	Studierende	Vorlesung	Lehre, Wissensvermittlung	laufend
FH Münster, Industrieabwasserreinigung	jährlich	Studierende	Vorlesung	Lehre, Wissensvermittlung	laufend
Fachbeitrag im Umweltmagazin (Ausg. 09-10/2021)	einmalig	Techniker/Anwender, KMU, Industrievertreter, Studierende, Anlagenbetreiber, Landwirte, Forschung und interessiertes Fachpublikum	Publikation	Wissensvermittlung, Öffentlichkeitsarbeit, Präsentation des Vorhabens und der Ergebnisse	veröffentlicht
15. Tagung: Bau, Technik und Umwelt 2021	einmalig	Forschung und Fachpublikum	Poster	Präsentation und Diskussion des Forschungsvorhabens + Netzwerk	14.-16.09.20

Biogas Innovationskongress 2021	einmalig	Forschung und Fachpublikum	Vortrag	Präsentation und Diskussion des Forschungsvorhabens + Netzwerk	23.-24.06.2021
Biogas in der Landwirtschaft – Stand und Perspektiven	einmalig	Forschung und Fachpublikum	Poster	Präsentation und Diskussion des Forschungsvorhabens + Netzwerk	29-30.09.2021

Darüber hinaus wurde das Projekt auf der 15. Tagung: Bau, Technik und Umwelt 2021 (14.-16.09.2021) und beim Biogas Innovationskongress 2021 (23.-24.06.2021) vorgestellt. Eine weitere Vorstellung des Projekts fand beim digitalen Kongress der FNR/KTBL „Biogas in der Landwirtschaft – Stand und Perspektiven“ als Poster statt. Zu den bisher durchgeführten Transfermaßnahmen werden die hier dargestellten Forschungsergebnisse abschließend aufbereitet und durch Veröffentlichungen, Fachvorträgen, Kurzinformationen und Internetauftritten einem breiteren Publikum zur Verfügung gestellt werden. Eine Übersicht über die geplanten Aktivitäten bietet Tabelle 10-2.

Tabelle 10-2: Geplanter Ergebnistransfer nach Projektabschluss

Ort/Rahmen	Zeitraum	Zielpersonen	Maßnahme	Ziel
Abschlussbericht	mit Abschluss	Mitglieder, KMU, interessierte Personen	Veröffentlichung, Verteilung	Präsentation der Ergebnisse
Kurzinformationen BVK, FG u. THM	drei Monate nach Abschluss	Mitglieder, KMU, interessierte Personen	Infobroschüre, Internetbeitrag	Präsentation der Ergebnisse
Hochschullehre	mit Abschluss	Studenten, wiss. Mitarbeiter	Lehrtätigkeit	Schulung, Lehre
Demo-Tag Nährwert	Juli 2022	Praxis und Forschung	Vortrag	Transfer der Ergebnisse
Aufbereitung und Verwertung von Gärprodukten – wichtiger denn je	September 2022	Praxis und Forschung	Vortrag	Transfer der Ergebnisse
Broschüre FH Münster	September 2022	Praxis und Forschung	Digitale Broschüre	Transfer der Ergebnisse
FH Münster, Biomasse, Kraft-Wärme-Kopplung und Mobilität	Jährlich	Studierende	Vorlesung	Lehre, Wissensvermittlung
FH Münster, Industrieabwasserreinigung	Jährlich	Studierende	Vorlesung	Lehre, Wissensvermittlung

Die oben genannten, vielfältigen Maßnahmen ermöglichen die Umsetzung des Transferkonzepts. Die Plattformen zum Ergebnistransfer stehen nach Projektabschluss zur Verfügung und werden entsprechend genutzt. Weiterhin bilden die erzielten Ergebnisse eine gute wissenschaftliche und technische Anschlussfähigkeit.

11 Verzeichnisse

11.1 Literaturverzeichnis

- [1] *Fachverband Biogas e.V.*: Branchenzahlen 2018 und Prognose der Branchenentwicklung 2019, 2019, [https://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE_Branchenzahlen/\\$file/19-07-12_Biogas_Branchenzahlen-2018_Prognose-2019.pdf](https://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE_Branchenzahlen/$file/19-07-12_Biogas_Branchenzahlen-2018_Prognose-2019.pdf) [Zugriff am: 30.10.2019].
- [2] *Wilken, D.; Rauh, S.; Weiß, R. et al.*: Düngen mit Gärprodukten. Fachverband Biogas e.V., 2019, [https://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/BJHCNF-DE-Duengen-mit-Gaerprodukten/\\$file/Gaerproduktaufbroschuere.pdf](https://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/BJHCNF-DE-Duengen-mit-Gaerprodukten/$file/Gaerproduktaufbroschuere.pdf) [Zugriff am: 23.05.2022].
- [3] *Destatis*: Statistisches Jahrbuch 2019 (2019), S. 553-570.
- [4] *GALLOWAY, J.N.; ABER, J.D.; ERISMAN, J.W. et al.*: The Nitrogen Cascade. In: *BioScience* 53 (2003), Heft 4, S. 341. [https://doi.org/10.1641/0006-3568\(2003\)053\[0341:TNC\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1641/0006-3568(2003)053[0341:TNC]2.0.CO;2).
- [5] *M.A. Sutton, A. Bleeker, C.M. Howard, M. Bekunda, B. Grizzetti, W. de Vries*: Our Nutrient World – The challenge to produce more food and energy with less pollution. Centre for Ecology and Hydrology, 2013.
- [6] *Geupel, M.; Frommer, J.*: Reaktiver Stickstoff in Deutschland [Zugriff am: 07.10.2020], 2015.
- [7] *Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit; Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft*: Nitratbericht 2020.
- [8] *Federal Environment Agency*: FAQs zu Nitrat im Grund- und Trinkwasser (engl.: FAQs on nitrate in groundwater and drinking water), 2020, <https://www.umweltbundesamt.de/themen/wasser/grundwasser/nutzung-belastungen/faqs-zu-nitrat-im-grund-trinkwasser#wie-ist-die-situation-in-deutschland>.
- [9] *Wetter, C.; Brüggling, E.; Baumkötter, D.*: Optimierung der Regionalen Bioalkoholherstellung aus biogenen Reststoffen.
- [10] *Baumkoetter, D.*: Maßgeschneiderte Güllestrategien - Gülle und Gärreste sinnvoll behandeln und marktgerecht verwerten, DeLuTa 2018,, Bremen, 2018.
- [11] *Rosenwinkel, K.-H.; Kroiss, H.; Dichtl, N. et al. (Hrsg.)*: Anaerobtechnik – Abwasser-, Schlamm- und Reststoffbehandlung, Biogasgewinnung. Springer Berlin Heidelberg; Imprint: Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2015.
- [12] *Wetter, C.*: Optimierte Nutzung von Gärresten aus Biogasanlagen durch Ammoniakstrippung und Gärrestaufbereitung: Schlussbericht, 2009.
- [13] *Hemming, W.; Wagner, W.*: Verfahrenstechnik, Kamprath-Reihe, Vogel, Würzburg, 2004.

- [14] *Wetter, C.*: Erzeugung von Stickstoffdünger durch Elimination von Ammonium aus Zentratwasser von ausgefaultem Klärschlamm. RWTH Aachen University Ausgabe 1991.
- [15] *Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.)*: Leitfaden Biogas – Von der Gewinnung zur Nutzung. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe; Deutsches BiomasseForschungsZentrum; Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft *et al.*, Bioenergie,, Gülzow, 2016.
- [16] Faustzahlen Biogas. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft, Darmstadt, 2013.
- [17] *Roskosch, A.; Heidecke, P.*: Kärschlammentsorgung – in der Bundesrepublik Deutschland, 2018.
- [18] *Sattler, K.*: Thermische Trennverfahren – Grundlagen, Auslegung, Apparate. VCH, Weinheim, 1995.
- [19] *Schlünder, E.-U.; Thurner, F.*: Destillation, Absorption, Extraktion, Lehrbuchreihe Chemieingenieurwesen, Verfahrenstechnik, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1986.
- [20] *Byosis*: Angebot Strippung, 2019.
- [21] *Gerhardt*: Instruction Manual – Vapodest 10s (2010).
- [22] *Schlünder, E.-U.; Thurner, F.*: Destillation, Absorption, Extraktion. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1995.
- [23] *Fungilab*: PREMIUM SERIES Rotational Viscometer – Software Version: 1.2. Instruction Manual, 2022.
- [24] *Burton, C.H.*: The potential contribution of separation technologies to the management of livestock manure. *In: Livestock Science* 112 (2007), Heft 3, S. 208-216.
<https://doi.org/10.1016/j.livsci.2007.09.004>.
- [25] *Wetter, C.; Brüggling, E.; Baumkoetter, D. et al.*: Optimierung einer Feinseparation für die Aufbereitung von Rindergülle und Gärresten – Abschlussbericht, unveröffentlicht Ausgabe 2019.
- [26] *Landwirtschaftskammer NRW*: Stickstoffdüngemittel (2015).
- [27] *Mersmann, A.; Kind, M.; Stichlmair, J.*: Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden (Chemische Technik/Verfahrenstechnik). Springer, 2005.
- [28] *Thiel, S.; Thomé-Kozmiensky, E.; Quicker, P. et al. (Hrsg.)*: Energie aus Abfall. TK Verlag. TK, Neuruppin, 2018.
- [29] *Landwirtschaftskammer NRW*: Basisinformation zur Düngung – Kalkung, 2022,
<https://www.landwirtschaftskammer.de/landwirtschaft/ackerbau/duengung/basisinfos/kalkung-pdf.pdf> [Zugriff am: 04.07.2022].
- [30] *Lehnert*: Anwendung von entsticktem Gärprodukt aus der Strippung unter Kalkeinsatz, 2022.

- [31] *Bundesregierung*: Verordnung über die Anwendung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln – DüV. Bundesregierung, 2017.
- [32] *Fachverband Biogas e.V.*: Branchenzahlen 2020 und Prognose der Branchenentwicklung 2021, [https://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE_Branchenzahlen/\\$file/21-10-14_Biogas_Branchenzahlen-2020_Prognose-2021.pdf](https://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE_Branchenzahlen/$file/21-10-14_Biogas_Branchenzahlen-2020_Prognose-2021.pdf) [Zugriff am: 01.06.2022].
- [33] *Karpf, R.; Krüger, M.*: Bewertung verschiedener Rauchgasreinigungsverfahren im Kontext zu gesteigerten Emissionsanforderungen, 2009.
- [34] *Biorestec*: Ergebnisbersprechung der Rektifikation. digitales Meeting.
- [35] *Bilgram Chemie*: Großhandelspreise Ammoniakwasser. Telefonat.
- [36] *Bockholt, K.*: Düngerkrise: Was ist knappe Gülle nun wert? So müssen Sie rechnen, 2022, <https://www.agrarheute.com/pflanze/getreide/duengerkrise-knappe-guelle-wert-so-muessen-rechnen-588599> [Zugriff am: 04.07.2022].
- [37] *europaen commission*: Reference Document on Best Available Techniques for Energy Efficiency, 2009, <https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/energy-efficiency>.
- [38] *Sutton, M.A.; SIMPSON, D.; LEVY, P.E. et al.*: How a century of ammonia synthesis changed the world. *In*: Global Change Biology 14 (2008), Heft 9, S. 2057-2063. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2008.01636.x>.
- [39] *Kandemir, T.; Schuster, M.E.; Senyshyn, A. et al.*: The Haber-Bosch process revisited: on the real structure and stability of "ammonia iron" under working conditions. *In*: Angewandte Chemie (International ed. in English), Vol. 52 (2013), Iss. 48, pp. 12723-12726. <https://doi.org/10.1002/anie.201305812>.
- [40] *Vojvodic, A.; Medford, A.J.; Studt, F. et al.*: Exploring the limits: A low-pressure, low-temperature Haber–Bosch process. *In*: Chemical Physics Letters 598 (2014), S. 108-112. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.03.003>.
- [41] *Kugler, K.; Mitsos, A.; Wang, G. et al.*: Ammoniaksynthese 2.0- Elektrochemie vs. Haber- Bosch. *In*: , S. 52-55.
- [42] *Umweltbundesamt*: Anteil der Messstellen mit Überschreitung des Grenzwertes für Nitrat im Grundwasser, 2022, <https://www.umweltbundesamt.de/bild/anteil-der-messstellen-ueberschreitung-des>.
- [43] *Heinrich-Böll Stiftung*: Fleischatlas 2016 (engl.: Meat Atlas 2016) Ausgabe 2016.
- [44] *Morlanés, N.; Katikaneni, S.P.; Paglieri, S.N. et al.*: A technological roadmap to the ammonia energy economy: Current state and missing technologies. *In*: Chemical Engineering Journal 408 (2021), S. 127310. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127310>.
- [45] *Nitsche, M.*: Kolonnen-Fibel – Für die Praxis im chemischen Anlagenbau. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014.

- [46] *Bundesministerium für Wirtschaft und Energie*: 7. Energieforschungsprogramm – der Bundesregierung Ausgabe 2018.

11.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Schematischer Projektaufbau	7
Abbildung 2-1: Funktionelles und technisches Desorptionsschema (nach Wetter et al., 2009)	11
Abbildung 2-2: Dissoziationsgleichgewicht zwischen Ammonium und Ammoniak in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur [15]	12
Abbildung 2-3: Kohlensäuredissoziation in Abhängigkeit vom pH-Wert [15]	13
Abbildung 3-1: Untersuchtes Anlagenschema zur Gärproduktaufbereitung	15
Abbildung 3-2: Feinseparator "VakuSep" der Fa. BETEBE (Links: Wiegeeinheit; Mitte: Separator; Rechts: Mazerator-Pumpen-Kombination)	17
Abbildung 3-3: Strippungsanlage der FH Münster	18
Abbildung 3-4: Funktionsprinzip Luftstrippung mit dem Zielprodukt Ammoniumsulfat [21]	19
Abbildung 3-5: Kalkmilchdosierung (1), Kalkmilch (2) und IBC-Rührer (3)	20
Abbildung 3-6: Vapodest 10s [22]	21
Abbildung 3-7: Anlagenschema der Rektifikationskolonne [23]	22
Abbildung 3-8: Versuchsaufbau zu Bestimmung der Viskosität [24]	24
Abbildung 4-1: Titrationskurven der Laborversuche zur pH-Wert-Anhebung von Gärprodukten durch die Zugabe von Kalkmilch	28
Abbildung 4-2: Mittlerer Abscheidegrad in die feste und flüssige Phase für das Gärprodukt I	31
Abbildung 4-3: Abscheidegrad in der flüssigen Phase aus den vier Versuchsreihen	32
Abbildung 4-4: Abscheidegrad in der festen Phase aus den vier Versuchsreihen	32
Abbildung 4-5: Dissoziationsgleichgewicht von NH_3/NH_4 nach Wetter [15] und untersuchte Betriebspunkte in den Versuchsreihen 1-3	35
Abbildung 4-6: Ammoniumreduktion in Abhängigkeit zur Temperatur und zur zugegebenen Menge an Kalkmilch	36
Abbildung 4-7: Mehrfache Dampfstrippung von Gärprodukt I im Labor-Maßstab	39
Abbildung 4-9: Versuchsergebnisse zur Ammoniakwasserproduktion mittels Luftstrippung	43
Abbildung 4-10: a) Durchfluss, b) Temperatur im Eingang/Ausgang des Wärmetauschers sowie Eingang/Ausgang Strippkolonne, c) pH-Wert am Eingang/Ausgang der Strippkolonne, Kalkmilchverbrauch und e) bezogene Leistung für die Substrataufheizung und den Anlagenbetrieb	44
Abbildung 4-11: Ergebnisse der Aufkonzentration durch Rektifikation	46

Abbildung 4-11: pH-Werte im Input, Sumpf und Rektifikat der Rektifikationsversuche V1-V4	47
Abbildung 4-12: CSB im Input, Sumpf und Rektifikat der Rektifikationsversuche V1-V4	48
Abbildung 5-1: Kosten zur Gärproduktaufbereitung pro Kubikmeter Gärprodukt	54
Abbildung 5-2: Tierdichte von Rindern und Schweinen 2016 pro 100 Hektar Landfläche [43]	58
Abbildung 7-1: Mögliches Anlagenschema zur Herstellung von Ammoniakwasser aus Gärprodukten unter Einsatz von Kalkmilch nach [45]	61
Abbildung 8-1: Einordnung des Technologiereifegrades nach BMWK [46] vor Projektbeginn und nach Projekabschluss für die Entstickung von Gärprodukten mit dem Zielprodukt Ammoniakwasser und Ammoniumsulfatlösung (ASL) unter Einsatz von Kalk	62

11.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Parameter verschiedener Separationstechniken für den Einsatz mit Wirtschaftsdüngern [11]	10
Tabelle 3-1:	Bestandteile der Strippungsanlage	18
Tabelle 4-1:	Nährstoffgehalte Gärprodukt I/II/III	26
Tabelle 4-2:	pH-Wert und Konzentration der Kalkmilchproben	27
Tabelle 4-3:	Einstellungen und aufgenommene Parameter der Versuchsreihen	29
Tabelle 4-4:	Ergebnisse Gärproduktseparation mit dem VakuSep – Mittelwert der Versuchsreihen	30
Tabelle 4-5:	Messprogramm der Versuchsreihen I bis III mit den zugehörigen Einstellungen und Zielparametern	34
Tabelle 4-6:	Zusammenfassung des Kalkmilchbedarfs bei einem pH-Wert von 10,5	37
Tabelle 4-7:	Laborversuchsergebnisse zur Wiederfindungsrate in unterschiedlichen Proben	38
Tabelle 5-1:	Laboruntersuchungen des Gärprodukt vor und nach der Strippung bei 40 °C und eingestelltem pH- Wert von 10,5	50
Tabelle 5-2:	Marktpotenzial Ammoniakwasser	52
Tabelle 5-3:	Potenzial des Absatzes der Kalkmilch unter verschiedenen Annahmen	52
Tabelle 8-1:	Tabellarische Darstellung der durch die Förderung erzielten Ergebnisse	63
Tabelle 11-1:	Ergebnistransfer während der Projektlaufzeit	72
Tabelle 11-2:	Geplanter Ergebnistransfer nach Projektabschluss	73

11.4 Abkürzungsverzeichnis

ASL	Ammoniumsulfatlösung
Ca(OH) ₂	Calciumhydroxid
CaO	Calciumoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CO ₃ ²⁻	Carbonat
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
EU	Europäische Union
EuGH	Europäischer Gerichtshof
H ₂ CO ₃	Kohlensäure
HCO ₃ ⁻	Hydrogencarbonat
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
IBC	Intermediate Bulk Container
IGF	Industrielle Gemeinschaftsforschung
N	Stickstoff
NawaRo	Nachwachsende Rohstoffe
NH ₃	Ammoniak
NH ₄ ⁺	Ammonium
S	Schwefel
SCR	Selective catalytic reduction
SNCR	Selective non-catalytic reduction
THG	Treibhausgase
TRL	Technology Readiness Level
TS	Trockensubstanz
α ₁₂	Relative Flüchtigkeit