



HOCHSCHULE OSNABRÜCK  
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

A3 Water Solution GmbH  
Boschstraße 2  
48369 Saerbeck

**Entwicklung eines energieeffizienten Verfahrens zur  
vollständigen Aufbereitung von Gärresten aus Biogasanlagen  
durch die Kombination von Fest/ Flüssig-Separation und  
Membranverfahren**

Abschlussbericht  
gefördert unter dem Az: 31276 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Von  
Dipl.-Biologe Ulrich Brüß  
Prof. Dr.-Ing. Sandra Rosenberger  
Tobias Gienau, M. Sc.

März 2018

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>31276-01-03</b>	Referat	<b>23</b>	Fördersumme	<b>572.000 €</b>
<b>Antragstitel</b>					
<b>Stichworte</b> Verfahren, Biogas, Membran, Energieeffizienz					
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
<b>48 Monate</b>	<b>01.01.2014</b>	<b>31.12.2017</b>	<b>01/02/03</b>		
Abschlussbericht		<b>30.03.2018</b>			
<b>Bewilligungsempfänger</b>		A3 Water Solutions GmbH Boschstraße 2 48369 Saerbeck		Tel	02574-88758211
				Fax	02574-88758201
				Projektleitung Ulrich Brüß	
				Bearbeiter Herr Brüß, Frau Rosenberger, Herr Gienau	
<b>Kooperationspartner</b>		Hochschule Osnabrück Fakultät Ingenieurwissenschaften und Informatik Albrechtstraße 30 49076 Osnabrück			
 <b><i>Zielsetzung und Anlass des Vorhabens</i></b>  					
<p>Zielsetzung ist die Entwicklung eines energieeffizienten Verfahrens zur Aufbereitung von Gärresten durch die Kombination von Fest / Flüssigseparation und Membranverfahren. Die Aufbereitung von Gärresten mit dieser Verfahrenskombination ist vielversprechend, da sie die im Gärrest enthaltenen Nährstoffe in transport-, lager- und verkaufsfähige Produkte überführt. Der aufkonzentrierte Feststoff und Flüssigdünger kann Mineraldünger ersetzen. Dadurch lassen sich LKW Transporte minimieren und Düngemittelressourcen schonen. Das abgetrennte Wasser weist Direkteinleitungsqualität auf. Aufgrund der hohen Investitions- und Betriebskosten ist die Verbreitung dieser Technologie jedoch noch gering. Besonders die hohen Strombetriebskosten der eingesetzten Ultrafiltration sind hier zu nennen. Durch die Änderung der rheologischen Eigenschaften des Gärrestzentrats soll die Effektivität der Ultrafiltration deutlich gesteigert werden. Des Weiteren sollen energieeffizientere Alternativverfahren zur Filtration entwickelt werden.</p>					
 <b><i>Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden</i></b>  					
<p>Folgende Arbeitsschritte und Methoden wurden in der genannten Reihenfolge eingesetzt:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Literaturrecherche und Durchführung eines Statusseminars zum Thema Gärrestzusammensetzung und Behandlung</li> <li>• Grundlegende Untersuchung und Charakterisierung von Gärresten und Dekanterabläufen mittels Viskositätsbestimmung und chemischer Analyse an bestehenden technischen Anlagen</li> <li>• Screening, Identifikation und Laborerprobung von Hilfsstoffen und Behandlungsverfahren zur Viskositätsverringerung für Gärreste und Dekanterabläufe</li> <li>• Untersuchung der optimierten Prozesskette im Labor- und Technikumsmaßstab</li> <li>• Anwendung der optimierten Prozesskette im Pilotmaßstab an zwei Biogasanlagen</li> <li>• Betrachtung der Wirtschaftlichkeit der ermittelten Stoffe und Verfahren</li> <li>• Berichterstattung</li> </ul> <p>Die Arbeiten wurden durch den Antragsteller und die Hochschule Osnabrück erbracht.</p>					
<small>Deutsche Bundesstiftung Umwelt □ An der Bornau 2 □ 49090 Osnabrück □ Tel 0541/9633-0 □ Fax 0541/9633-190 □ <a href="http://www.dbu.de">http://www.dbu.de</a></small>					

## ***Ergebnisse und Diskussion***

In der ersten Projektphase wurden die Eigenschaften von 42 Gärrestproben aus 19 unterschiedlichen Biogasanlagen im Labormaßstab untersucht und miteinander verglichen. Dabei zeigte sich, dass die Fluideigenschaften und Membranfiltrationsleistungen unterschiedlicher Gärreste sehr stark variieren. Die Unterschiede konnten nicht auf das Fütterungsregime der Biogasanlagen zurückgeführt werden. Es zeigte sich, dass der Membranflux deutlich von der Viskosität des Gärrest-Zentrats und von der Konzentration organischer Makromoleküle abhängig ist. Darauf aufbauend wurden verschiedene verfahrenstechnische Ansätze zur Effizienzsteigerung der Ultrafiltrationsstufe, dem energieintensivsten Prozessschritt der membrangestützten Gärrestaufbereitung, untersucht. Thematisch gliedern sie sich nach biologischen, chemischen, mechanischen und thermischen Verfahren zur Veränderung der Fluideigenschaften. Bei den biologischen Verfahren wurden enzymatische und aerobe Verfahren getestet. Die Zugabe von Enzymen zeigte mitunter erhebliche Verbesserungen in Membranfluss und Fließverhalten, ist jedoch kostenintensiv und muss stets an die spezifische Substratzufuhr der Biogasanlage angepasst werden. Das aerob biologische Verfahren ergab eine Abnahme organischer Makromoleküle, eine ausreichende Steigerung der Flussleistung konnte jedoch nicht festgestellt werden. Bei den chemischen Verfahren hat sich besonders die oxidative Behandlung des Gärrestzentrats als zielführend erwiesen. Die erzielten Fluxsteigerungen lagen je nach verwendetem Gärrest im Bereich von Faktor zwei bis fünf. Ursächlich hierfür ist eine erheblich reduzierte Fluidviskosität, die bereits bei geringen Zugabemengen von Oxidationsmitteln erzielt werden konnte. Enzymatische und hochthermische Verfahren (HTC) zeigten ebenfalls eine deutliche Effizienzsteigerung der Ultrafiltration, stellen sich im Gesamtverfahren allerdings noch nicht wirtschaftlich dar. Die mechanisch verbesserte Separation durch Flockungsmittel und pH-Einstellung bestätigte die industriell bereits gemachten Erfahrungen, führen aber zu hohen Chemikalienverbräuchen und Betriebskosten. Die pH-Einstellung durch Ansäuerung zeigte sehr gute Verbesserungen der Fluxleistung, die auf die Ladungsverschiebung der Proteine unterhalb ihres isoelektrischen Punktes zurückgeführt werden konnten.

In der zweiten Projektphase wurden Ozonung und pH-Verschiebung in einer Ultrafiltrationsanlage im Technikumsmaßstab systematisch untersucht. Die Versuche im Technikumsmaßstab bestätigten die guten Ergebnisse des Labormaßstabs und konnten darüber hinaus deutliche Synergieeffekte durch gleichzeitige Temperaturerhöhung zeigen. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde eine Pilotanlage bestehend aus einer volltechnischen Dekanter-Zentrifuge, einer halb-technischen Ultrafiltrationsanlage, einer volltechnischen Ozonanlage und einer halb-technischen Umkehrosmoseanlage konzipiert, installiert und an einer landwirtschaftlichen Biogasanlage in Betrieb gesetzt. Im Betrieb der Pilotanlage ließen sich die zuvor ermittelten Steigerungsraten des Ultrafiltrationsflusses durch Temperaturerhöhung, Ozonung und Ansäuerung ebenfalls bestätigen. Die Zugabe von Schwefelsäure führte allerdings zu vermehrtem Scaling auf der nachfolgenden Umkehrosmostufe, so dass das Verfahren der Ansäuerung für die technische Nutzung verworfen wurde. In der dritten Projektphase wurden die Pilotversuche aus dem ersten Standort an einem zweiten Standort wiederholt und verifiziert. Die Versuche in den drei verschiedenen Maßstäben zeigten eine sehr gute Maßstabsübertragung und erlauben zukünftig eine zuverlässige Auslegung der membrangestützten Aufbereitungskette auf Basis von Laborversuchen.

Parallel wurden in der zweiten Projektphase alternative Membrankonzepte entwickelt und erprobt. Zunächst wurde das Verfahren der getauchten Membranfiltration getestet, das aber aufgrund des schnellen Zusetzens der Membranporen in der Filtration von Gärrestzentraten nicht anwendbar ist. Eine fluiddynamische Optimierung der Oberflächenstruktur der Membranplatten führte zu einer deutlichen Verbesserung. Trotz deutlicher Steigerung der erzielbaren Membranflüsse, stellt das entwickelte Verfahren im Vergleich zur Crossflow-Filtration in trocken aufgestellten Rohrmodulen dennoch keine Alternative dar.

Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl eine Temperaturerhöhung mit gleichzeitiger fluiddynamischer Optimierung als auch eine Ozonbehandlung des Gärrestzentrats vor der Ultrafiltration das Projektziel erreichen. In beiden Fällen kann der Energieverbrauch der Ultrafiltration um mehr als 50 % gesenkt werden. Eine Wirtschaftlichkeitsanalyse ergab, dass die Ausnutzung der Temperaturerhöhung bei gleichzeitiger Anpassung der Überströmgeschwindigkeiten und transmembranen Druckdifferenzen das Kostenoptimum ergibt. Die Betriebskosten konnten inkl. Abschreibung und aller Betriebsmittel von ursprünglich mind. 8 €/m<sup>3</sup> Gärrest auf 5-6 €/m<sup>3</sup> Gärrest gesenkt werden. Damit wurde im Rahmen des Forschungsprojekts eine Verfahrensverbesserung erzielt, die es erlaubt, die Prozesskette zukünftig deutlich wirtschaftlicher zu betreiben.

## ***Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation***

Die Projektergebnisse sind in Fachjournalen veröffentlicht und der Fachöffentlichkeit auf internationalen Tagungen präsentiert worden. Weiterhin wurde der synergetische Effekt der oxydativen Behandlung mit einer Temperaturerhöhung zum Patent angemeldet.

### Peer-reviewed Journale

- Gienau, T., Brüß, U., Kraume, M., Rosenberger, S. (2018) Nutrient recovery from biogas digestate by optimised membrane treatment, *Waste and Biomass Valorization*, doi.org/10.1007/s12649-018-0231-z.
- Gienau, T., Brüß, U., Kraume, M., Rosenberger, S. (2018) Nutrient recovery from anaerobic sludge by membrane filtration: pilot tests at a 2.5 MWel biogas plant. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, accepted for publication.
- Gienau, T., Kraume, M., Rosenberger, S. (2018) Rheological characterization of anaerobic sludge from agricultural and bio-waste biogas plants. *Chemie Ingenieur Technik*, 90/7, 1-11. doi:10.1002/cite.201700102.
- Gienau, T., Kraume, M., Rosenberger, S. (2018) PH dependent Polysaccharide and protein interactions of anaerobic sludge and their influence on membrane performance, *Journal of membrane science*, submitted for publication (2/2018)

### Journale ohne Begutachtung

- Gienau, T., Rosenberger, S. (2018) Wasseraufbereitung und Nährstoffgewinnung aus Gärprodukten, *Biogas Journal* 02-2018, 66 – 71

### Präsentationen auf Konferenzen und Messen

- Gienau, T., Brüß, U., Kraume, M., Rosenberger, S. (2017) Nutrient recovery from biogas digestate by optimised membrane treatment, Conference paper: ATHENS 2017: 5th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, 21.06.-24.06.2017, Athen (Griechenland)
- Gienau, T., Brüß, U., Kraume, M., Rosenberger, S. (2016) Nutrient recovery from biogas digestate by optimised membrane treatment -- screening and process development. The 13th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies, 13. – 16.6.2016, Jerez de la Frontera (Spanien).
- Gienau, T., Brüß, U., Rosenberger, S. (2016) Gärreste aus Biogasanlagen effizient aufbereiten, *Woche der Umwelt*, 7. – 8.6.2016, Berlin.
- Gienau, T., Brüß, U., Rosenberger, S. (2016) Gärreste aus Biogasanlagen effizient aufbereiten. *IFAT*, 30.5. – 3.6.2016, München.
- Gienau, T., Rosenberger, S. (2015) Energy-efficient treatment of digestates with an optimised membrane process. *Proceedings 23rd European Biomass Conference and Exhibiton*, 1-4 June 2015, Vienna, Austria.
- Rosenberger, S., Gienau, T., Brüß, U. (2014) Nutrient recovery from biogas digestate. *Proceedings MBR for the Next Generation V*, 25. – 26.6.2014, Berlin, ISBN 978-3-9816732-0-3
- Brüß, U., Rosenberger, S., Gienau, T., (2014) DECHEMA: Veranstaltung zum Thema Zero Liquid Discharge (ZLD), Verfahren zur Aufbereitung von Gärresten, 09.12.2014, Frankfurt
- Gienau, T., Brüß, U., Rosenberger, S. (2014) Gärreste aus Biogasanlagen effizient aufbereiten. *IFAT*, 5. – 9.5.2014, München.

---

### ***Fazit***

Aus Sicht der Fördermittelnehmer ist das Projekt äußerst erfolgreich verlaufen. Die Projektergebnisse führen zu einer mehr als 50%igen Reduktion des Energieverbrauchs der Ultrafiltrationsstufe. Ein Teil der Projektergebnisse wurde zum Patent angemeldet. Die im Laufe des Projektes erstellte Gärrest-Datenbank ermöglicht es zusammen mit den Erkenntnissen zum Scale-Up, beliebige Gärreste einer überschaubaren Laboranalyse zu unterziehen und darauf basierend eine energieeffiziente volltechnische Anlage auszulegen. Dieses Verfahren ist bereits angewendet worden. Derzeit befindet sich eine 80.000 t/a Gärrest-Aufbereitungsanlage in Frankreich in der Realisierung. Für den deutschen Markt stellt das Verfahren mit Aufbereitungskosten von nunmehr 5 – 6 Euro pro Kubikmeter behandeltem Gärrest eine wirtschaftliche Alternative dar. Die Kosten beinhalten die laufenden Betriebskosten für Strom, Chemikalien und Polymere, Rückstellung für Wartung, Instandhaltung und Membranersatz sowie die Abschreibung auf die Investition der Anlage. Das Verfahren kann damit zukünftig einen deutlichen Beitrag zur Wasseraufbereitung und damit zum Schutz des Grundwassers liefern und gleichzeitig transportwürdige Düngeprodukte erzeugen.

## Zusammenfassung

Der vorliegende Abschlussbericht stellt die Forschungsergebnisse des Projektes im Zeitraum vom 01.01.2014 bis 31.12.2017 dar. Das Kernziel des Projektes ist die Entwicklung eines wirtschaftlichen Verfahrens zur Separierung von Düngemittelfractionen aus Gärresten und somit eine Reduzierung der regionalen Überdüngungsproblematik in Veredlungsregionen mit gleichzeitig hohem Biogasanlagenbestand. Verstärkt wird die Nährstoffproblematik durch die Novelle der Düngeverordnung vom 02.06.2017, die eine konsequentere Umsetzung der EU-Nitratrichtlinie zum Gewässer- und Bodenschutz vorsieht.

Basis des Forschungsansatzes ist die Vollaufbereitung von Gärresten mit Membranverfahren. Dieses Verfahren bietet schon heute verfahrenstechnische Lösungen zur Nährstoffseparation von Gärresten, allerdings mit hohem Energieverbrauch der Filtrationsstufen. Die energieintensivste Stufe (Ultrafiltration) macht 60 – 70 % des Energieverbrauches aus. Ziel des Forschungsprojektes ist eine Einsparung von Prozessenergie im Bereich der Ultrafiltration von mindestens 50 %.

Dieses Einsparpotential kann über eine gezielte Verbesserung des Strömungsverhaltens und des Membranflusses in der Ultrafiltrationsstufe erzielt werden, wobei eine Steigerung des Membranflusses um mindestens den Faktor zwei angestrebt wird.

Im Arbeitspaket 1 wurden Gärreste und deren separierte Phasen untersucht, um den Einfluss der physikalisch/chemischen Parameter auf die Membranleistung quantifizieren zu können. In Arbeitspaket 2+6 wurden Optimierungsmethoden untersucht, die eine verbesserte Flussleistung der Ultrafiltrationsstufe ermöglichen. Die Versuche erfolgten im Labor- und Technikumsmaßstab und wurden im Arbeitspaket 3 auf Pilotanlagen an 2 Außenstandorten in Nordwestdeutschland übertragen. Weiterhin wurden als Alternative zur keramischen Querstromfiltration (Stand der Technik) getauchte Membranmodule getestet (Arbeitspaket 4). Eine abschließende wirtschaftliche Bewertung zeigt das Arbeitspaket 5.

Die Untersuchung der Gärreste erfolgte mit 42 verschiedenen Proben aus 19 Biogasanlagen. Dabei zeigte sich, dass der Membranfluss deutlich von der Viskosität des Gärrest-zentrats und von der Konzentration organischer Makromoleküle abhängig ist. Zielführende Optimierungsmaßnahmen sind eine optimierte Fest-/Flüssig-Trennung durch geeignete polymere Flockungsmittel, die Behandlung mit Ozon in kleinen spezifischen Dosierungen und die Reduktion der Strömungsgeschwindigkeit in der Querstromfiltration bei gleichzeitiger Temperierung auf 65 – 75 °C. Durch diese Optimierungen (auch Kombinationen) war es möglich,

an beiden Standorten eine Reduktion der Energie der Ultrafiltrationsstufe von 48 bis 53 % zu realisieren. Das Projektziel ist somit erreicht worden. Die Optimierung mit hoher Temperatur liefert dabei nicht nur einen technischen Mehrwert, sondern zeigt auch in ökonomischer Hinsicht einen Vorteil durch eine finanzielle Förderung der Kraft-Wärme-Kupplung (KWK-Bonus).

Durch die ganzheitliche Optimierung der Ultrafiltrationseinheit mit hohen Einsparpotentialen liegt jetzt ein ökonomisches und ökologisches Vollaufbereitungsverfahren für Gärreste mit Membrantechnik vor. Die Aufbereitung vor Ort überführt Nährstoffe in transportwürdige Fraktionen und Prozesswasser. Weiterhin sind die Optimierungsmaßnahmen an bestehenden Standorten nachrüstbar und derzeit Teil eines Großprojektes in Frankreich. Die Optimierungsansätze sollten in Langzeitversuchen vor Ort betreut und auf Stabilität untersucht werden. Teilweise wurden diese Beweise im Rahmen des Projektes erbracht. Weitergehendes Verbesserungspotential liegt in der strömungsmechanischen, apparativen Auslegung der Querstromfiltration selbst. Hier können reduzierte Druckverluste durch eine verlustfreiere Durchströmung der Geometrie weitere Vorteile im Energiebedarf zeigen.

Die Ergebnisse des Forschungsprojektes sind in die Dissertation von Tobias Gienau eingeflossen, die von Prof. Matthias Kraume (TU Berlin) und Prof. Sandra Rosenberger (HS Osnabrück) betreut wurde.

# **Inhaltsverzeichnis**

Abbildungsverzeichnis .....	VII
Tabellenverzeichnis .....	IX
Formelverzeichnis .....	X
Abkürzungsverzeichnis .....	XI
1 Einleitung und Zielstellung .....	1
2 Material und Methoden .....	6
2.1 Versuchsanlagen .....	6
2.1.1 Zentrifugation .....	6
2.1.2 Ultrafiltration .....	8
2.1.3 Umkehrosiose .....	10
2.2 Analytik .....	11
2.2.1 Trockenrückstand und organische Makromoleküle .....	11
2.2.2 Bestimmung der Nährstoffgehalte .....	11
2.2.3 FOS/TAC .....	12
2.2.4 pH-Wert, Leitfähigkeit und Dichte .....	12
2.2.5 Viskosität .....	12
2.3 Versuche zur Effizienzsteigerung der Ultrafiltration .....	13
2.3.1 Optimierung der Fest-/Flüssig-Trennung .....	14
2.3.2 Ozon .....	14
2.3.3 Senkung des pH-Wertes .....	17
2.3.4 Austausch der Rohrmodule durch getauchte Membranmodule .....	18
3 Ergebnisse und Diskussion .....	20
3.1 Arbeitspaket 1: Grundlegende Versuche von Gärresten und Dekanterklarlauf .....	20
3.2 Arbeitspaket 2+6: Optimierungsansätze .....	27
3.2.1 Optimierung der Fest-/Flüssig-Trennung .....	27
3.2.2 Effizienzsteigerung der Ultrafiltration durch Ozoninjektion .....	29
3.2.3 Effizienzsteigerung der Ultrafiltration durch Säurezugabe .....	36

3.3	Arbeitspaket 3: Halbtechnische Versuche an zwei Standorten .....	40
3.3.1	Aufteilung der Feststoffe auf die Stoffströme .....	41
3.3.2	Aufteilung der Nährstoffe auf die Stoffströme.....	42
3.3.3	Massen- und Nährstoffbilanzen.....	44
3.3.4	Einfluss auf Membranleistung und Energieverbrauch .....	48
3.4	Arbeitspaket 4: Entwicklung hydrodynamisch optimierter getauchter Plattenmodule .....	52
3.5	Arbeitspaket 5: Wirtschaftlichkeitsanalyse .....	55
4	Fazit und Ausblick.....	59
	Anhang .....	XIII
	Literaturverzeichnis.....	XX

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Spezifische Ausbringungskosten.....	2
Abbildung 1.2:	Prozessschema der Vollgärrestaufbereitung .....	3
Abbildung 2.1:	Links: Laborzentrifuge, Rechts: Siebzentrifuge.....	7
Abbildung 2.2:	Versuchsaufbau der Fest-/Flüssigseparation .....	7
Abbildung 2.3:	Versuchsaufbau der Ultrafiltrationen im Labormaßstab .....	8
Abbildung 2.4:	Ultrafiltrationsanlage im Pilotmaßstab.....	9
Abbildung 2.5:	Aufnahme der Umkehrosmoseeinheit (RO II/III) .....	10
Abbildung 2.6:	Versuchsaufbau Ozonierung Labor-Maßstab.....	15
Abbildung 2.7:	Aufbau Ozonierung Technikums-Maßstab .....	16
Abbildung 2.8:	Aufbau Ozonierung Pilot-Maßstab .....	17
Abbildung 2.9:	Membran-Spacer des Maxflow-UX-IPC .....	19
Abbildung 3.1:	Summenparameter EPS bestehend aus Proteinen und Polysacchariden für NawaRo- und Abfallfermentationen, Mittelwerte und Standardabweichung.....	22
Abbildung 3.2:	Übersicht der Nährstoffmittelwerte.....	23
Abbildung 3.3:	Flux über der EPS Konzentration.....	25
Abbildung 3.4:	Viskosität bei 1000 s <sup>-1</sup> über der EPS Konzentration .....	26
Abbildung 3.5:	Flux (Membranfluss) über der Viskosität bei 100 s <sup>-1</sup> .....	26
Abbildung 3.6:	Trockenrückstand vom Überstand (Zentrat) nach Separation.....	28
Abbildung 3.7:	Trockenrückstand vom Überstand (Zentrat) und Feststoff .....	29
Abbildung 3.8:	Entfärbung des Gärrestzentrats Abfall II .....	29
Abbildung 3.9:	Viskosität nach Ozonierung im Labormaßstab .....	30
Abbildung 3.10:	Flux-Faktor nach Ozonierung bei 20 °C bzw. 40 °C, 2 h; NawaRo I, Amicon 8200 Messzelle (Ultrafiltration im Labormaßstab) .....	31
Abbildung 3.11:	LC-OCD-Signal .....	32
Abbildung 3.12:	Permeabilität in Abhängigkeit von der Temperatur .....	33
Abbildung 3.13:	Flux auf 20 °C korreliert .....	34
Abbildung 3.14:	Permeabilität in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit .....	34
Abbildung 3.15:	Permeabilität in Abhängigkeit von der Ausbeute .....	35
Abbildung 3.16:	Ansäuern von Zentratproben (Labormaßstab, NawaRo IV) .....	36
Abbildung 3.17:	Viskosität nach pH-Behandlung ( Labormaßstab, NawaRo I).....	36

Abbildung 3.18: Flux-Faktoren nach Ansäuern von Gärresten auf pH 2 (Labormaßstab) ... 37	
Abbildung 3.19: Titrationskurve des Gärrestes NawaRo VIII.....	37
Abbildung 3.20: Permeabilität in Abhängigkeit von der Temperatur .....	38
Abbildung 3.21: Flux auf 20 °C korreliert .....	39
Abbildung 3.22: Permeabilität in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit .....	39
Abbildung 3.23: Permeabilität in Abhängigkeit von der Ausbeute .....	40
Abbildung 3.24: Nährstoffkonzentrationen im Prozesswasser ( $UO_{\text{Permeat}}$ ) .....	44
Abbildung 3.25: Sankey-Diagramm (Standort 1) für den Gesamtmassenstrom, .....	45
Abbildung 3.26: Sankey-Diagramm (Standort 2) für den Gesamtmassenstrom, .....	46
Abbildung 3.27: Aufteilung der Nährstoffe (Standort 1) .....	47
Abbildung 3.28: Aufteilung der Nährstoffe (Standort 2) .....	47
Abbildung 3.29: Beispielhafte Darstellung der Flussleistung (Flux) und Temperatur .....	48
Abbildung 3.30: Zusammenfassung der Flussleistung für alle Optimierungsmethoden ..	50
Abbildung 3.31: Zusammenfassung des relativen Energieverbrauches.....	51
Abbildung 3.32: Massenbilanz Model-Gärrest mit $50000 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ , TS= 7,0 % .....	53
Abbildung 3.33: Spezifische Kosten des Vollaufbereitungsverfahrens mit und ohne Wärmevergütung (KWK), Standort 1 (oben) und Standort 2 (unten)....	57
Abbildung A-0.1: Massenbilanz des Gärrestzentrates Abfall III C .....	XIV

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1:	Übersicht der im Projekt betreuten Abschlussarbeiten.....	5
Tabelle 2.1:	Vergleich der eingesetzten Zentrifugen.....	6
Tabelle 2.2:	Vergleich der geometrischen Filterdaten der Maßstäbe .....	8
Tabelle 2.3:	Übersicht der eingesetzten Küvettentests der Fa. Hach-Lange .....	12
Tabelle 2.5:	Übersicht der im Projekt untersuchten Optimierungsansätze.....	13
Tabelle 2.6:	Kenndaten zu den Membranmodulen Maxflow-U06-001 und Maxflow-UX-IPC.....	18
Tabelle 3.1:	Übersicht einiger Screeningparameter.....	21
Tabelle 3.2:	Übersicht der Nährstoffe für Gärreste und Zentratre;.....	22
Tabelle 3.3:	Übersicht der Membranflüsse.....	24
Tabelle 3.4:	Prozessparameterübersicht der Biogasanlagen des Standorts 1+2.....	41
Tabelle 3.5:	Trockenrückstände (TR) und organische Trockenrückstände (oTR).....	42
Tabelle 3.6:	Nährstoffkonzentrationen .....	43
Tabelle 3.7:	Übersicht der getesteten Versuchsreihen zur Optimierung .....	49
Tabelle 3.8:	Dimensionierung der Querstrom-Ultrafiltration.....	53
Tabelle 3.9:	Dimensionierung der Blankfiltration (Maxflow-U06-001).....	54
Tabelle 3.10:	Gegenüberstellung von Investitions-, Energie- sowie Gesamtkosten .....	55
Tabelle 3.11:	Annahmen für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	55
Tabelle 3.12:	Annahmen für die Betriebskosten der Ozonung.....	56
Tabelle A.1:	Fütterungsmengen der beprobten Anlagen.....	XIII

# Formelverzeichnis

## Lateinische Zeichen

Zeichen	Bedeutung	Einheit
A	Fläche	m <sup>2</sup>
B <sub>R</sub>	Raumbelastung	kg <sub>CSB</sub> · m <sup>-3</sup> · d <sup>-1</sup>
c	Konzentration	mg · L <sup>-1</sup> , mol · L <sup>-1</sup>
J <sub>P</sub>	Flux, Membranfluss	L · m <sup>-2</sup> · h <sup>-1</sup>
K	Konsistenzfaktor	Pa · s <sup>n</sup>
L	Länge	m
m	Masse	kg, t
n	Fließexponent	---
oTR	organischer Trockenrückstand	Gew.-% des TR
P	Leistung	MW <sub>el</sub> , MW <sub>th</sub>
p	Druck	bar, Pa
Re	Reynoldszahl	---
t	Zeit	h, s
T	Temperatur	°C
TR	Trockenrückstand	Gew.-%
TS	Trockensubstanz (=TR)	Gew.-%
V	Volumen	m <sup>3</sup> , L
$\dot{V}$	Volumenstrom	m <sup>3</sup> · h <sup>-1</sup> , L · s <sup>-1</sup>
w	Massenanteil	Gew.-%
$\bar{w}$	mittlere Strömungsgeschwindigkeit	m · s <sup>-1</sup>

## Griechische Zeichen

ζ	Strömungswiderstandbeiwert	---
η	Viskosität	mPa · s
ρ	Dichte	kg · m <sup>-3</sup>
τ	Verweilzeit	h, s

## Abkürzungsverzeichnis

---

Abkürzung	Bedeutung
BA	Bachelorarbeit
BGA	Biogasanlage
BHKW	Blockheizkraftwerk
bzw.	beziehungsweise
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
DIN	Deutsches Institut für Normung
DüV	Düngemittelverordnung
EPS	extrazelluläre polymere Substanzen
HTC	hydrothermale Carbonisierung
Flux	Membranfluss
LC-OCD	liquid chromatography – organic carbon detection
LKW	Lastkraftwagen
MA	Masterarbeit
NawaRo	Nachwachsender Rohstoff
RZB	relative Zentrifugalbeschleunigung
ST	Studienarbeit
TU	technische Universität
UF	Ultrafiltration
UV	Ultraviolettstrahlung
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VE	vollentsalzt
z. B.	zum Beispiel

# 1 Einleitung und Zielstellung

Das Projekt „*Entwicklung eines energieeffizienten Verfahrens zur vollständigen Aufbereitung von Gärresten aus Biogasanlagen durch die Kombination von Fest-/Flüssig-Separation und Membranverfahren*“ ist ein gemeinsames, von der DBU gefördertes, Forschungsprojekt der Hochschule Osnabrück und der Firma A3 Water Solutions GmbH.

Gärreste entstehen bei der anaeroben Vergärung von organischem Material wie beispielsweise nachwachsenden Rohstoffen oder Gülle in Biogasanlagen. Derzeit werden Gärreste aufgrund ihrer reichhaltigen Nährstoffkonzentrationen (Stickstoff, Phosphor und Kalium) als Dünger auf umliegende Felder ausgebracht. Dabei kristallisiert sich eine Konkurrenzsituation zwischen Gärrest und Wirtschaftsdünger um die Ausbringungsflächen heraus. Besonders in den Landkreisen mit hoher Veredelungsdichte (z.B. in Niedersachsen, Nordrhein-westfalen aber auch Nord-Holland und Frankreich) ist eine direkte Ausbringung auf umliegende Felder wegen der Überdüngung mit Nährstoffen kaum möglich. Folglich werden Gärreste über hohe Transportentfernungen (100 – 200 km) in Regionen mit Nährstoffbedarf transportiert. Anzahl und Gesamtleistung von Biogasanlagen sind in den letzten Jahren signifikant gestiegen. Die gesamte installierte Leistung hat sich innerhalb von 10 Jahren von 1100 MW<sub>el</sub> (2006) auf 4166 MW<sub>el</sub> (2016) fast vervierfacht [GBA16]. Folglich stehen größere Mengen an Gärresten zur landwirtschaftlichen Ausbringung zur Verfügung. Bei einer landwirtschaftlichen Biogasanlage mit einer elektrischen Leistung von 0,5 MW<sub>el</sub> fallen jährlich etwa 10000 t/a – 17500 t/a Gärrest an [FG10, Brü09]. Bei einer Anlage dieser Leistungsklasse entstehen somit etwa 100 t/a Stickstoff [FG10], die auf die umliegenden Felder ausgebracht werden müssen. Deutschlandweit bedeutete das im Jahr eine Gärrestmenge von 65,5 Millionen Tonnen mit 390000 t Stickstoff, 74000 t Phosphor und 331000 t Kalium [MM12].

Die Ausbringungskosten für die stoffliche Verwertung von Gärresten variieren, sowohl regional, als auch saisonal und können mitunter nur schwer abgeschätzt werden.

Nach Bärnthaler et al. 2008 [BBD08] ist in *Abbildung 1.1* ein Zusammenhang zwischen Transportdistanz und spezifischen Ausbringungskosten für verschiedene Transportoptionen gezeigt. Die Ausbringungskosten beziehen sich dabei häufig auf eine kontinuierliche Abnahme von Gärresten, die über das Jahr verteilt keine Änderungen aufzeigt.

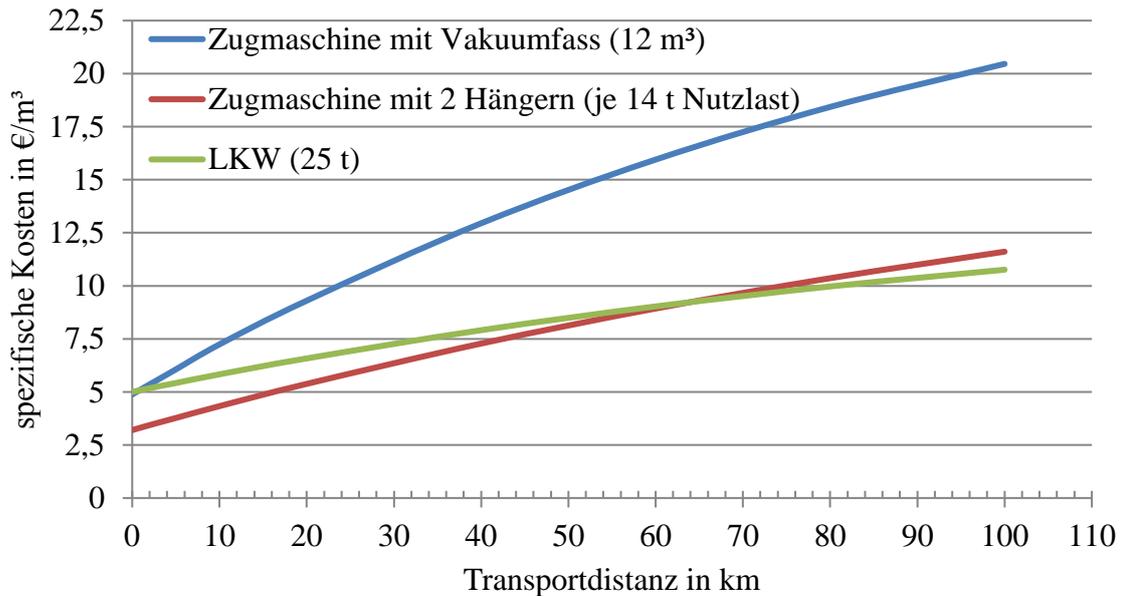


Abbildung 1.1: Spezifische Ausbringungskosten in Abhängigkeit der Transportdistanz für verschiedene Transportoptionen [BBD08]

Die dargestellten Kosten für die Ausbringung von Gärresten stellen aus heutiger Sicht lediglich eine untere Abschätzung dar. Während von Frühjahr bis Herbst aufgrund hoher Photosyntheseleistung ein hoher Nährstoffbedarf auf landwirtschaftlichen Feldern besteht, ist die Düngung mit flüssigen Gärresten/Güllen zwischen 1. Oktober bis 31. Januar nach der aktuellen Düngeverordnung untersagt [DüV17]. In dieser Zeit liegen die Abgabe der Gärrest über die Güllebörse in Bereichen zwischen 10 – 17 €/m<sup>3</sup><sub>Gärrest</sub> [Brü14]. Weiterhin sind bei der Nährstoffbilanz seit der Novelle [DüV17] Gärreste für die Berechnung der Stickstoff- und Phosphorfracht mit einzubeziehen. Dies führt bereits jetzt bei vielen Landkreisen in Niedersachsen [LN15] und Nordrhein-Westfalen [LNW14] zu einer Überschreitung der Obergrenze für Stickstoff von 170 kg<sub>N</sub>·h<sup>-1</sup>·a<sup>-1</sup>. Aus diesem Grund besteht von Seiten der Landwirte ein großes Interesse, die Landkreise sowohl ökonomisch als auch ökologisch sinnvoll von Nährstoffen zu entfrachten. Als Alternative zu dem enormen Transportaufkommen durch LKW-Transporte stehen verschiedene Aufbereitungsverfahren zur Verfügung. Die Vollgärrestaufbereitung durch Membranverfahren ist ein geeignetes Verfahren um den hohen Wasseranteil im Gärrest von etwa 90 – 95 Gew.-% zu reduzieren und die Nährstoffe in eine transportwürdige Fraktion zu überführen.

Bei der Vollgärrestaufbereitung durch Membranverfahren (siehe *Abbildung 1.2*) fallen die folgenden drei Fraktionen als Produkte an:

- Organischer N/P-Feststoffdünger
- Anorganischer N/K-Flüssigdünger
- Prozess-/ Brauchwasser

Der organische N/P-Feststoffdünger kann getrennt oder kombiniert aus den Feststoffen des Separators und der Dekanterzentrifuge gewonnen werden. Er ist reich an organischen, humusbildenden Stickstoffverbindungen und enthält hohe Konzentrationen an Phosphor. Der anorganische N/K-Flüssigdünger wird vorwiegend als Konzentrat der Umkehrosmose gewonnen und kann, je nach Bedarf, mit dem Retentat der Ultrafiltration gekoppelt werden. Die Fraktion enthält hohe Konzentrationen an direkt verfügbarem Ammoniumstickstoff und Kalium. Das aufgereinigte Wasser kann als Prozess- bzw. Brauchwasser für die Wasserversorgung vor Ort wiederverwendet werden. Das Wasser kann Einleiterqualität je nach Komplexität der Anlage erreichen. Hierfür sind derzeit keine einheitlichen gesetzlichen Regelungen definiert, sodass am Vorfluter vor Ort eine individuelle Fallentscheidung getroffen wird.

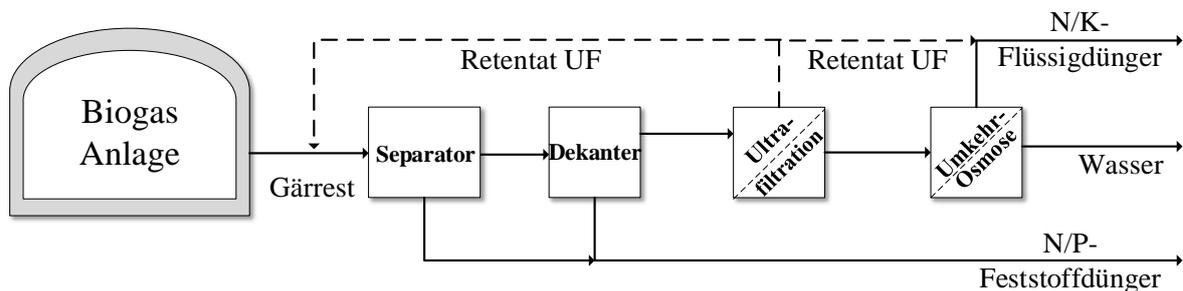


Abbildung 1.2: Prozessschema der Vollgärrestaufbereitung

Die Vollaufbereitung durch Membranverfahren ist Stand der Technik und an verschiedenen Standorten (europaweit) bereits seit 5 – 10 Jahren in Betrieb [Brü14].

Zentrales Problem der Vollgärrestaufbereitung ist der hohe Energieaufwand der Membranfiltration. Dabei stellt die Ultrafiltrationsstufe den Schritt mit dem größten Energiebedarf dar. In eine Schweizer Studie lag der spezifischer Energieverbrauch der Ultrafiltration am Gesamtverfahren zwischen 64 – 72 % [EBE13]. Die Messdaten wurden über einen Zeitraum von einem Jahr erfasst. Eine Reduzierung des Energiebedarfes der Ultrafiltration um ca. – 50 % könnte die Vollgärrestaufbereitung gegenüber der Ausbringung auf Felder per LKW wirtschaftlich machen [Wirtschaftlichkeitsbetrachtung Brüß] und einen Beitrag zur Schonung fossiler Brennstoffe leisten.

### **Zielsetzung**

Im Rahmen des Forschungsprojektes wird eine Reduktion des Energiebedarfes der Ultrafiltration von etwa –50 % angestrebt, um eine ökonomische und ökologische Alternative zu anderen Aufbereitungsverfahren und der Verbringung mit dem LKW zu generieren. Für eine ganzheitliche Betrachtung und Bewertung des Verfahrens wurde das Projekt in 6 Arbeitspakete unterteilt:

- Arbeitspaket 1: Grundlegende Versuche von Gärresten und Dekanterklarlauf
- Arbeitspaket 2+6: Auswahl und Test geeigneter Zusatz- und Hilfsstoffe oder Behandlungsverfahren + Vorversuche zur thermischen und chemischen Vorbehandlung
- Arbeitspaket 3: Halbtechnische Versuche an zwei Standorten
- Arbeitspaket 4: Entwicklung hydrodynamisch optimierter getauchter Plattenmodule
- Arbeitspaket 5: Energieeinsparpotentiale und Wirtschaftlichkeitsanalyse

Ziel dieses Projektes ist es, eine wirtschaftliche Verfahrenskombination zur Änderung der Fluideigenschaften vor den Membranstufen und damit zur Senkung des erforderlichen Energiebedarfes zu entwickeln und in Feldversuchen zu etablieren. Dafür ist es nötig, die relevanten Zusammenhänge zwischen den Fluideigenschaften, insbesondere der Viskosität, und den messbaren Einflussgrößen des Gärrestes und der Fermentation zu erschließen (Arbeitspaket 1). Weiterhin werden halbtechnische Versuche an zwei Biogasanlagen mit optimierten Verfahrensweisen durchgeführt (Arbeitspaket 2+6 und 3). Darüber hinaus kann der Einsatz von getauchten Membranmodulen (Arbeitspaket 4) im Vergleich zu den derzeit eingesetzten Rohrmodulen einen wesentlichen Beitrag zur Senkung des Energiebedarfes leisten. Die gezielte Anpassung der Modulgeometrie und Begasung ermöglicht eine weitere Optimierung der Prozessführung. Eine abschließende wirtschaftliche Betrachtung des optimierten Gesamtverfahrens wird im Arbeitspaket 5 durchgeführt.

Das Projekt wurde unterstützt durch studentische Hilfskräfte, die im Rahmen des Projektes einen Hochschulabschluss erlangt haben. Eine Liste der betreuten Abschlussarbeiten ist *Tabelle 1.1* zusammengestellt. In den Abschlussarbeiten wurden Teilaspekte des Gesamtvorhabens erarbeitet, die in diesen Abschlussbericht einfließen.

Tabelle 1.1: Übersicht der im Projekt betreuten Abschlussarbeiten, BA= Bachelorarbeit, ST= Studienarbeit, MA= Masterarbeit

Absolvent	Typ	Thema
Laura Hinderink	BA	<i>Optimierung der Filtrierbarkeit von separierten Gärresten durch thermische und chemische Vorbehandlung</i>
Torben Habighorst	BA	<i>Optimierung der Filtrierbarkeit von separierten Gärresten durch mechanische und biologische Vorbehandlung</i>
Stefan Schlüter	ST	<i>Optimierung der Filtrierbarkeit von separierten Gärresten durch oxidative Vorbehandlung</i>
Stefan Schlüter	MA	<i>Scale - up einer Ozonanlage zur Optimierung von separierten Gärresten</i>
Stefano Vernaleone	MA	<i>Influence of digestate pre-treatment by an activated sludge process on the energy balance of digestate treatment by centrifugation and ultrafiltration</i>
Stephan Jetscho	BA	<i>Optimierung der Filtrierbarkeit von separierten Gärresten in einer Ultrafiltrationsanlage im Technikumsmaßstab durch Vorbehandlungen</i>
Artjom Ehrmanntraut	BA	<i>Planung und Inbetriebnahme einer Gärrestvollaufbereitungsanlage im halbtechnischen Maßstab-Optimierung Membranverfahren</i>
Irene Schmidt	BA	<i>Optimierung der Filtrierbarkeit von separierten Gärresten durch Säurebehandlung und Verringerung des Puffervermögens</i>
Kristina Lübbe	BA	<i>Optimierung einer halbtechnischen Ultrafiltrationsanlage durch chemische und oxidative Vorbehandlung von separierten Gärresten</i>
Luis Hoppert	BA	<i>Massen- und Nährstoffbilanzierung einer Gärrestvollaufbereitungsanlage im Pilotmaßstab</i>
Sebastian Buba	BA	<i>Einfluss von pH-Wert Änderungen auf Rheologie und Filtrierbarkeit von Gärresten</i>

## 2 Material und Methoden

Im Rahmen des Projektes wurden 42 Gärreste untersucht und durch gezielte Vorbehandlung optimiert. Die Gärreste stammen aus 12 NawaRo-Biogasanlagen (insgesamt 31 Proben) und 7 Abfall-Biogasanlagen (11 Proben). Dazu wurden die Gärreste zunächst im Labormaßstab auf ihre Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften hin untersucht und bezüglich ihrer Filtrierbarkeit verglichen. Auf Basis der Laborergebnisse wurden Optimierungsansätze entwickelt, im Labor- und Technikumsmaßstab getestet und anschließend in Pilotanlagen an Biogasstandorten verifiziert.

### 2.1 Versuchsanlagen

Im Laufe des Projektes wurden Versuche in drei unterschiedlichen Maßstäben durchgeführt: Labor-, Technikums- und Pilotmaßstab. In den folgenden Abschnitten sind die jeweils verwendeten Versuchsanlagen beschrieben.

#### 2.1.1 Zentrifugation

Die Zentrifugation dient der Abtrennung von groben Feststoffpartikel und liefert als Produkt das Gärrestzentrat, welches in der Ultrafiltration weiterverarbeitet wird. Für die Zentrifugation der Gärreste kamen drei Zentrifugen in verschiedenen Maßstäben zum Einsatz.

Tabelle 2.1: Vergleich der eingesetzten Zentrifugen

Bezeichnung	Hersteller/ Typ	RZB in g	Füllmenge
Laborzentrifuge	Heraeus Sepatech/ Megafuge 1.0	3493	0,4 L
Siebzentrifuge	CEPA Zentrifugenbau GmbH/ LS	2200	2,0 L
Dekanter	GEA Westfalia Separator/ AD0509	3400	3-5 m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>

Mit der Laborzentrifuge wurden je 0,4 L Material bei 3493 g für 10 min zentrifugiert. Die halbkontinuierliche Siebzentrifuge mit einer Maschenweite von 120 µm wurde als Aufbereitungsschritt für die Ultrafiltrationsversuche im Technikumsmaßstab eingesetzt (s. *Abbildung 2.1*).

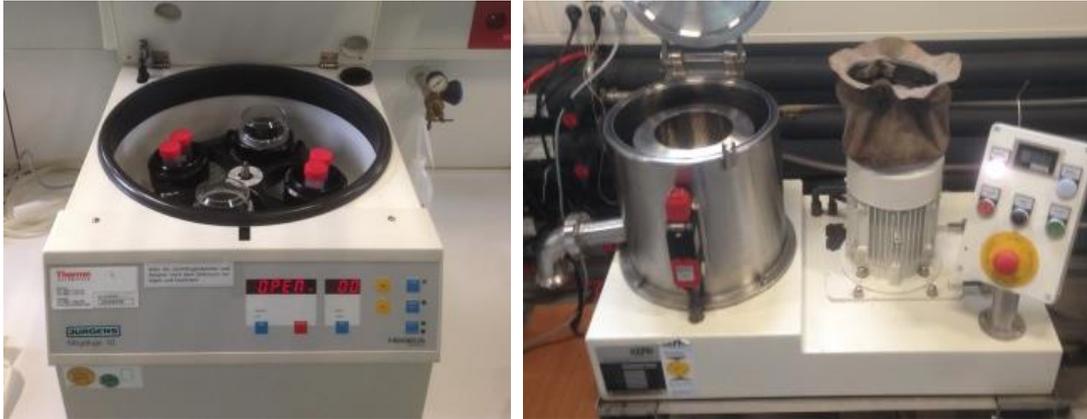


Abbildung 2.1: Links: Laborzentrifuge, Rechts: Siebzentrifuge

An den Versuchsorten der Pilotversuche in Bad Bentheim und Greven wurde eine kontinuierlich laufende Dekanterzentrifuge (Fa. GEA Westfalia Separator, Typ: AD0509) eingesetzt (s. *Abbildung 2-3*). Der Volumenstrom der Produktzufuhr, die Drehzahl der Trommel und die Differenzdrehzahl konnten variiert werden. Bei dem zugeführten Gärrest handelte es sich um bereits separierten Gärrest aus einem Schneckenpresseseparator mit einer Maschenweite von 0,5 – 1 mm.



Abbildung 2.2: Versuchsaufbau der Fest-/Flüssigseparation durch Schneckenpresseseparator und Dekanterzentrifuge (Beispiel: Standort 1)

## 2.1.2 Ultrafiltration

In folgender *Tabelle 2.2* sind die geometrischen Daten der Ultrafiltrationsmodule aller drei Maßstäbe gegenübergestellt.

Tabelle 2.2: Vergleich der geometrischen Filterdaten der Maßstäbe

Parameter	Labormaßstab	Technikums- maßstab	Pilotmaßstab
Typ	Dead-End-Filtration mit Rührer ( $120 \text{ min}^{-1}$ )	Cross-Flow- Filtration	Cross-Flow- Filtration
Modulanzahl	1	1	31
Modullänge	---	1,20 m	1,20 m
Anzahl Bohrungen	---	19	589
Bohrungsdurchmes- ser	---	3,3 mm	3,3 mm
Gesamtfilterfläche	$0,00287 \text{ m}^2$	$0,236 \text{ m}^2$	$7,328 \text{ m}^2$
Porengröße	$0,04 \text{ }\mu\text{m}$	$0,05 \text{ }\mu\text{m}$	$0,05 \text{ }\mu\text{m}$
Transmembrane Druckdifferenz	1 bar	1 – 4 bar	1 – 5 bar
Ausbeute	0 – 15 %	0 – 40 %	70 %

Die Versuchsaufbauten zur Bestimmung der Filtrationsleistung des Labor- und Technikumsmaßstabes sind in *Abbildung 2.3* dargestellt. *Abbildung 2.4* zeigt die Ultrafiltrationsanlage im Pilotmaßstab.

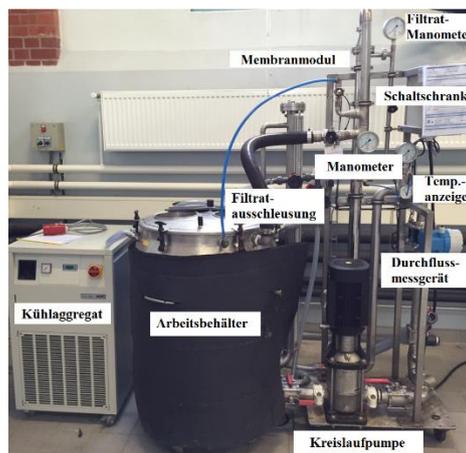


Abbildung 2.3: Versuchsaufbau der Ultrafiltrationen im Labormaßstab (links) und Technikumsmaßstab (Fa. A3 Water Solutions GmbH, rechts)

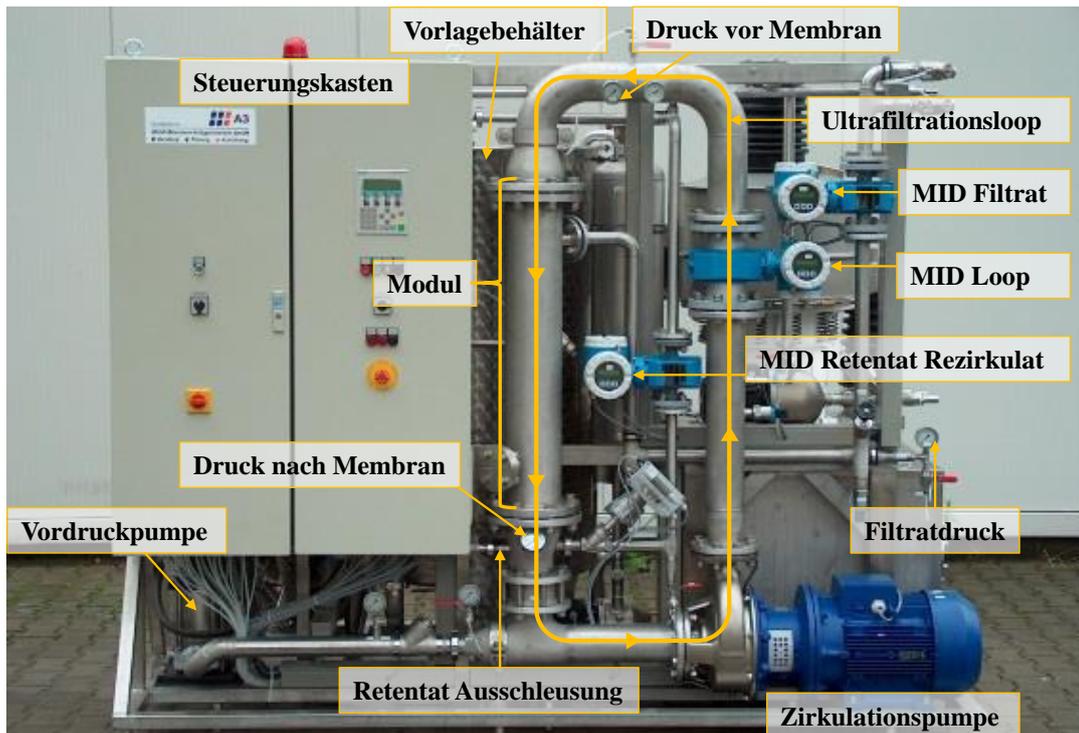


Abbildung 2.4: Ultrafiltrationsanlage im Pilotmaßstab der Fa. A3 Water Solutions GmbH

Für die Bewertung der Flussleistung wurden folgende 4 Versuche mit der Technikumsanlage und der Pilotanlage durchgeführt:

- 1) Temperaturtest
- 2) Änderung der transmembranen Druckdifferenz
- 3) Änderung der Überströmungsgeschwindigkeit
- 4) Ausbeutetest (entfällt für Pilotanlage, da diese kontinuierlich arbeitet)

Der Temperaturtest wurde bei konstanter transmembraner Druckdifferenz und Überströmungsgeschwindigkeit durchgeführt. Über den Wärmetauscher W-01 (Unistat T305 der Fa. Huber) wurde das Zentrat stetig von Umgebungstemperatur bis auf ca. 70 °C erwärmt.

Bei der Änderung der transmembranen Druckdifferenz wurden die Temperatur und die Überströmungsgeschwindigkeit konstant gehalten. Mit Hilfe eines Nadelventils wurde filtratseitig der Druck stetig erhöht, was einen Abfall der transmembranen Druckdifferenz bewirkte. Die Änderung der Überströmungsgeschwindigkeit wurde durch Regelung des Volumenstroms mit Hilfe eines Nadelventils, bei konstanter Temperatur und transmembraner Druckdifferenz, durchgeführt. Der Ausbeutetest erfolgte unter Ausschleusung des Filtrats bei konstanter Temperatur, konstanter transmembraner Druckdifferenz und konstanter Überströmungsgeschwindigkeit. Die Masse an ausgeschleustem Filtrat und der Fluss wurden in

einem Zeitintervall von 1 – 2 min notiert. Über die zuvor eingewogene Gesamtmasse an Zentrat  $m_{ges}$  und der Masse an Filtrat  $m_F$  wurde die Ausbeute  $Y$  berechnet (Gl. 2-1).

$$Y = \frac{m_F}{m_{ges}} \quad (\text{Gl. 2-1})$$

Im Pilotmaßstab verliefen die Versuche bis auf den Ausbeutetest äquivalent. Dieser fand unter kontinuierlicher und nahezu vollautomatischer Betriebsführung statt.

### 2.1.3 Umkehrosmose

Im Pilotmaßstab wurde das Filtrat der Ultrafiltration durch einen zusätzlichen dreistufigen Umkehrosmoseschritt aufgereinigt. Die dreistufige Umkehrosmose wurde bei Drücken von 12 – 60 bar, Temperaturen von 30 – 35 °C und Ausbeuten zwischen 70 – 80 % betrieben. Die verbaute Filtrationsfläche der drei Anlagen beträgt in Summe 137,2 m<sup>2</sup>. Hauptaufgabe des Umkehrosmoseprozesses ist der Rückhalt von gelöstem chemischem Sauerstoffbedarf (CSB), Phosphor und Ammoniak, da für diese Komponenten mitunter strenge Grenzwerte für den Vorfluter gelten. Um einen ausreichend hohen Rückhalt für das gelöste Ammoniak realisieren zu können, wurde das Filtrat der Ultrafiltration zuvor leicht angesäuert auf einen pH-Wert von 6,6 – 6,8. Eine Aufnahme der Umkehrosmoseeinheit ist in *Abbildung 2.5* dargestellt.



Abbildung 2.5: Aufnahme der Umkehrosmoseeinheit (RO II/III) im Filtrationscontainer

## 2.2 Analytik

Im folgenden Abschnitt sind die verwendeten Materialien und Methoden zur Bestimmung der Gärrestzusammensetzung dargestellt. Analysen wurden sowohl mit dem Rohgärrest, als auch mit aufbereiteten Fraktionen (Überständen nach Zentrifugation, Produkten der Membranaufbereitung etc.) durchgeführt. Die Probenahme und -aufbereitung erfolgte in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 4630 [VDI4630]. Je nach Aufbau der BGA wurden die Proben aus dem Nachgärer oder Gärrestlager entnommen. Die Lagerung der Gärreste erfolgte in einem Kühlschrank bei 6 °C. Die Proben wurden vor der Entnahme aus dem Eimer homogenisiert.

### 2.2.1 Trockenrückstand und organische Makromoleküle

Die Bestimmung des Trockenrückstands und des organischen Trockenrückstands erfolgte nach DIN EN 12880 [DIN01] in allen Feststoff- und Flüssigproben.

Zur detaillierteren Bestimmung der organischen Inhaltsstoffe wurden im Zulauf der Ultrafiltrationsstufe (Dekanterzentrat des Gärrestes) der Gehalt an Polysacchariden nach dem Standardverfahren von Dubois et al. [1956] und der Gehalt an Proteinen nach dem Verfahren von Bradford [1996] bestimmt sowie LC-OCD-Messungen durchgeführt. Bei der LC-OCD (Liquid Chromatography – Organic Carbon Detection) handelt es sich um eine Flüssigchromatografie. Der umfangreiche Versuchsaufbau besteht im Wesentlichen neben dem organischen Kohlenstoffdetektor aus einem UV- (254 nm) und einem organischen Stickstoffdetektor. Die Chromatographie trennt die Inhaltsstoffe der Proben nach der Größe auf. Die LC-OCD Messungen wurden extern an der TU Berlin (Fakultät III: Technischer Umweltschutz) durchgeführt.

### 2.2.2 Bestimmung der Nährstoffgehalte

Die Nährstoffanalysen insbesondere der feststoffreichen Fraktionen wurden vom Institut AGROLAB durchgeführt. Die durchgeführten Analysen basieren auf den Standardverfahren für den Nährstoffnachweis nach der Düngemittelverordnung: (Kjeldahl-N: DIN 19684-4, Dumas-N: DIN EN 16168, NH<sub>4</sub>-N: DIN 38406-5-2 [E 5-2], P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: DIN EN ISO 11885 [E 22], K<sub>2</sub>O: DIN EN ISO 11885 [E 22]). Darüber hinaus wurden die Gehalte an Kalium, Gesamt-Stickstoff, Gesamt-Phosphor und Ammonium-Stickstoff in den Flüssigphasen der Gärreste an der Hochschule Osnabrück durch die folgenden Küvettentests der Fa. Hach Lange

bestimmt. Die Auswertung des Küvettentests erfolgte in dem DR 5000 UV/VIS Spektralphotometer der Fa. Hach Lange.

Tabelle 2.3: Übersicht der eingesetzten Küvettentests der Fa. Hach-Lange

Parameter	Test	Messbereich
Kalium	LCK 228	5-50 mg/L K <sup>+</sup>
Ammonium-Stickstoff	LCK 302	47-130 mg/L NH <sub>4</sub> -N
Gesamt-Stickstoff	LCK 338	20-100 mg/L TN <sub>b</sub>
Gesamt-Phosphor	LCK 350	2-20 mg/L PO <sub>4</sub> -P

### 2.2.3 FOS/TAC

Der FOS-Wert beschreibt die Summe aller flüchtigen organischen Säuren und der TAC-Wert den totalen anorganischen Karbonatpuffer. Das Verhältnis der beiden Parameter wird als FOS/TAC-Wert bezeichnet. Die potentiometrische Bestimmung des FOS/TAC-Wertes wurde mit dem Biogas-Titrator der Fa. Hach-Lange durchgeführt.

### 2.2.4 pH-Wert, Leitfähigkeit und Dichte

Die pH-Wert-Messung erfolgte mit dem pH-Meter pH 197i der Fa. WTW. Die Leitfähigkeit der Gärreste wurde mit dem Multimeter HQD30D der Fa. Hach gemessen. Die Dichte des Zentrates wurde mittels 25 mL Pyknometer gemessen. Der reine Gärrest hingegen wurde mit einem 500 mL Messzylinder vermessen. Der hohe Anteil an Partikeln und Fasern ließ eine Dichtebestimmung mit einem Pyknometer nicht zu.

### 2.2.5 Viskosität

Die Viskosität sowie das rheologische Verhalten des Gärrestes wurden mit dem Rheometer Physica MCR 101 der Fa. Anton Paar gemessen. Dabei handelt es sich um ein luftgelagertes Rheometer mit dem Doppelspaltmesssystem DG 26.7. Aufgrund des strukturviskosen Verhaltens der Gärrestzentrate wurde die Viskosität über der Scherrate in einem Intervall von 1 bis 10000 s<sup>-1</sup> gemessen und dabei 75 Messpunkte in einer Doppelbestimmung aufgenommen. Die Proben temperatur betrug 20 °C. Pro Messung wurde ein Probenvolumen von 3,7 mL in das Messsystem pipettiert. Die Bedienung des Rheometers und die Auswertung der Messungen erfolgte durch die Software Rheo Plus Version 3.40 der Fa. Anton Paar [Ant09].

## 2.3 Versuche zur Effizienzsteigerung der Ultrafiltration

Im folgenden Abschnitt sind die verwendeten Materialien und Methoden für die Versuche zur Effizienzsteigerung der Ultrafiltration beschrieben. Insgesamt wurden im Forschungsprojekt die in *Tabelle 2.4* dargestellten Behandlungsansätze untersucht. Das Ziel dieser Optimierungen liegt in der Veränderung der fluidmechanischen Eigenschaften des Dekanterzentrats, also des Zulaufs zur Ultrafiltrationsstufe. Angestrebt wird eine Reduzierung organischen Fracht (und somit auch der Viskosität) des Gärrestzentrats, um höhere Membranleistung realisieren zu können. Die grau hinterlegten Verfahren haben sich als vielversprechend herauskristallisiert und sind im Folgenden detailliert beschrieben. Eine Darstellung aller Optimierungsansätze findet sich im Abschlussbericht AZ31276-01.

Tabelle 2.4: Übersicht der im Projekt untersuchten Optimierungsansätze und –parameter (grau= zielführend/weiterverfolgt, weiß= kein Effekt/nicht wirtschaftlich)

Optimierungsansatz	Optimierungsmedium	Konzentration/Bereich/Parameter
Optimierung Fest-/Flüssig-Trennung Flockungsmittel (Polyacrylamide)	Gärrest	Differenzdrehzahl $n_{diff} = 3 \dots 13 \text{ min}^{-1}$ Polymer: 2 - 10 $\text{g}_{\text{Polym}}/\text{g}_{\text{TR}}$ ; $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ Einwirkzeit Polymer $t = 0 \dots 7 \text{ min}$
Thermische Vorbehandlung	Gärrest	$T=60 \dots 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $T= 100 \dots 160 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $T=160 \dots 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = \text{Minuten} \dots \text{Stunden}$
Vorfiltration vor der Ultrafiltration	Separiertes Gärrest	$0,04 \text{ } \mu\text{m} - 11 \text{ } \mu\text{m}$ ; $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $p=1 \text{ bar}_i$
Enzyme (Lipase, Protease, Pektinase, Amylase, Cellulase)	Separiertes Gärrest	Je 1 $\text{g/L}$ ; $\text{pH} = 3 \dots 10,5$ ; $T=40 \dots 60 \text{ }^\circ\text{C}$
UV-C Behandlung	Separiertes Gärrest	65 $\text{W/L}$ ; $T= 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 5 \text{ h}$
Ultraschall	Separiertes Gärrest	100 $\text{W/L}$ ; $t=15 \dots 120 \text{ min}$ ; $T=20 \dots 50 \text{ }^\circ\text{C}$
Wasserstoffperoxid	Separiertes Gärrest	6 Vol.% bezogen auf Frischmasse; $T= 40 \text{ }^\circ\text{C}$
Ozon	Separiertes Gärrest	10...80 $\text{mg}_{\text{Ozon}}/\text{g}_{\text{oTR}}$ ; $T=20 \dots 40 \text{ }^\circ\text{C}$
Säurebehandlung	Gärrest +	$\text{pH} = 1 \dots 7$ , $T= 20 \text{ }^\circ\text{C}$

	Separierter Gärrest	
Laugebehandlung	Separierter Gärrest	pH= 7...12, T= 20 °C
Aerobe biologische Behandlung	Separierter Gärrest	Impf Schlamm aus kommunalem Klärwerk; 2 – 4,5 kg <sub>CSB</sub> /(m <sup>3</sup> ·Tag); t= 2...3 Wochen; T= 20 °C

### 2.3.1 Optimierung der Fest-/Flüssig-Trennung

Im Labormaßstab wurden 6 verschiedene polymere Flockungsmittel untersucht. Alle verwendeten Polymere sind zertifiziert nach den Richtlinien der neuen Düngemittelverordnung und zeigen eine biologische Abbaubarkeit von mindesten 20 % in 2 Jahren [Polyelectrolyte Producers Group, März 2016]. Die verwendeten Flockungsmittel unterscheiden sich im Wesentlichen in ihrer Kettenlänge, intermolekularen Vernetzung und Ladung. Die Dosierung der polymeren Flockungsmittel wurden in einer Konzentration von 0 bis 7 g<sub>Polymer</sub>/kg<sub>TR</sub> variiert und mithilfe von Leitparametern wie Viskosität im Überstand, Trockensubstanzgehalt im Überstand und Filtrierbarkeit bewertet.

Für die Feststellung eines geeigneten Betriebspunktes wurden im Pilotmaßstab Versuche zur Optimierung des Dekanterbetriebs durchgeführt, wobei folgende Parameter variiert wurden:

- Polymer-Dosierkonzentration
- Differenzdrehzahl der Dekanteraustragsschnecke
- Einwirkzeit

### 2.3.2 Ozon

Der Versuchsaufbau der Laborozonierung ist in *Abbildung 2.6* dargestellt. Mit diesem Aufbau kann das Zentrat temperiert, im Gegenstrom ozoniert und gleichzeitig das Restozon in der Abluft gemessen werden. Der Ozonisator (Druckluft betrieben) erzeugt laut Herstellerangabe eine Ozonmenge von etwa 180 mg/h (eigene Messung: 134 mg/h). Diese ozonreiche Luft wird von unten in eine Reaktionssäule mit Gärrestzentrat geleitet. Das Zentrat wird mit Hilfe der Schlauchpumpe „302S“ (Fa. Watson-Marlow) zum Kopf der Säule gepumpt. Am Kopf der Säule wird die Ozonkonzentration mit dem „Ozone Analyzer BMT 961“ (Fa. BMT) gemessen. In das Reaktionsrohr werden ca. 230 mL Zentrat und einige Tropfen Entschäumer gefüllt, um die Schaumbildung zu minimieren.

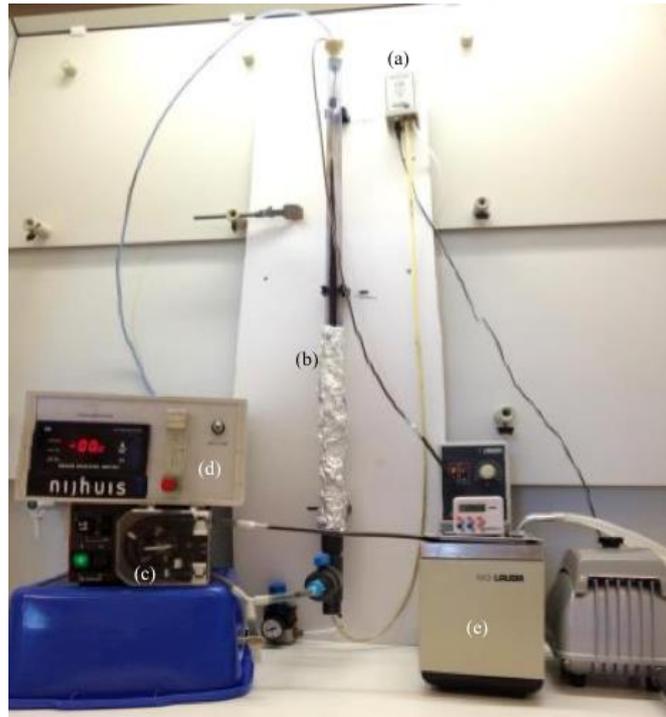


Abbildung 2.6: Versuchsaufbau Ozonierung Labor-Maßstab mit (a) Ozonisorator Certizon 200 (Fa. Sander), (b) Reaktionssäule, (c) Schlauchpumpe 302S (Fa. WatsonMarlow), (d) Ozonmessgerät Ozone Analyzer BMT 961 (Fa. BMT), (e) Thermostat T M3 (Fa. Lauda)

Der Versuchsaufbau der Ozonbehandlung im Technikumsmaßstab ist in *Abbildung 2.7* dargestellt. Der Laborozonisorator 301.19 der Fa. Sander wird mit  $600 \text{ N L} \cdot \text{h}^{-1}$  reinem Sauerstoff betrieben, sodass laut Herstellerangabe eine Ozonmenge von ca.  $30 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$  erzeugt wird. Die Probe wird mit der Schlauchpumpe SP15 der Fa. Verder aus dem Reaktionstank gepumpt. In der einen Rohrleitung ist ein Venturi – Injektor verbaut, durch den mit Ozon angereicherter Sauerstoff eingeleitet wird. Die zweite Rohrleitung führt zum Anlagenkopf, indem die Flüssigkeit versprüht wird, um die Schaumbildung innerhalb des Reaktionstanks zu minimieren. Zur weiteren Minimierung der wird Entschäumer eingesetzt. Ein Teilstrom des Abgases wird zur Konzentrationsmessung über das Ozonmessgerät BMT 964 (Fa. BMT) geleitet. Nach dem Messgerät wird es durch eine Förderpumpe zum zweiten Abgasteilstrom zurückgeführt und in einem katalytischen Restozonvernichter (Fa. Sander) in unschädlichen Sauerstoff überführt.

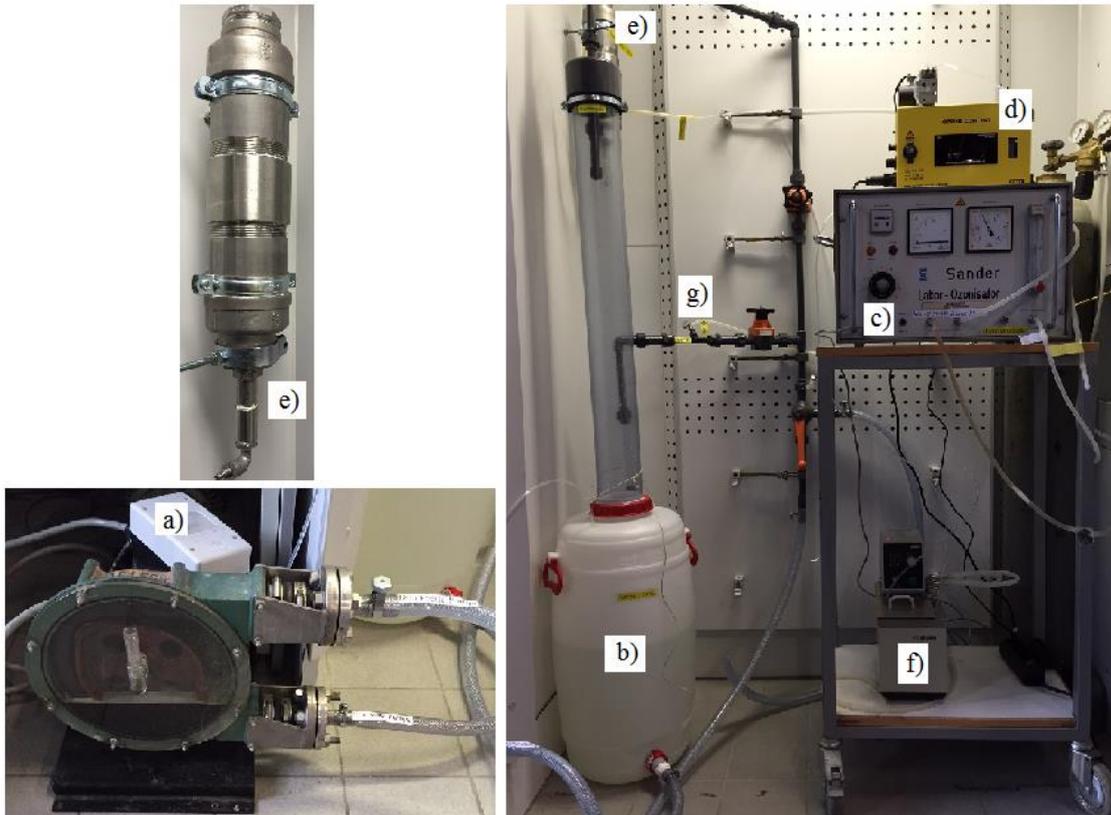


Abbildung 2.7: Aufbau Ozonierung Technikums-Maßstab a) Schlauchpumpe SP15 (Fa. Verder), b) 50 L Reaktionstank (Fa. Graf), c) Laborozonisator 301.19 (Fa. Sander), d) Ozonanalysegerät BMT 964 (Fa. BMT), e) Labor – Restozonvernichter Kat – VA – d76 (Fa. Sander), f) Heizbad M3 (Fa. Lauda), g) Venturi – Injektor (Fa. Hang Yu)

Der volltechnische Aufbau der Ozonbehandlung ist in *Abbildung 2.8* dargestellt. Der Aufbau ist unterteilt in folgende Bestandteile:

- a) Ozonreaktor mit einem Volumen von 5 m<sup>3</sup>
- b) Ozoncontainer mit Ozongenerator mit einer Leistung von 1 kg<sub>Ozon</sub>/h
- c) Sauerstoff- und Stickstoffbündel, insg. 13 Flaschen à 300 bar
- d) Kühlgerät für den Ozongenerator, Solltemperatur 15 – 20 °C
- e) Vorlagetank (PE) mit 5 m<sup>3</sup> Volumen

Für die Versuchsdurchführung wurde ein Volumen von insgesamt 10 m<sup>3</sup> separiertem Gärrest erzeugt und in den Reaktor gefüllt. Das Material wurde über eine Kreislaufpumpe mit einem Volumenstrom von 7,5 – 8 m<sup>3</sup>/h zwischen Reaktor und Vorlagetank umgewälzt, um einen

homogenen Eintrag über den Verturiinjektor zu gewährleisten (nicht dargestellt). Jeder Versuch dauerte zwischen 2 – 4 h bis die benötigte Zielkonzentration von etwa 20 – 30 mg<sub>Ozon</sub>/g<sub>oTR</sub> in das System eingebracht wurde. Wie bei den vorherigen Versuchsdurchführungen wurde auch hier Entschäumer eingesetzt, jedoch in kleinen Mengen aufgrund des optimierten Aufbaus.



Abbildung 2.8: Aufbau Ozonierung Pilot-Maßstab a) Ozonreaktor (5 m<sup>3</sup>) b) Ozoncontainer mit Generator, c) Sauerstoff- und Stickstoffbündel, d) Kühlgerät, e) Vorlagetank (5m<sup>3</sup>)

### 2.3.3 Senkung des pH-Wertes

Ziel der Optimierung war die Verschiebung des pH-Wertes unter den isoelektrischen Punkt der Proteine, um durch Protein-Polysaccharid-Verbindungen größere, leichter abtrennbare Partikel zu erzeugen.

Auf Basis von Titrationskurven wurde die benötigte Menge einer 95-97 % - Schwefelsäure (18 molar) errechnet werden, die benötigt wird, um den jeweiligen Gärrest auf einen pH-Bereich von 2-4 anzusäuern. Eine definierte Menge an Gärrest wurde mit der 18-molaren Schwefelsäure angesäuert. Da es teilweise zu sehr starker Schaumbildungen kam, wurde ein Entschäumungsmittel der Firma A3 zugegeben. Die Versuche wurden im Labor-, Techniks- und an einem der Pilotstandorte durchgeführt.

### 2.3.4 Austausch der Rohrmodule durch getauchte Membranmodule

Ziel der Untersuchungen war der grundsätzliche Austausch der bislang eingesetzten trocken aufgestellten Ultrafiltrations-Rohrmodule durch getauchte Membranmodule. Dieses Verfahren ist aus der Abwasserbehandlung als deutlich weniger energieintensiv als trocken aufgestellte Rohrmodule bekannt. Dabei neigt das System durch geringer Überströmgeschwindigkeiten deutlich schneller zum Zusetzen der Membranporen.

Insgesamt wurden zwei verschiedene Membranmodule getestet. Das zu Beginn installierte Modul ist ein getauchtes Standard-Plattenmodul der Fa. MMF Maxflow Membran Filtration GmbH (Maxflow-U06-001). Alternativ wurde ein optimierter Modul-Prototyp mit der Bezeichnung Maxflow-UX-IPC entwickelt und getestet. In *Tabelle 2.5* sind beide Module im Vergleich dargestellt.

Tabelle 2.5: Kenndaten zu den Membranmodulen Maxflow-U06-001 und Maxflow-UX-IPC

	Einheit	U06-001	UX-IPC
Membranfläche	m <sup>2</sup>	6,3	5,25
Material	---	Polyethersulfon (PES)	Polyvinylidenfluorid (PVDF)
Trenngrenze		150 kDa	80 nm
Permeabilität, Reinwasser	L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ·bar <sup>-1</sup>	> 300	> 1000
Betriebsdifferenzdrücke	mbar	20 – 250	20 – 500
Rückspüldruck	mbar	< 50	< 1000
pH Wert Betrieb	---	4 – 9	4 – 9
Temperaturbereiche	°C	5 – 50	5 – 50

Die Trenngrenze des Moduls U06-001 von 150 kDa entspricht in etwa einer Porenweite von 40 nm. Damit liegen beide Module im Bereich der Ultrafiltration, das optimierte Modul weist aber eine deutlich höhere Reinwasserpermeabilität auf. Ein weiterer wesentlicher Unterschied liegt in den zulässigen Rückspüldrücken. Der geringe Rückspüldruck des Moduls U06-001 erlaubt keine effektive Modulrückspülung. Lediglich das Entspannen in der Filtrationspause kann gewährleistet werden. Hier drückt die Filtratpumpe solange Filtrat rückwärts ins Modul, bis ein Betriebsdruck von 0 mbar erreicht wird. Das UX-IPC-Membranmodul besitzt zwei Filtrationstaschen weniger als das U06-001 und hat damit eine etwas

geringere Membranfläche von 5,25 m<sup>2</sup>. Aufgrund des speziellen Fertigungsverfahrens lassen sich mit diesem Modul höhere Flüsse, Betriebs- und Rückspüldrücke realisieren. Eine effektive Modulrückspülung zur Abtragung der Deckschicht ist somit möglich. Das UX-IPC verfügt außerdem über den in *Abbildung 2.9* dargestellten Membran-Spacer. Realisiert ist dieser als grobmaschiges Kunststoffflies zwischen den einzelnen Taschen. Durch die Erzeugung zusätzlicher Turbulenzen soll er die Scherkräfte auf die Membran erhöhen und somit zu einer besseren Deckschichtkontrolle führen.

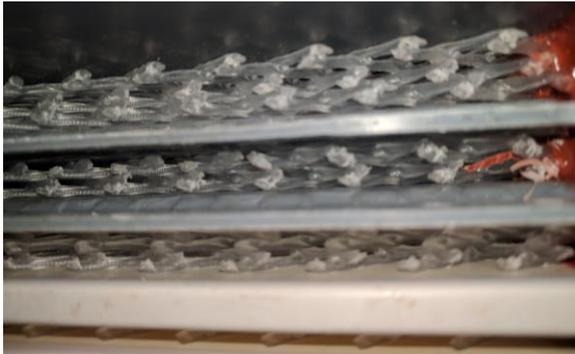


Abbildung 2.9: Membran-Spacer des Maxflow-UX-IPC

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse aus den 6 beantragten Arbeitspaketen zusammenfassend dargestellt. Die Arbeitspakete wurden wie folgt gegliedert und zusammengefasst:

- Arbeitspaket 1: Grundlegende Versuche von Gärresten und Dekanterklarlauf  
Arbeitspaket 2+6: Auswahl und Test geeigneter Zusatz- und Hilfsstoffe oder Behandlungsverfahren+ Vorversuche zur thermischen und chemischen Vorbehandlung  
Arbeitspaket 3: Halbtechnische Versuche an zwei Standorten  
Arbeitspaket 4: Entwicklung hydrodynamisch optimierter getauchter Plattenmodule  
Arbeitspaket 5: Energieeinsparpotentiale und Wirtschaftlichkeitsanalyse

Arbeitspaket 1 umfasst grundlegende Untersuchungen der physikalisch/chemischen Parameter aus verschiedenen NawaRo- und Abfallgärrestanlagen. Das Ziel dieses Arbeitspaketes besteht darin, einen Zusammenhang zwischen Gärrestzusammensetzung und Membranflux in der Ultrafiltrationsstufe herzustellen.

Das Arbeitspaket 2 wurde mit den Ergebnissen des Arbeitspaketes 6 verknüpft, da thematisch Schnittmengen entstanden sind. Es wurden verschiedene Behandlungsmethoden des Gärrestes experimentell untersucht, die auf eine Optimierung der Ultrafiltration abzielen. Die Ergebnisse der Optimierungsmethoden wurden im Anschluss auf halbtechnische Versuche an zwei Standorten übertragen und auch bei getauchten Plattenmodulen angewandt (Arbeitspaket 3+4). Abschließend wurde eine Wirtschaftlichkeitsanalyse durchgeführt (Arbeitspaket 5).

#### 3.1 Arbeitspaket 1: Grundlegende Versuche von Gärresten und Dekanterklarlauf

Für die systematische Untersuchung der Interaktionen zwischen der Membranperformance und der Gärrestzusammensetzung wurden insgesamt 42 verschiedene Gärreste analysiert. Eine Übersicht der gemessenen Werte sowohl im Gärrest als auch im Dekanterklarlauf (Zentrat) ist in *Tabelle 3.1* zusammengestellt.

Tabelle 3.1: Übersicht einiger Screeningparameter für NawaRo- (n = 31) und Abfallfermentationen (n = 11), Mittelwerte und Standardabweichung

Parameter	Einheit	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
		NawaRo	NawaRo	Abfallferm.	Abfallferm.
TR <sub>Gärrest</sub>	Gew.-%	7,5%	0,02	3,8%	0,01
oTR <sub>Gärrest</sub>	Gew.-%	72,0%	0,05	58,1%	0,08
TR <sub>Zentrat</sub>	Gew.-%	3,0%	0,01	1,9%	0,01
oTR <sub>Zentrat</sub>	Gew.-%	62,0%	0,07	49,0%	0,14
Leitf. <sub>Gärrest</sub>	mS/cm	20,28	4,88	31,74	11,00
pH <sub>Gärrest</sub>	---	7,80	0,19	8,21	0,34
FOS/TAC <sub>Gärrest</sub>	mgHAC <sub>eq</sub> /mgCaCO <sub>3</sub>	0,23	0,03	0,21	0,05
Dichte <sub>Gärrest</sub>	kg/m <sup>3</sup>	994	29	1015	10
Dichte <sub>Zentrat</sub>	kg/m <sup>3</sup>	1016	5	1016	8
Polysaccharide <sub>Zentrat</sub>	mg/L	2286	1371	942	652
Proteine <sub>Zentrat</sub>	mg/L	6085	3398	2318	1665

Der TR der NawaRo-Gärreste mit 7,5 % und der oTR mit 72,0 % liegen in dem für die Nassfermentation erwarteten Bereich. Bei der Abfallfermentation sind die Werte von TR (3,8 %) und oTR (58,1 %) im Vergleich zu NawaRo-Anlagen geringer. Der geringere oTR-Wert ist auf besser verfügbare Edukte zurückzuführen, die zudem einen geringeren Anteil an lignozellulosehaltigen Substanzen beinhalten. Die Dichte der Zentrates und des Gärrestes sind mit Wasserwerten bei Raumtemperatur vergleichbar. Auffällig sind die hohen Standardabweichungen der Leitfähigkeit der Gärreste und der organischen Makromoleküle (Polysaccharide und Proteine). Die Summe aus Proteinen und Polysacchariden, in der Abwasserbehandlung häufig als EPS (Extrazelluläre Polymere Substanzen) bezeichnet ist in *Abbildung 3.1* dargestellt. Die Konzentration an EPS liegt bei NawaRo-Gärresten mit einem Wert von etwa 8400 mg/L etwa 2,5-mal höher als die der Abfall-Gärreste.

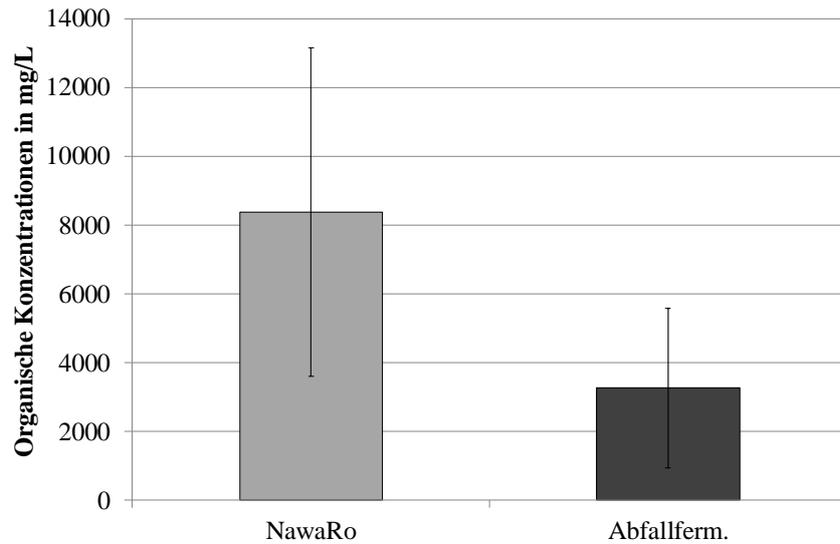


Abbildung 3.1: Summenparameter EPS bestehend aus Proteinen und Polysacchariden für NawaRo- und Abfallfermentationen, Mittelwerte und Standardabweichung

Die Nährstoffkonzentrationen und die damit verbundenen Düngequantitäten sind in *Tabelle 3.2* für aufgeführt. Für acht NawaRo-Gärrestproben wurden sowohl die Gärreste und Zentrat vermessen, für alle anderen Proben lediglich das Zentrat. Der Separationsschritt zeigt einzig auf den Nährstoff Phosphor eine wesentliche Trenneffizienz. Phosphor folgt der festen Phase der Separation.

Tabelle 3.2: Übersicht der Nährstoffe für Gärreste und Zentrat; NawaRo- (n = 31) und Abfallfermentationen (n = 11), Mittelwerte und Standardabweichung

Parameter	Einheit	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Stan-
		NawaRo	NawaRo	Abfallferm.	standardabw.
				Abfallferm.	Abfallferm.
$N_{\text{total,Gärrest}}$	mg/L	4400 <sup>(n=8)</sup>	550 <sup>(n=8)</sup>	---	---
$NH_4\text{-}N_{\text{Gärrest}}$	mg/L	2180 <sup>(n=8)</sup>	650 <sup>(n=8)</sup>	---	---
$P_2O_5, \text{Gärrest}$	mg/L	1950 <sup>(n=8)</sup>	420 <sup>(n=8)</sup>	---	---
$K_2O, \text{Gärrest}$	mg/L	4796 <sup>(n=8)</sup>	290 <sup>(n=8)</sup>	---	---
$N_{\text{total,Zentrat}}$	mg/L	4357	1774	5496	2265
$NH_4\text{-}N_{\text{Zentrat}}$	mg/L	2239	1069	2793	1737
$P_2O_5, \text{Zentrat}$	mg/L	467	329	509	353
$K_2O, \text{Zentrat}$	mg/L	4584	1179	2499	1873

Beim Vergleich der Zenträte aus NawaRo und Abfallfermentationen ergeben sich deutliche Unterschiede (siehe *Abbildung 3.2*).

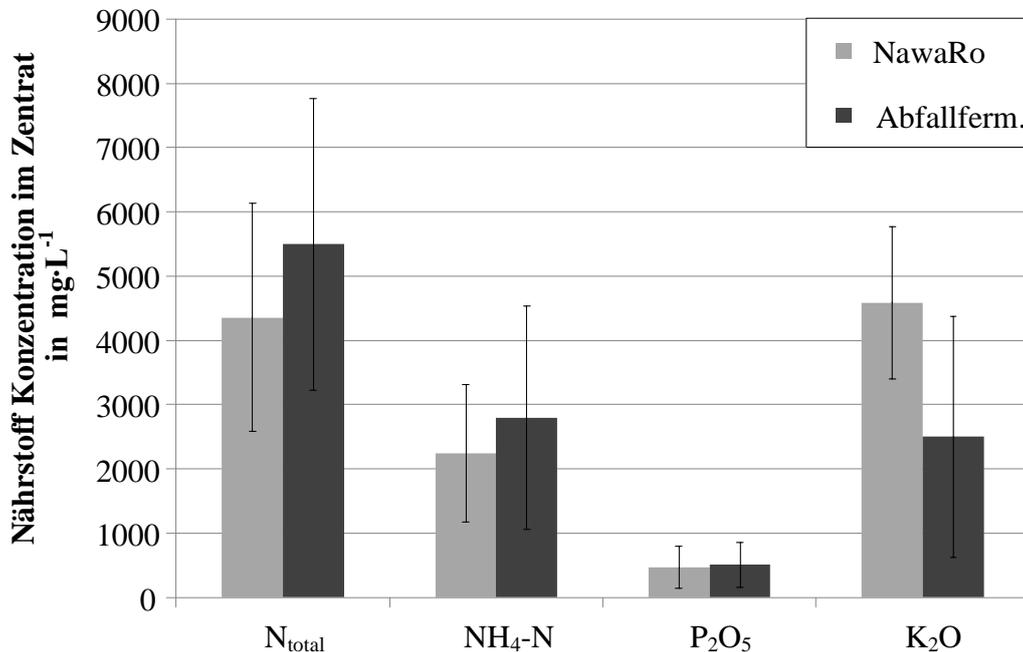


Abbildung 3.2: Übersicht der Nährstoffmittelwerte für NawaRo- und Abfallfermentationen (Zenträte), Mittelwerte und Standardabweichung

Bei den NawaRo-Gärresten wurden für die Nährstoffe Gesamtstickstoff und Ammonium um ca. 20% geringere Werte als bei Abfallfermentationen gemessen. Die Kaliumkonzentration von NawaRo-Zenträten liegt mit etwa 4500 mg/L deutlich über der der Abfallfermentationen mit etwa 1900 mg/L. Die Streuung bei Gärresten aus Abfallfermentation ist deutlich höher, da diese einer deutlich unterschiedlicheren Fütterungsstrategie unterliegen und eine größere Variation an Inputmaterial aufweisen.

In *Tabelle 3.3* sind die im Labormaßstab bei 1 bar und 20 °C gemessenen Ultrafiltrationsflüsse der verschiedenen Gärrestzenträte zusammengestellt. Der Flux ist bei Abfall-Gärrestzenträten mit ca. 3,33 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> im Mittel fast 2,5-mal höher als bei NawaRo-Gärrestzenträten. Die Streuung um den Mittelwert ist mit ± 2,05 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> bei Abfall-Gärresten deutlich ausgeprägter. Weiterhin sind in *Tabelle 3.3* rheologische Parameter der Proben dargestellt. Gärrestzenträte weisen ein strukturviskoses Fließverhalten auf. Da die Viskosität mit steigender Scherbeanspruchung abnimmt, sind die Werte jeweils für zwei verschiedene Scherraten angegeben. Die Gärrestzenträte zeigen eine gegenüber Wasser deutlich erhöhte Viskosität auf. Das rheologische Verhalten kann über das Fließmodell von Ostwald-de-Waele mit dem Konsistenzfaktor K und dem Fließexponenten n modelliert werden. Die Gültigkeit des

Fließmodels von Ostwald-de-Waele konnte in einem Scherratenbereich zwischen  $1 \text{ s}^{-1}$  bis etwa  $2000 \text{ s}^{-1}$  für alle Gärrestzentrate bestätigt werden. Bei NawaRo-Zentraten liegt der Wert des mittleren Konsistenzfaktors mit einem Wert von etwa  $0,24 \text{ Pa} \cdot \text{s}^n$  deutlich über dem mittleren Konsistenzfaktor von Abfall-Zentraten (etwa  $0,05 \text{ Pa} \cdot \text{s}^n$ ). Die Abnahme der Viskosität über der Scherrate, also das Maß der Strukturviskosität, ist bei NawaRo-Zentraten stärker ausgeprägt. Dieses ist am niedrigeren Fließexponenten erkennbar. Bei NawaRo-Gärresten liegt der Wert bei etwa  $0,65$ , bei Abfallgärresten etwa bei  $0,81$ .

Tabelle 3.3: Übersicht der Membranflüsse und der rheologischen Parameter und für NawaRo- und Abfallfermentationen, Mittelwerte und Standardabweichung für Gärreste nach Separation bei  $3493 \text{ g}$  für  $10 \text{ min}$  (Zentrat)

Parameter	Einheit	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
		NawaRo	NawaRo	Abfallferm.	Abfallferm.
UF-Flux bei 1 bar	$\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	1,42	0,41	3,33	2,05
Viskosität bei $100 \text{ s}^{-1}$	$\text{Pa} \cdot \text{s}$	0,035	0,034	0,012	0,014
Viskosität bei $1000 \text{ s}^{-1}$	$\text{Pa} \cdot \text{s}$	0,013	0,010	0,006	0,005
Konsistenzfaktor K	$\text{Pa} \cdot \text{s}^n$	0,24	0,36	0,05	0,10
Fließexponent n	---	0,65	0,07	0,81	0,10

Neben der Darstellung der Messergebnisse ist weiterhin die Interaktion der folgenden Parameter untereinander untersucht worden. Als mögliche Korrelationen wurden lineare, quadratische, exponentielle und reziproke Regressionen (Potenzfunktion) untersucht und mit dem Korrelationsmaß ( $R^2$ ) bewertet.

- Gülleanteil
- FOS/TAC-Wert
- Gesamtstickstoff
- Proteine
- Polysaccharide
- EPS
- Organik
- Flux ( $J_{p, \text{stationär}}$ )
- $\eta_{1000 \text{ s}^{-1}}$

Abhängigkeiten konnten lediglich zwischen den Parametern EPS/ Organik, Viskosität und Flux gefunden werden. Da sowohl die Organik, berechnet über den organischen Trockenrückstand, als auch die EPS ein Maß für die organische Fracht darstellen, sind die Ergebnisse äquivalent zu interpretieren. Der Membranfluss (Flux) zeigt eine im Rahmen der Fehlertoleranzen präzise Korrelation mit der EPS Konzentration (siehe *Abbildung 3.3*).

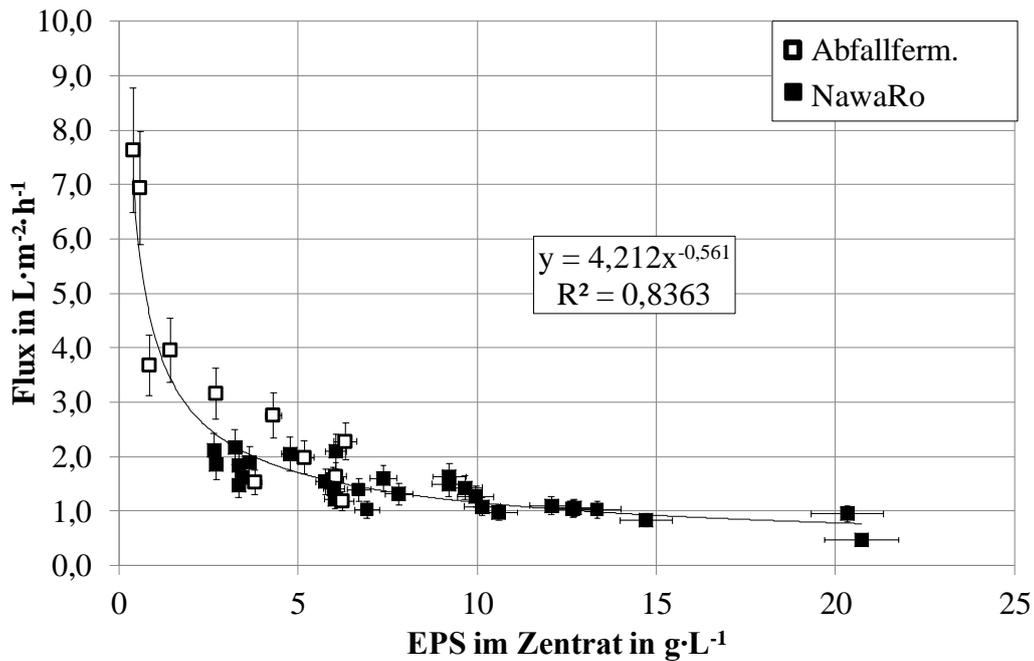


Abbildung 3.3: Flux über der EPS Konzentration mit Trendlinie des Typs Potenzfunktion

Die Messunsicherheiten betragen für die Proteine und Polysaccharide insgesamt  $\pm 5\%$ . Der Flux wurde mit einer Fehlertoleranz von  $\pm 15\%$  abgeschätzt. Im Rahmen der Fehlerbalken können viele der Einzelmessungen mit der Trendlinie in Einklang gebracht werden. Deutlich erkennbar ist, dass der Membranfluss bei Abfall-Zentraten bei deutlich höheren Werten liegt ( $1 - 7,5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ) und eine höhere Streuung als bei NawaRo-Zentraten ausweist. Die EPS Konzentration ist bei NawaRo-Gärresten im Mittel um einen Faktor 2,5 höher.

Ein weiterer Zusammenhang erschließt sich, wenn die Viskosität bei einer Scherrate von  $1000 \text{ s}^{-1}$  über der EPS Konzentration aufgetragen wird (siehe *Abbildung 3.4*).

Mit steigender EPS Konzentration nimmt die Viskosität des Gärrestzentrates quadratisch zu. Das Korrelationsmaß ist mit  $R^2 = 0,86$  vertretbar genau, da es sich um inhomogene, biologische Proben handelt. Die Konzentration an EPS, also die Menge an gelöster organischer Fracht, hat demnach einen signifikanten Einfluss auf die Zentrativiskosität und folglich auch auf die Druckverluste und das Strömungsverhalten auf der Membran.

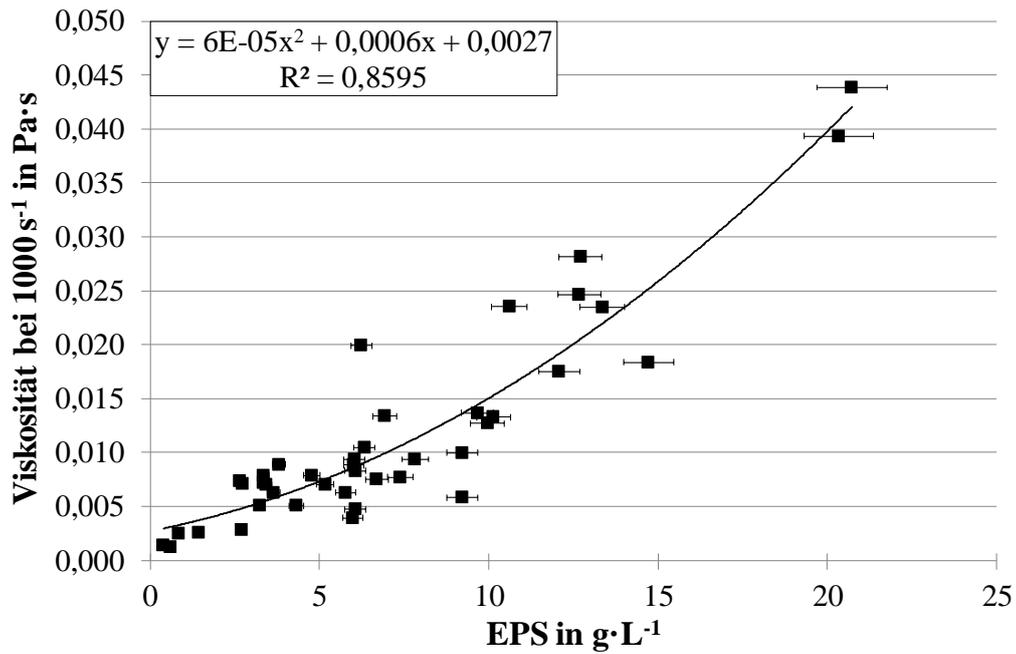


Abbildung 3.4: Viskosität bei  $1000 \text{ s}^{-1}$  über der EPS Konzentration

Abschließend konnte eine Korrelation gefunden werden, die einen Zusammenhang zwischen dem Membranfluss und der Zentralkviskosität bei einer Scherrate von  $100 \text{ s}^{-1}$  aufzeigt (siehe *Abbildung 3.5*). Sinngemäß zeigt sich der gleiche qualitative Zusammenhang wie in *Abbildung 3.3*, da die EPS Konzentration und die Viskosität über den quadratischen Ansatz aus *Abbildung 3.4* miteinander verbunden sind.

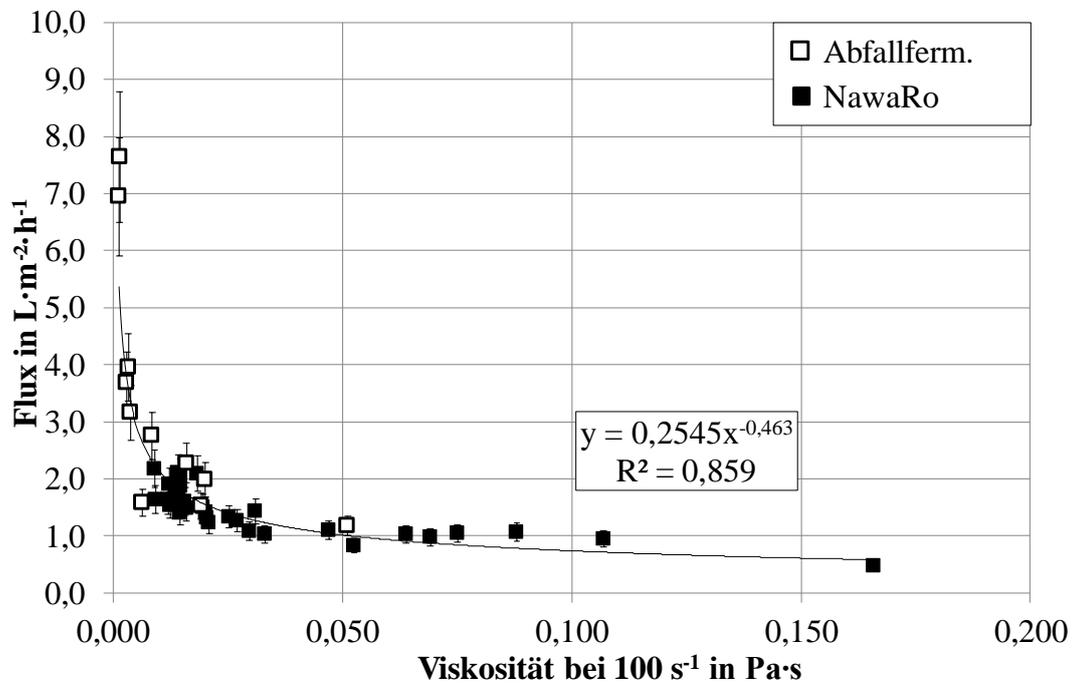


Abbildung 3.5: Flux (Membranfluss) über der Viskosität bei  $100 \text{ s}^{-1}$

Als Resultat des Screenings ist zusammenzufassen, dass sowohl die Viskosität als auch die Konzentration an EPS der Gärrestzentrate einen signifikanten Einfluss auf den Membranfluss der Ultrafiltrationsstufe haben. Die Ursache der hohen Zentralkonzentration liegt nach der Korrelation aus *Abbildung 3.4* eindeutig in der Konzentration organischer Makromoleküle begründet.

Da sowohl eine geringe Viskosität als auch ein hoher Membranfluss Kernziele des Projektes darstellen, sollte eine zielgerichtete Reduktion/Modifikation der EPS Konzentration im Vordergrund einer Behandlungsmethode stehen.

## **3.2 Arbeitspaket 2+6: Optimierungsansätze**

Im folgenden Abschnitt werden verschiedene Ansätze zur Optimierung der Ultrafiltrationsstufe vorgestellt. Basierend auf AP 1 liegt das Ziel dieser Optimierungen in der Veränderung der fluidmechanischen Eigenschaften des Zulaufs zur Ultrafiltrationsstufe. Angestrebt wird eine Reduzierung der organischen Fracht und somit auch der Viskosität des Gärrestzentrats, um höhere Membranleistungen realisieren zu können. Die Ergebnisse aller in Kapitel 2 aufgeführten Optimierungsmethoden im Labormaßstab sind im Abschlussbericht AZ31276-01 dargestellt. Im folgenden Kapitel werden lediglich die Ansätze dargestellt, die sowohl im Technikums- als auch im Labormaßstab weiter untersucht wurden.

### **3.2.1 Optimierung der Fest-/Flüssig-Trennung**

Die wesentlichen Untersuchungen zur Optimierung der Fest-/Flüssigtrennung erfolgten im Pilotmaßstab an einer volltechnischen Dekanterzentrifuge. In *Abbildung 3.6* sind die erzielbaren TR-Konzentrationen im Dekanterzentrat bei unterschiedlichen Polymer-Dosierkonzentration dargestellt. Die feste Phase (nicht dargestellt) zeigt nur einen untergeordneten Einfluss auf die Polymerkonzentration und liegt bei einem Wert von TR= 19 – 20 % bei den oben genannten Prozessbedingungen. Die flüssige Phase hat ohne den Einsatz von Polymer einen TR von 3,4 %. Da der Zulauf des Dekanters nach der Schneckenpresse einen TR von 4,5 % aufweist, ist die Separation des Dekanters ohne Polymereinsatz als unzureichend zu bewerten. Bereits kleine Polymerkonzentration von 2 g<sub>Polymer</sub>/kg<sub>TR</sub> senken den Trockenrückstand des Überstandes signifikant (TR= 2,0 %). Mit steigender Polymermenge sinkt der Trockenrückstand des Überstandes auf einen Minimalwert von TR= 1,7 % (ab 5 g<sub>Polymer</sub>/kg<sub>TR</sub>).

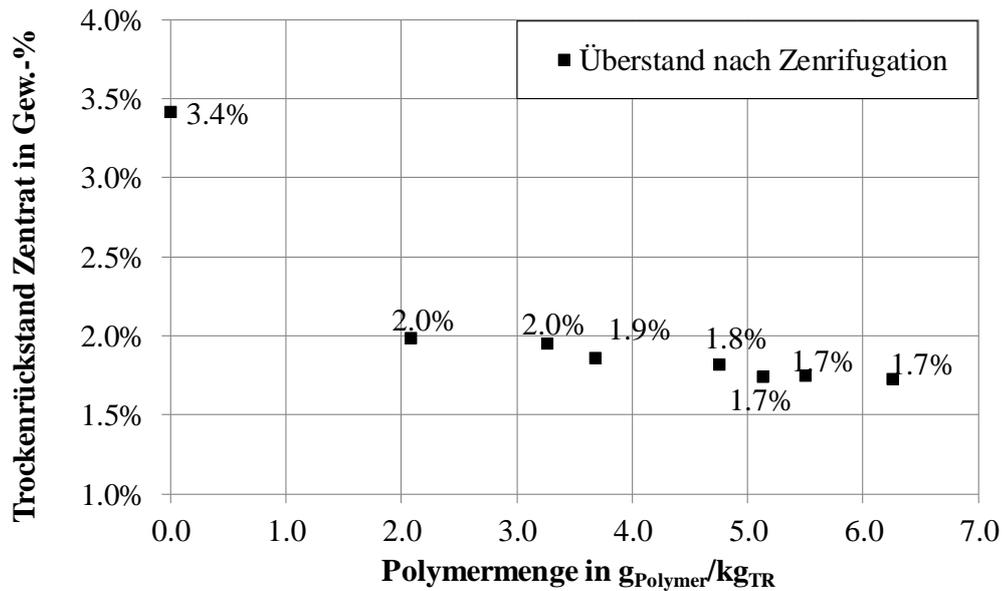


Abbildung 3.6: Trockenrückstand vom Überstand (Zentrat) nach Separation mit einer Dekanterzentrifuge bei 3400 g,  $n_{\text{diff}} = 13 \text{ min}^{-1}$ , 4,5  $\text{m}^3/\text{h}$  und verschiedenen Polymermengen

Es folgten Untersuchungen zu den Betriebsparametern des Dekanters bei einer Polymerdosierung von 5  $\text{g}_{\text{Polymer}}/\text{kg}_{\text{TR}}$ , bei denen die Differenzdrehzahl der Dekanterschnecke von 3 – 13  $\text{min}^{-1}$  variiert wurde (Abbildung 3.7). Höhere Differenzdrehzahlen der Dekanterschnecke bewirken insgesamt einen höheren Feststoffaustrag. Dies hat zur Folge, dass der TR im Zentrat geringer wird, wobei der Feststoff aus dem Feststoffaustrag jedoch feuchter wird. Da in diesem Anwendungsfall ein möglichst feststofffreies Zentrat im Fokus steht, wurde die Qualität des Feststoffaustrages als nachrangig eingestuft. Für einen optimierten Betrieb der Ultrafiltrationseinheit wurden somit hohe Differenzdrehzahlen ( $> 10 \text{ min}^{-1}$ ) und eine Polymerkonzentration von 5  $\text{g}_{\text{Polymer}}/\text{kg}_{\text{TR}}$  gewählt.

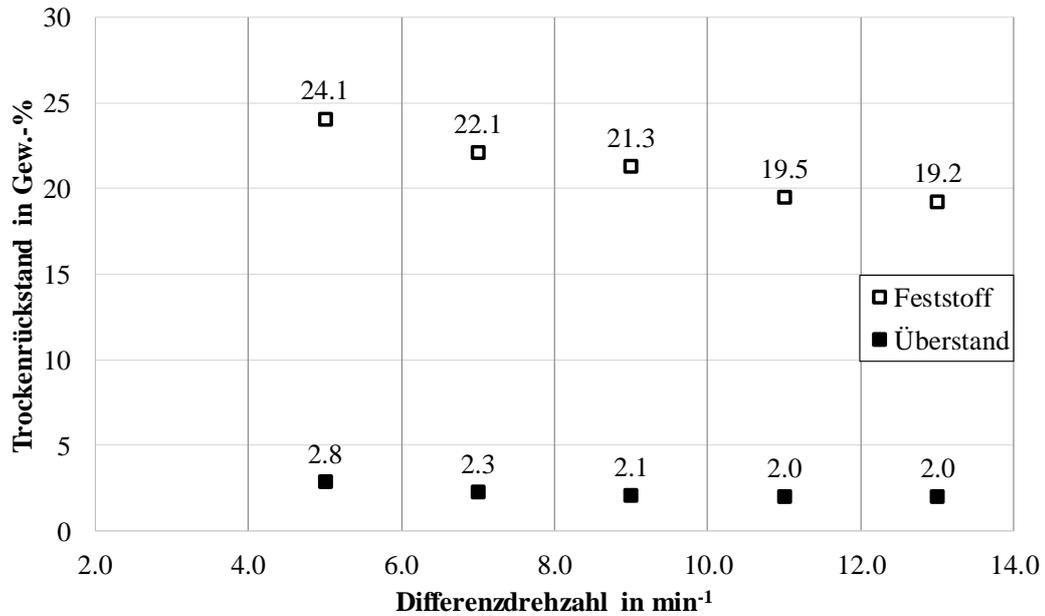


Abbildung 3.7: Trockenrückstand vom Überstand (Zentrat) und Feststoff nach Separation mit einer Dekanterzentrifuge bei 3400 g, 5  $\text{g}_{\text{Polymer}}/\text{kg}_{\text{TR}}$ , 4,5  $\text{m}^3/\text{h}$  und verschiedenen Differenzdrehzahlen

### 3.2.2 Effizienzsteigerung der Ultrafiltration durch Ozoninjektion

Das Ziel der Ozonierung ist die Zerkleinerung langkettiger Substanzen aus dem Gärrest-Zentrat. Ozon greift Schad- und Farbstoffe, geschmacks- und geruchsbeeinträchtigende Substanzen sowie Mikroorganismen an und zerstört diese [ASM07]. In

Abbildung 3.8 ist erkennbar, dass die Zugabe von Ozon zu einer deutlichen Entfärbung des Gärrestzentrats führt.



Abbildung 3.8: Entfärbung des Gärrestzentrats Abfall II; links: Referenz; Mitte: 1 h Ozon; rechts: 2 h Ozon

Gleichzeitig bewirkt die Ozonung eine deutliche Abnahme der Zentralkviskosität (siehe *Abbildung 3.9*). Nach einer Stunde Ozonung konnte die Viskosität auf 20 % gesenkt werden und nach zweistündiger Behandlung sank sie auf ca. 15 % der Ausgangsviskosität. Pro Stunde werden dabei 134 mg<sub>Ozon</sub>/h in das System bei einem Probenvolumen von 230 mL eingebracht. Folglich wurden die Zentralk mit einer Ozondosis von etwa 0,6 kg<sub>Ozon</sub>/m<sup>3</sup> bei einer Stunde und 1,2 kg<sub>Ozon</sub>/m<sup>3</sup> bei zwei Stunden vorbehandelt.

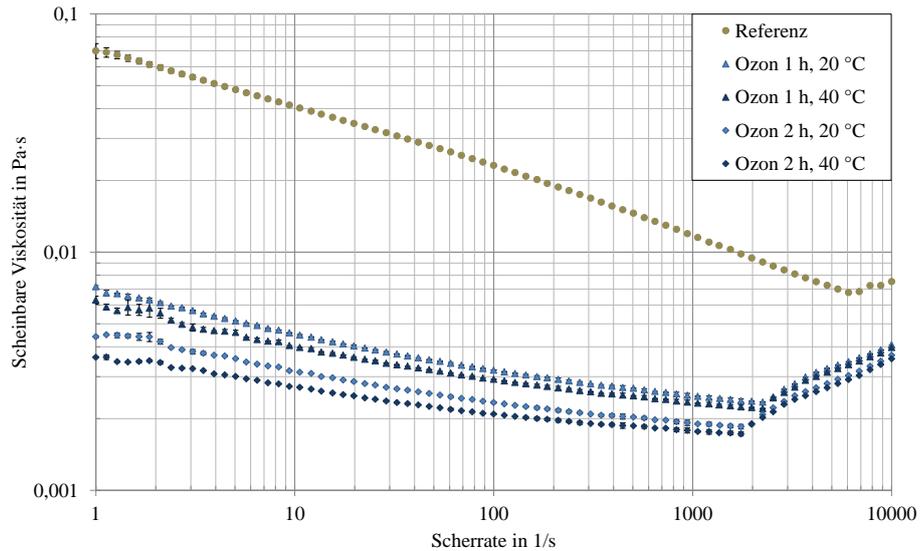


Abbildung 3.9: Viskosität nach Ozonierung im Labormaßstab bei 20 °C bzw. 40 °C, 1 h (0,6 kg<sub>Ozon</sub>/m<sup>3</sup>) bzw. 2 h (1,2 kg<sub>Ozon</sub>/m<sup>3</sup>); NawaRo I

Neben der Viskosität wurde die Veränderung des Flux untersucht. In *Abbildung 3.10* ist erkennbar, dass der Flux nach einer zweistündigen Behandlung um mehr als das Dreifache stieg. Dabei sind die Werte bei einer Behandlungstemperatur von 40 °C geringfügig größer als bei 20 °C.

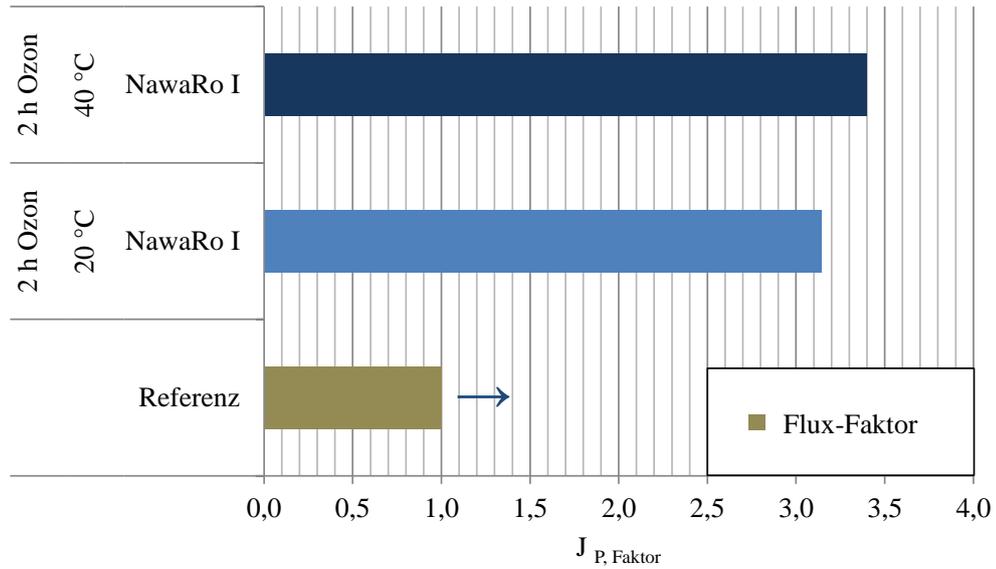


Abbildung 3.10: Flux-Faktor nach Ozonierung bei 20 °C bzw. 40 °C, 2 h; NawaRo I, Amicon 8200 Messzelle (Ultrafiltration im Labormaßstab)

In Verbindung mit der starken Viskositätssenkung kann die Ozonierung als erfolgreiche Behandlungsmethode bewertet werden. Eine LC-OCD-Analyse (Abbildung 3.11) zeigt, dass die Organik im Zentrat der Referenz zu einem großen Anteil in Form von Biopolymeren vorliegt. Nach der Ozonierung ist dieser Biopolymer-Anteil signifikant gesunken, während die Anteile an Huminstoffen und niedermolekularen Säuren steigen. Wird die ozonierte Probe über einen 0,45 µm-Filter geführt, sinkt der Anteil an Biopolymeren und Huminstoffen.

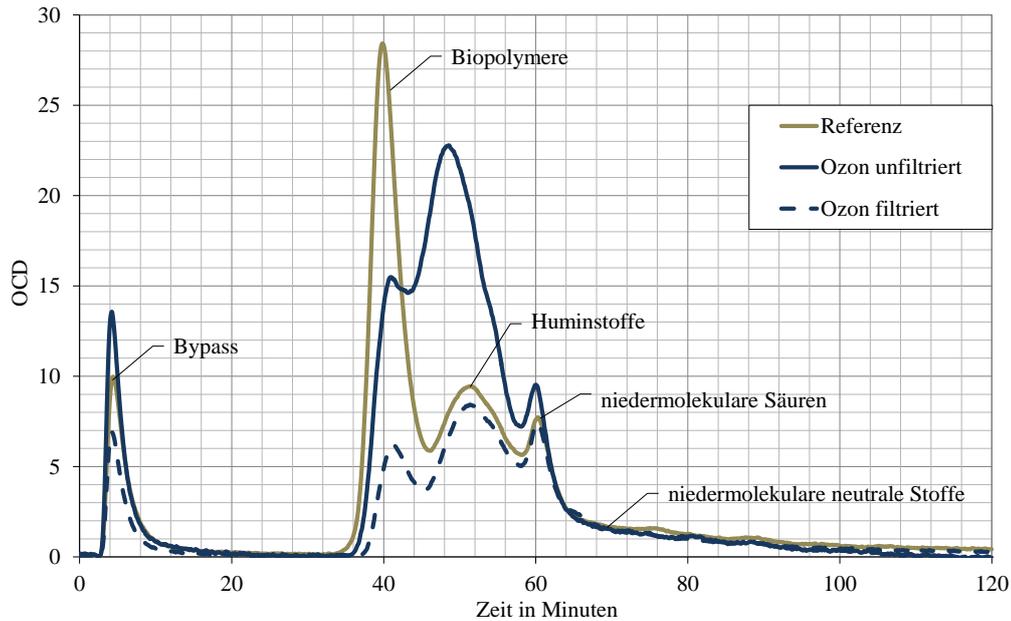


Abbildung 3.11: LC-OCD-Signal; vor und nach 2 h Ozonierung bei 40 °C, NawaRo I, unfiltriert und filtriert (mit 0,45 µm), Verdünnungen für die Messung: Referenz 1:400; ozonierte Proben: 1:800, berechnet auf 1:400

Basierend auf den vielversprechenden Ergebnissen der Laboranlage wurden Versuche im Technikumsmaßstab (sowohl der Ozonerzeugung als auch der Ultrafiltrationsanlage) durchgeführt, in denen die folgenden Betriebsparameter variiert wurden:

- Temperatur (ca. 25 °C – 70 °C)
- transmembrane Druckdifferenz
- Überströmgeschwindigkeit
- Ausbeute

Abbildung 3.12 zeigt die Permeabilität über der Temperatur für einige Gärrestzentrate vor und nach der oxidativen Vorbehandlungsmethode. Für alle Proben gilt: mit steigender Temperatur sinkt die Permeatviskosität und der Flux steigt. Die oxidative Vorbehandlungsmethode hat eine zusätzliche Erhöhung der Permeabilität zur Folge. Im realen Betrieb wird die Ultrafiltration zurzeit bei ca. 30 – 35 °C betrieben. Durch eine Erhöhung der Betriebstemperatur auf 65 °C und den Einsatz der oxidativen Vorbehandlungsmethode kann die Permeabilität im Vergleich zur Referenz bei NawaRo-Gärrest um den Faktor 2,5 gesteigert werden. Bei Abfallgärrest kann ein Permeabilitätsfaktor von 3,2 erreicht werden.

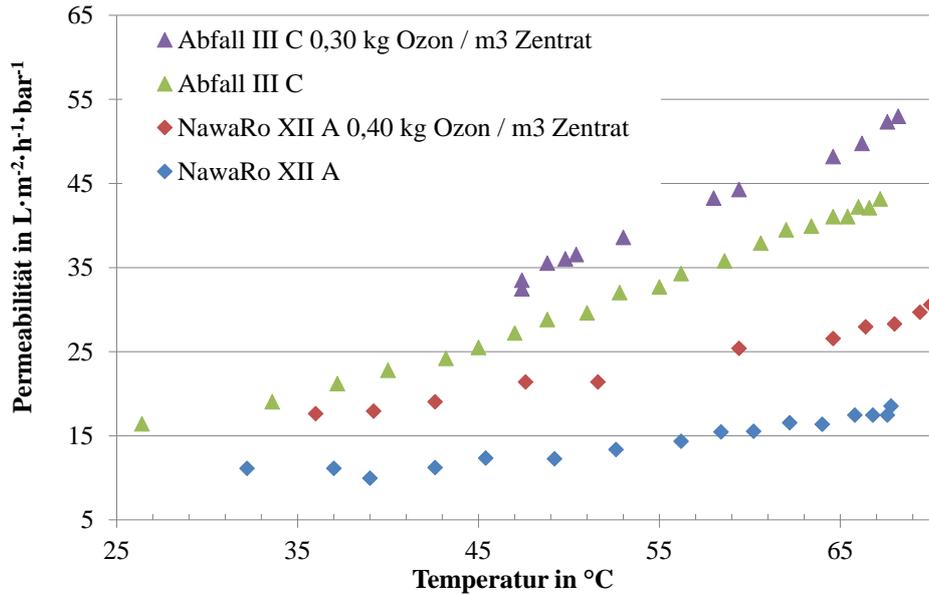


Abbildung 3.12: Permeabilität in Abhängigkeit von der Temperatur für Referenzen und ozonierte Proben, Überströmungsgeschwindigkeit 2,5 m/s, Transmembrane Druckdifferenz 1,8 – 2,5 bar

In *Abbildung 3.13* ist der Flux auf 20 °C korreliert über der transmembranen Druckdifferenz für verschiedene behandelte und unbehandelte Gärrestzentrate dargestellt. *Abbildung 3.14* zeigt die Permeabilität über der Strömungsgeschwindigkeit auf der Membran. Aufgrund der unterschiedlichen Fluidviskositäten der NawaRo- und Abfallgärreste zeigt sich hier ein unterschiedliches Verhalten.

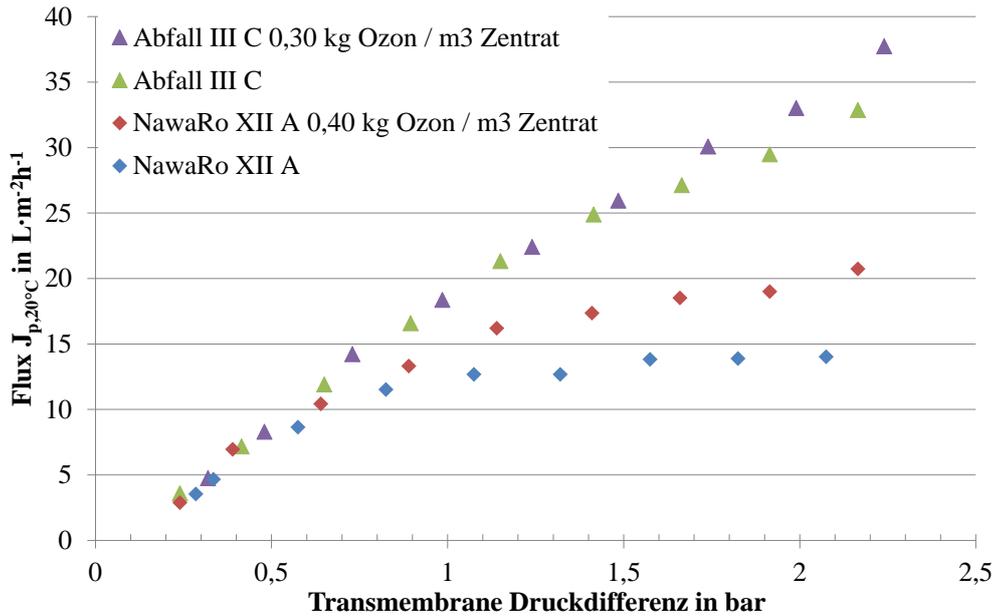


Abbildung 3.13: Flux auf 20 °C korreliert in Abhängigkeit von der transmembranen Druckdifferenz für verschiedene behandelte und unbehandelte Gärrestzentrate aus NawaRo- und Abfallanlagen, Überströmungsgeschwindigkeit 2,5 m/s

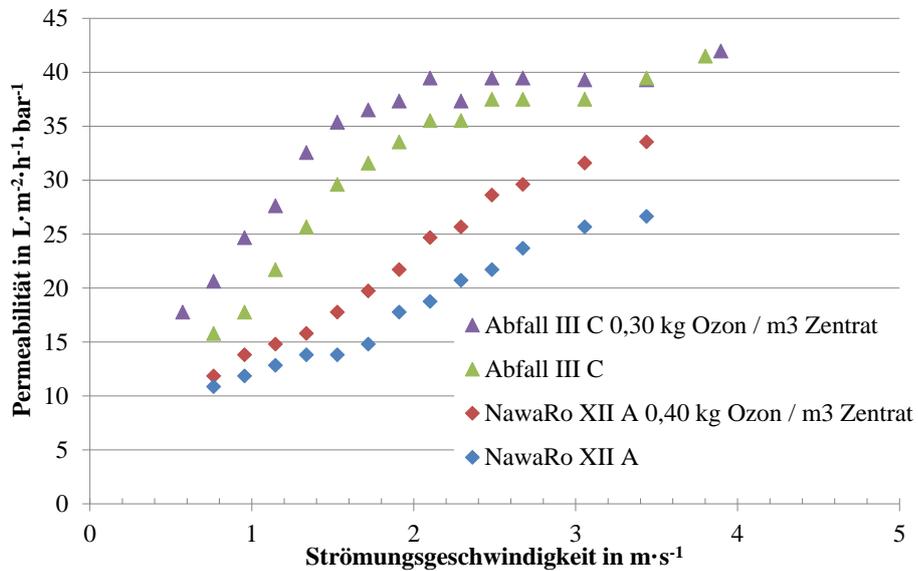


Abbildung 3.14: Permeabilität in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit für verschiedene behandelte und unbehandelte Gärrestzentrate aus NawaRo- und Abfallanlagen

Die unbehandelte NawaRo-Probe zeigt nur bis zu einer transmembranen Druckdifferenz (TMP) von 1 bar eine Steigerung durch Erhöhung des TMP. Anschließend verdichtet sich

die Deckschicht auf der Membran. Durch die geringere Viskosität und das damit verbundene turbulenteres Strömungsregime ist beim Abfall-Gärrest ein besserer Partikel-Abtransport von der Membranoberfläche gegeben. Eine Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit hat vor allem einen Einfluss auf die höherviskosen NawaRo-Proben. Die Anhebung der Überströmungsgeschwindigkeit erhöht grundsätzlich die Reynoldszahl. Bei der Abfall-Probe liegt die Reynoldszahl über den gesamten Versuchszeitraum im turbulenten Bereich, während sie bei den NawaRo-Proben maximale Werte von 5.500 bzw. 7.200 bei der ozonierten Probe erreicht. Eine weitere Permeabilitätssteigerung ist somit durch höhere Überströmungsgeschwindigkeiten möglich.

In *Abbildung 3.15* ist die Permeabilität in Abhängigkeit von der Ausbeute für verschiedene behandelte und unbehandelte Gärrestzentrate aus NawaRo- und Abfallanlagen dargestellt. In der Technikumsanlage waren technisch keine Ausbeuten über 30 – 40% realisierbar. Die Permeabilität nimmt mit Zunahme der Ausbeute ab, da das Retentat innerhalb der Ultrafiltrationsanlage aufkonzentriert wird. Die ozonierten Proben liegen für alle getesteten Ausbeuten deutlich über den Referenzproben.

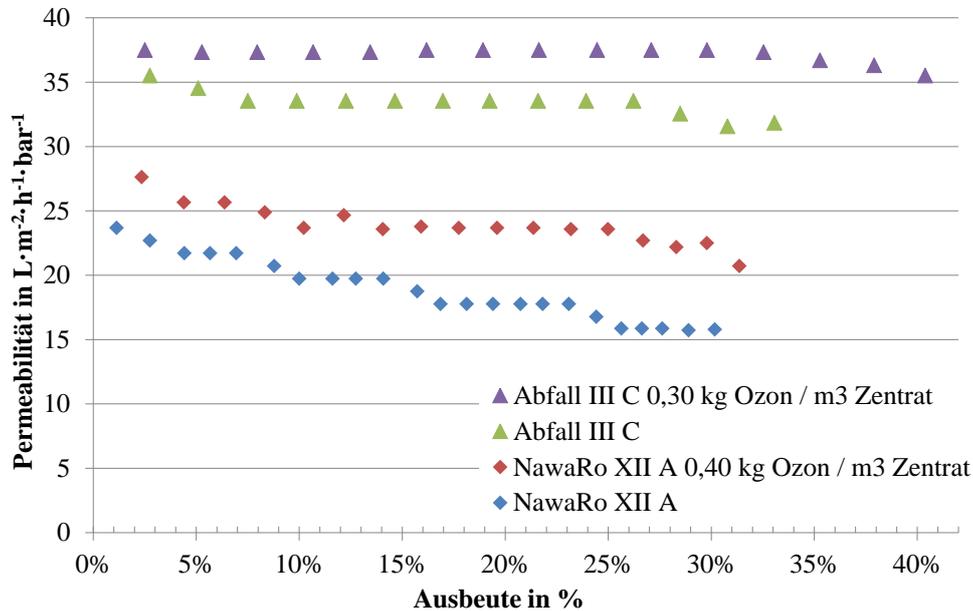


Abbildung 3.15: Permeabilität in Abhängigkeit von der Ausbeute für verschiedene behandelte und unbehandelte Gärrestzentrate aus NawaRo- und Abfallanlagen

Zusammenfassend zeigen die Ozonversuche sowohl im Labor- als auch im Technikumsmaßstab deutliches Potenzial zur Steigerung der Ultrafiltrationsleistung, so dass das Verfahren auch im Pilotmaßstab untersucht wurde (s. Abschnitt 3.3).

### 3.2.3 Effizienzsteigerung der Ultrafiltration durch Säurezugabe

Durch Zugabe von Schwefelsäure wurde der Gärrest bis zu einem pH-Wert von 2 angesäuert. Die Versuche wurden zunächst im Labormaßstab durchgeführt. *Abbildung 3.16* zeigt ein Foto von Zentratproben (nach Laborzentrifuge) und Permeatproben (nach Laborultrafiltration). Die pH-Behandlung führt zu einer deutlichen Entfärbung.

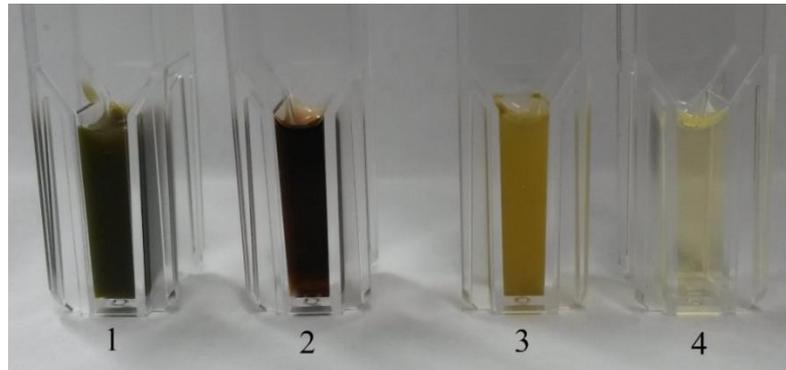


Abbildung 3.16: Ansäuern von Zentratproben (Labormaßstab, NawaRo IV)

1=Zentrat<sub>Referenz</sub> 2=Filtrat<sub>Referenz</sub> 3=Zentrat<sub>pH 2</sub> 4=Filtrat<sub>pH 2</sub>

Gleichzeitig führt die Ansäuerung zu einer deutlichen Abnahme der Zentratviskosität (*Abbildung 3.17*). Bei einer Scherrate von  $100 \text{ s}^{-1}$  sinkt die Viskosität bei pH 4,1 auf 27 %, bei pH 2,98 auf 21 % und bei pH 2,12 auf 17 % der Ausgangsviskosität.

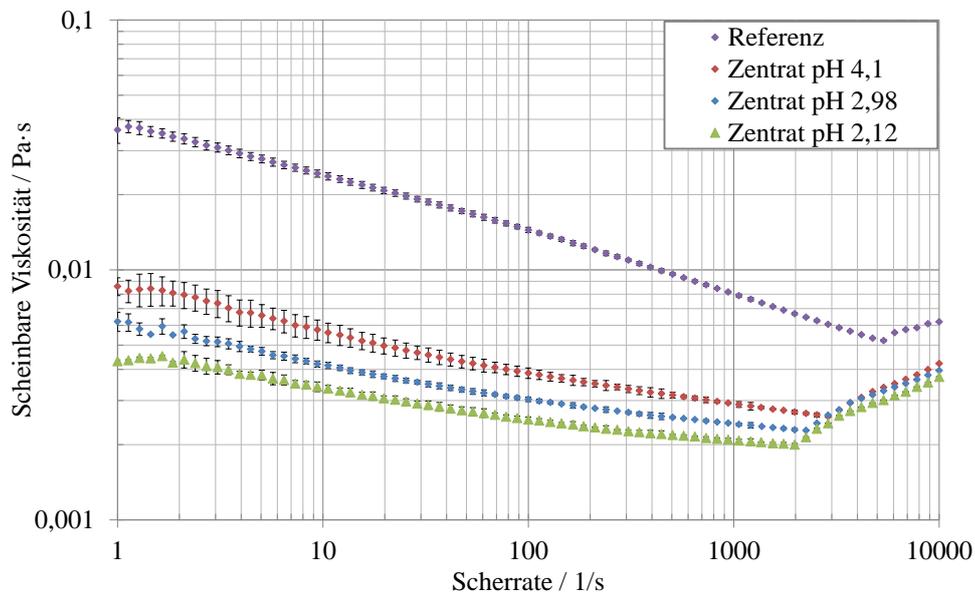


Abbildung 3.17: Viskosität nach pH-Behandlung (Labormaßstab, NawaRo I)

Auch die Fluxmessungen zeigen, dass das Ansäuern einen positiven Effekt hat. In *Abbildung 3.18* sind die Verbesserungsfaktoren der angesäuerten Gärrestzentrate auf pH 2 dargestellt.

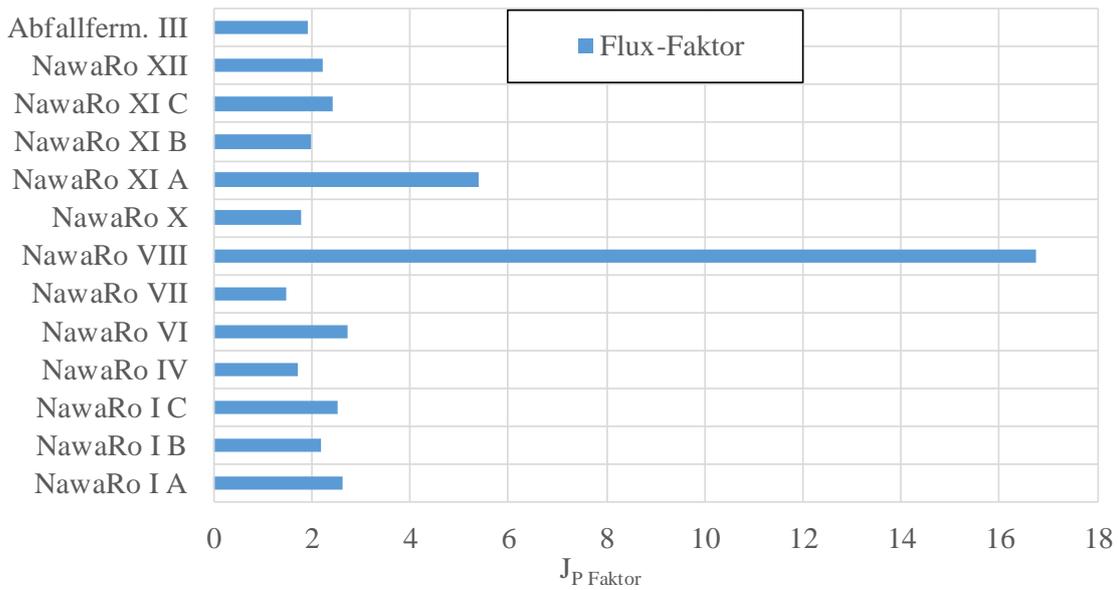


Abbildung 3.18: Flux-Faktoren nach Ansäuern von Gärresten auf pH 2 (Labormaßstab)

Es ist zu erkennen, dass die Fluxfaktoren gärrestabhängig sind und unterschiedlich ausfallen. Zudem zeigen sich auch verschiedene Fluxfaktoren bei verschiedenen Chargen aus der gleichen Biogasanlage (NawaRo XI A-C). Der Mittelwert der Flussverbesserung liegt ohne den überproportional verbesserten Gärrest NawaRo VIII bei einem Wert von  $2,41 \pm 0,97$ . Gärreste und ihre Zentrats weisen ein hohes Puffervermögen, hauptsächlich aus dem Hydrogencarbonat- und Carbonatpuffersystem, auf (Abbildung 3.19).

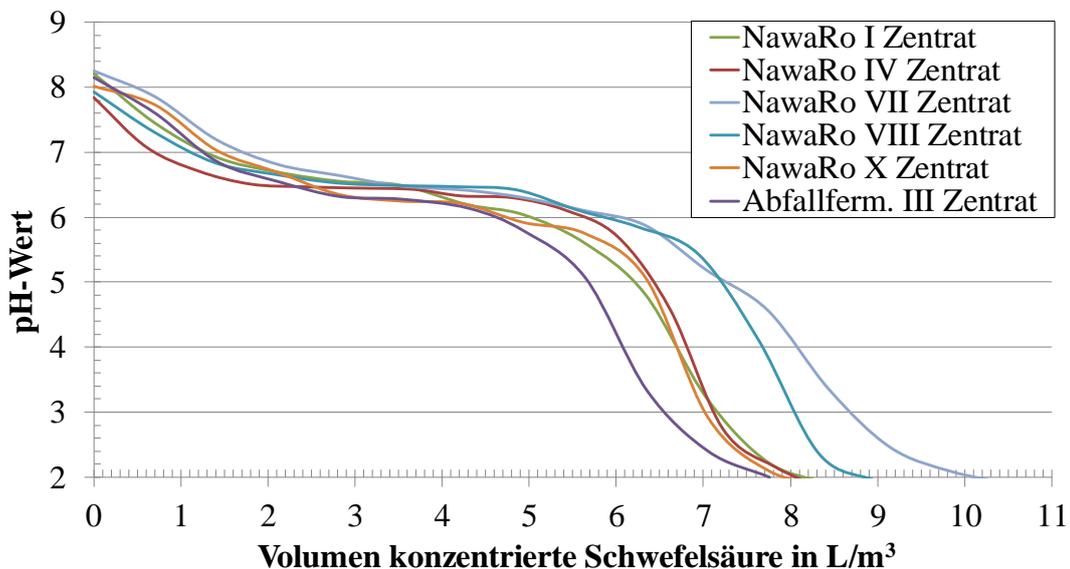


Abbildung 3.19: Titrationskurve des Gärrestes NawaRo VIII

Dies führt zu großen erforderlichen Mengen an Schwefelsäure. Für einen pH-Wert von 2 – 4 werden 6 – 10 Liter konzentrierte Schwefelsäure pro Kubikmeter Zentrats benötigt.

Die in der Technikumsanlage erzielbaren Permeabilitäten der angesäuerten Proben liegen deutlich über der Referenz (Abbildung 3.20). Dabei zeigt die angesäuerte Probe eine größere Temperaturabhängigkeit als die Referenzprobe. Bei einer Temperatur von 48 °C liegt der Permeabilitätsfaktor bei 1,8, bei 66 °C liegt der Faktor bei 2,5.

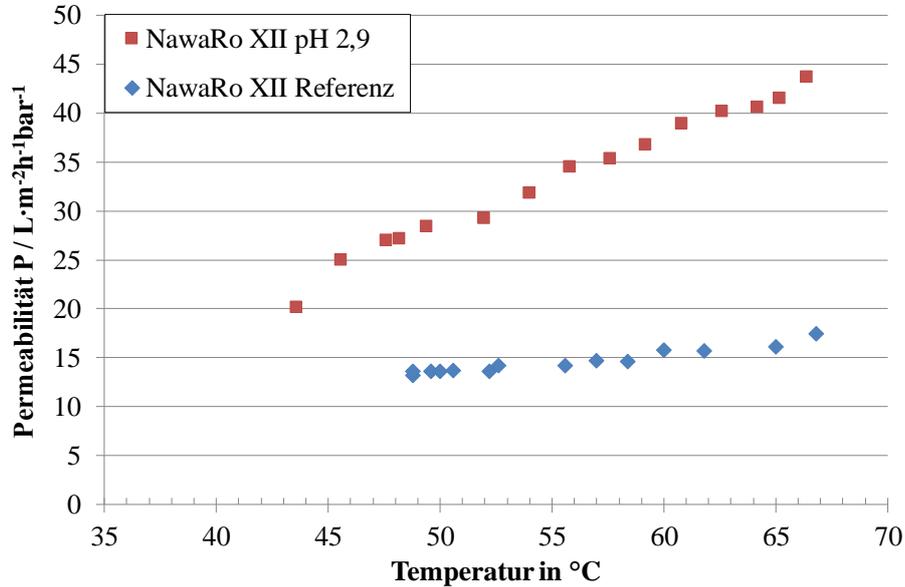


Abbildung 3.20: Permeabilität in Abhängigkeit von der Temperatur für säurebehandelten und unbehandelten Gärrestzentrat aus einer NawaRo-Anlage

Die Messergebnisse der Permeabilität in Abhängigkeit von der transmembranen Druckdifferenz sind in *Abbildung 3.21* und von der Überströmgeschwindigkeit in *Abbildung 3.22* dargestellt. Der Flux der säurebehandelten Probe lässt sich durch eine Erhöhung der transmembranen Druckdifferenz gut erhöhen. Der gemessene Fluxfaktor zwischen der behandelten und unbehandelten Probe liegt bei einer Druckdifferenz von  $\Delta p = 0,42$  bar bei Faktor 1,8 und bei einer Druckdifferenz von  $\Delta p = 1,8$  bar bei einem Faktor von 2,6. Auch die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit hat nach Ansäuerung einen durchweg positiven Einfluss. Der Permeabilitätsfaktor liegt bei einer Strömungsgeschwindigkeit von  $v = 0,76$  m·s<sup>-1</sup> bei Faktor 1,6 und bei der Strömungsgeschwindigkeit  $v = 3,34$  m·s<sup>-1</sup> bei 2,5. Beides ist auf die Absenkung der Fluidviskosität und die damit verbundene Steigerung der Reynoldszahl zurückzuführen.

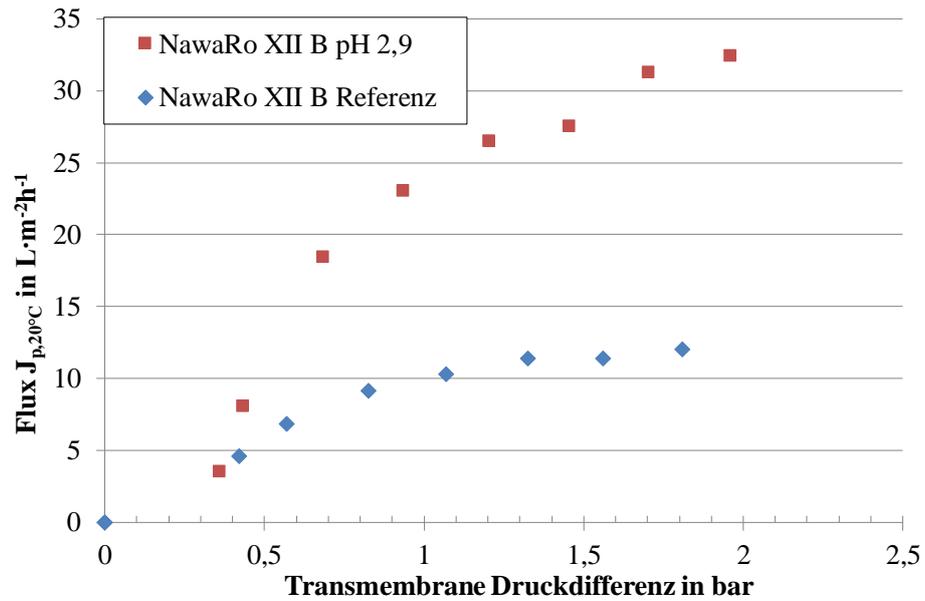


Abbildung 3.21: Flux auf 20 °C korreliert in Abhängigkeit von der transmembranen Druckdifferenz für verschiedene behandelte und unbehandelte Gärrestzentrate aus NawaRo- und Abfallanlagen, Überströmungsgeschwindigkeit 2,5 m/s

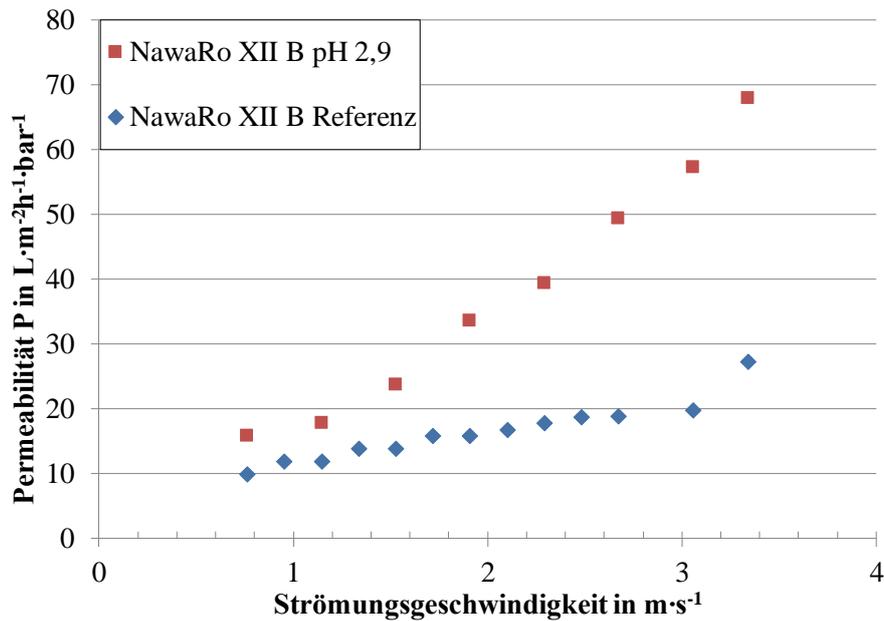


Abbildung 3.22: Permeabilität in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit für Gärrestzentrate aus NawaRo Anlagen

Die Zunahme der Ausbeute hat bei der angesäuerten Probe wie bei der Referenz eine stetige Abnahme der Permeabilität zur Folge. Der Permeabilitätsfaktor liegt über den gesamten Bereich bei 2,6.

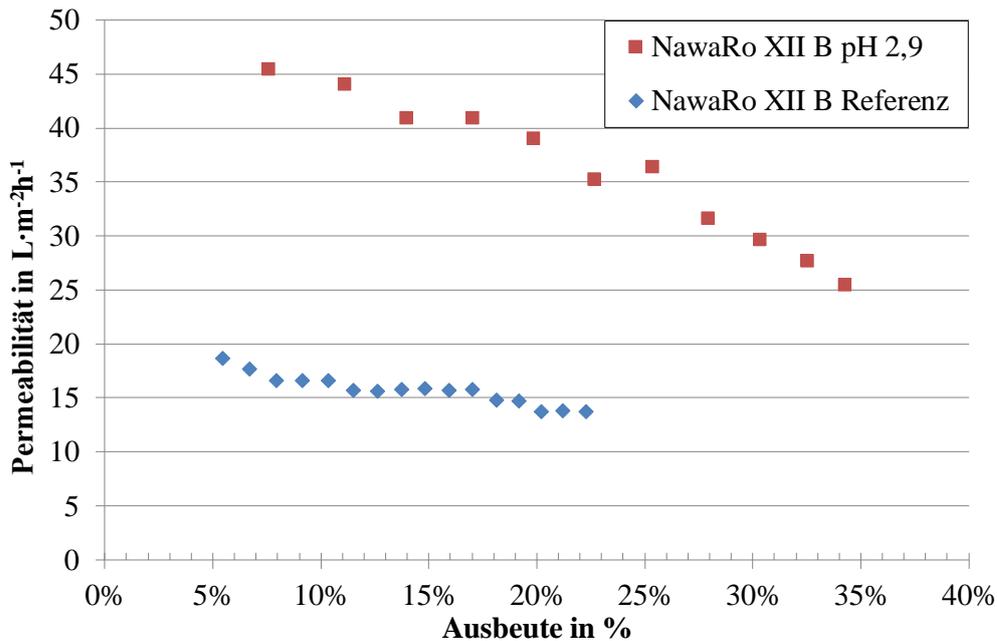


Abbildung 3.23: Permeabilität in Abhängigkeit von der Ausbeute für verschiedene behandelte und unbehandelte Gärrestzentrate aus NawaRo-Anlagen

Zusammenfassend zeigen die Ansäuerungsversuche sowohl im Labor- als auch im Technikummaßstab deutliches Potenzial zur Steigerung der Ultrafiltrationsleistung, so dass das Verfahren auch im Pilotmaßstab untersucht wurde (s. Abschnitt 3.3).

### 3.3 Arbeitspaket 3: Halbtechnische Versuche an zwei Standorten

Die Überführung der im Labor und Technikum gesammelten Ergebnisse erfolgte an zwei Standorten in Deutschland. Ein Standort befindet sich im Westen von Niedersachsen und ein weiterer Standort im Norden Nordrhein-Westfalens. Beide Standorte sind charakterisiert durch einen lokalen Nährstoffüberschuss an Phosphor oder Stickstoff und streben für eine zukunftsorientierte und wirtschaftliche Nährstoffentfrachtung der Region eine Vollaufbereitung an. Es handelt sich bei den beiden Anlagen um klassische NawaRo-Anlagen mit einer elektrischen Leistung von 1,27 MW – 2,5 MW<sub>el</sub> (Tabelle 3.4). Beide Anlagen werden mesophil betrieben (39,5 – 42,0 °C) und haben eine Verweilzeit von 40 – 65 Tagen. Die Fütterungsstrategie der Anlagen besteht zu 36 - 51 % aus Maissilage und 36 – 37 % aus Gülle. Restliche Fütterungsbestandteile sind Hafer/GPS und Zuckerrübe. Diese Anteile unterliegen größeren saisonalen Schwankungen und richten sich nach der Verfügbarkeit der Substrate.

Tabelle 3.4: Prozessparameterübersicht der Biogasanlagen des Standorts 1+2

Prozessparameter	Standort 1	Standort 2
Elektrische Leistung	2,50 MW	1,27 MW
Betriebstemperatur	Mesophil: 40,0 – 42,2 °C	Mesophil: 39,5 – 40,0 °C
Fermentationsverweilzeit	60 – 65 d	40 – 45 d
Fütterungsstrategie	36 % Rindergülle, 36 % Maissilage, 28 % Zuckerrübe	37 % Gülle/Mist 51 % Maissilage 12 % Hafer/GPS
Gärrestendlager-Volumen	15800 m <sup>3</sup>	13000 m <sup>3</sup>
Jährliche Gärrestmenge	35000 – 55000 m <sup>3</sup> /a	30000 – 35000 m <sup>3</sup> /a

In Anbetracht der jährlichen Gärrestmenge von 30000 – 55000 m<sup>3</sup>/a können beide Standorte eine Lagerkapazität für einen Zeitraum von 3,5 – 5,5 Monaten für Gärreste vorweisen. Obwohl diese Lagerkapazitäten hoch erscheinen, müssen beide Standorte nach der Novelle der Düngeverordnung [DüV17] (§ 12, 2017) zukünftig weitere Lagertanks mit einem Volumen von etwa 6700 m<sup>3</sup> (Standort 1) beziehungsweise etwa 3250 m<sup>3</sup> (Standort 2) nachrüsten und/oder eine Aufbereitungstechnik vorweisen.

### 3.3.1 Aufteilung der Feststoffe auf die Stoffströme

Die Fest-/Flüssig-Trennung wurde an den Standorten 1+2 mit einem Gärrest mit 5,8 % bzw. 7,7 % Trockenrückstand (TR) beschickt (

*Tabelle 3.5*). Durch den Schneckenpresseseparator und die Dekanterzentrifuge werden zwei verschiedene Feststoffe erzeugt. Der Feststoff des Schneckenpresseseparators (SP<sub>fest</sub>) hat einen TR von etwa 21 % mit einem Anteil von mehr als 85 % Organik. Der Feststoff beinhaltet den überwiegenden Anteil an groben Faserstoffen und großen Partikeln und kann nach einer Trocknung ggf. als Brennstoff genutzt werden (Information Standort 1). Der Feststoff des Dekanters ist mit einem TR von 19 – 24 % ebenfalls stichfest und wird auf den Höfen entweder gemeinsam mit dem Feststoff des Separators ausgetragen oder separat zur gezielten Phosphordüngung verwendet. Auf die Düngewirkung wird im folgenden Kapitel eingegangen. Das Retentat der Ultrafiltration mit einem TR von 3,4 – 4,3 % wurde bei den durchgeführten Versuchen in das Gärrestlager verworfen. Vom realen Anlagenbetrieb im volltechnischen Maßstab ist bekannt, dass das Retentat erneut der Fermentation zugeführt werden

kann, um weiteres Biogas zu produzieren. Eigene Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass die Biogasausbeute dieser Fraktion ohne weiteren Aufschluss sehr gering ist. Alternativ kann das Retentat erneut der Fest-/Flüssig-Trennung zugeführt werden, um insbesondere partikulären und hochviskosen Feststoff abzutrennen.

Tabelle 3.5: Trockenrückstände (TR) und organische Trockenrückstände (oTR) für alle Separationsschritte des Standorts 1+2

	Gärrest	SP <sub>flüssig</sub>	SP <sub>fest</sub>	DEK <sub>flüssig</sub>	DEK <sub>fest</sub>	UF <sub>Filtrat</sub>	UF <sub>Retentat</sub>	UO <sub>Retentat</sub>	UO <sub>Permeat</sub>
	Value Δs	Value Δs	Value Δs	Value Δs	Value Δs	Value Δs	Value Δs	Value Δs	Value Δs
<b>Standort 1</b>									
TR %	5,8 ± 0,4	4,5 ± 0,8	21,1 ± 0,4	1,9 ± 0,0	19,1 ± 0,7	1,0 ± 0,0	3,4 ± 0,3	3,6 ± 0,6	0,002 ± 0,0
oTR % TR	72,8 ± 1,0	70,6 ± 1,7	87,1 ± 0,6	59,5 ± 2,7	75,8 ± 1,8	48,9 ± 14,4	70,9 ± 0,4	31,8 ± 8,7	0,000 ± 0,0
<b>Standort 2</b>									
TR %	7,7 ± 0,5	5,6 ± 0,3	20,8 ± 1,8	2,2 ± 0,1	24,1 ± 0,3	1,3 ± 0,1	4,3 ± 0,3	4,5 ± 0,7	0,001 ± 0,0
oTR % TR	71,2 ± 0,3	64,4 ± 0,6	84,9 ± 1,0	55,5 ± 2,5	65,2 ± 0,8	27,6 ± 2,7	71,5 ± 0,7	43,2 ± 1,1	0,000 ± 0,0

Das Permeat der Ultrafiltration (UF<sub>Filtrat</sub>) ist partikelfrei. Der verbleibende TR ist auf gelöste und kolloidale, vorwiegend anorganische Stoffe zurückzuführen. Das Retentat der Umkehrosmose (UO<sub>Retentat</sub>) liegt mit einem TR von 3,6 – 4,5 % und einem oTR von 32 – 43 % überwiegend anorganisch vor. In dieser Fraktion befinden sich gelöste Salze des Gärrestes und kleine Mengen an UF-membrangängigen, niedermolekularen und organischen Komponenten. Es handelt sich dabei um niedermolekulare Peptide/Proteine und Huminstoffe, die eine intensive Trübung der Retentates verursachen.

Im Permeat der letzten Umkehrosmosestufe (UO<sub>Permeat</sub>) ist nahezu kein Trockenrückstand oder organischer Trockenrückstand mehr messbar. Die Abtrennung von Partikeln und Salzen entspricht näherungsweise 100 %.

### 3.3.2 Aufteilung der Nährstoffe auf die Stoffströme

In analoger Vorgehensweise sind wurden alle Separationsschritte auf die folgenden Nährstoffkomponenten untersucht (Tabelle 3.6). Die höchsten Nährstoffkonzentrationen wurden bei den Gärresten beider Standorte für Gesamtstickstoff (4,0 – 5,1 kg·t<sup>-1</sup>) und Kalium (4,6 – 5,0 kg·t<sup>-1</sup>) gemessen. Der Gesamtstickstoff des Gärrestes besteht zu 43 – 59 % aus direkt verfügbarem Ammoniumstickstoff. Die Feststofffraktion des Schneckenpressenseparators (SP<sub>fest</sub>) ist neben den bereits beschriebenen organischen Feststoffgehalten durch eine Erhöhung der Stickstoff- und Phosphorkonzentrationen gekennzeichnet. Durch den Dekanter

lässt sich eine weitere Feststofffraktion ( $DEK_{fest}$ ) mit hohen Stickstoff- und Phosphorkonzentrationen erzeugen. Bei beiden Feststofffraktionen handelt es sich damit um organische N/P-Dünger.

Tabelle 3.6: Nährstoffkonzentrationen für Gesamtstickstoff ( $N_{total}$ ), Ammoniumstickstoff ( $NH_4-N$ ), Phosphor ( $P_2O_5$ ) und Kalium ( $K_2O$ ) für alle Separationsschritte des Standorts 1+2

	Gärrest	SP <sub>flüssig</sub>	SP <sub>fest</sub>	DEK <sub>flüssig</sub>	DEK <sub>fest</sub>	UF <sub>Filtrat</sub>	UF <sub>Retentat</sub>	UO <sub>Retentat</sub>	UO <sub>Permeat</sub>
	Wert $\Delta s$	Wert $\Delta s$	Wert $\Delta s$	Wert $\Delta s$	Wert $\Delta s$	Wert $\Delta s$	Wert $\Delta s$	Wert $\Delta s$	Wert $\Delta s$
<b>Standort 1</b>									
$N_{total}$ $kg \cdot t^{-1}$	4,0 ± 0,1	3,6 ± 0,2	6,0 ± 0,5	2,4 ± 0,2	9,7 ± 0,5	1,8 ± 0,1	3,4 ± 0,5	4,6 ± 0,4	0,014 ± 0,0
$NH_4-N$ $kg \cdot t^{-1}$	1,7 ± 0,2	1,8 ± 0,2	2,4 ± 0,2	1,5 ± 0,1	2,4 ± 0,2	1,6 ± 0,1	1,7 ± 0,2	4,0 ± 0,3	0,010 ± 0,0
$P_2O_5$ $kg \cdot t^{-1}$	1,6 ± 0,1	1,1 ± 0,3	4,7 ± 0,7	0,3 ± 0,0	6,1 ± 0,4	0,0 ± 0,0	0,6 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,000 ± 0,0
$K_2O$ $kg \cdot t^{-1}$	4,6 ± 0,2	4,8 ± 0,3	4,4 ± 0,2	4,2 ± 0,1	4,7 ± 0,0	4,3 ± 0,2	4,6 ± 0,2	10,1 ± 0,7	0,001 ± 0,0
<b>Standort 2</b>									
$N_{total}$ $kg \cdot t^{-1}$	5,1 ± 0,1	4,7 ± 0,1	6,4 ± 4,1	3,2 ± 0,2	12,0 ± 2,7	2,4 ± 0,2	4,8 ± 0,2	5,8 ± 1,0	0,017 ± 0,0
$NH_4-N$ $kg \cdot t^{-1}$	3,0 ± 0,1	3,0 ± 0,1	3,1 ± 1,4	2,6 ± 0,1	4,4 ± 1,6	2,5 ± 0,1	3,0 ± 0,1	5,7 ± 1,0	0,015 ± 0,0
$P_2O_5$ $kg \cdot t^{-1}$	2,4 ± 0,1	2,1 ± 0,1	5,9 ± 3,0	0,4 ± 0,1	11,0 ± 1,0	0,2 ± 0,2	0,9 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,001 ± 0,0
$K_2O$ $kg \cdot t^{-1}$	5,0 ± 0,2	5,3 ± 0,2	4,7 ± 1,3	4,9 ± 0,2	5,3 ± 0,8	4,9 ± 0,6	5,3 ± 0,2	11,0 ± 1,8	0,019 ± 0,0

Das Retentat der Umkehrosiose ( $UO_{Retentat}$ ) weist hohe Konzentrationen an Kalium (10,1 – 11,0  $kg \cdot t^{-1}$ ) und Gesamtstickstoff (4,6 – 5,8  $kg \cdot t^{-1}$ ) auf, wobei der Gesamtstickstoff zu 87 – 98 % aus direkt verfügbarem Ammoniumstickstoff besteht. Das Retentat der Umkehrosiose repräsentiert damit einen hochwertigen N/K-Dünger. Bei volltechnischen Ausführungen wird das Retentat der Umkehrosiose durch eine weitere Konzentratstufe um einen weiteren Faktor 2 – 3 aufkonzentriert, so dass Ammoniumkonzentrationen  $> 10 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$  vorliegen [Brü14]. Eine zusätzliche Konzentratstufe konnte im Rahmen dieses Projektes nicht getestet werden.

Das Permeat der Umkehrosiose ( $UO_{Permeat}$ ) verlässt den Prozess als aufgereinigtes Wasser (siehe *Abbildung 3.24*). Standort 1 weist grundsätzlich bessere Ablaufqualitäten als Standort 2 auf, was auf die Betriebstemperatur zurückgeführt werden kann. Der Umkehrosiosebetrieb sollte eine Temperatur von 20 – 25 °C nicht überschreiten. Die Pilotanlage wurde im Winter ( $< 5 \text{ °C}$ ) am Anlagenstandort 1 und im Hochsommer am Standort 2 betrieben. Beim Standort 2 war eine Betriebstemperatur von 30 – 35 °C nicht zu unterschreiten, da im Pilotmaßstab keine ausreichende Kühlung zur Verfügung stand. Die Realisierung einer Membranbetriebstemperatur von 20 – 25 °C ist im volltechnischen Maßstab unproblematisch, da ausreichend große Tischkühler/Kühltürme zur Verfügung stehen.

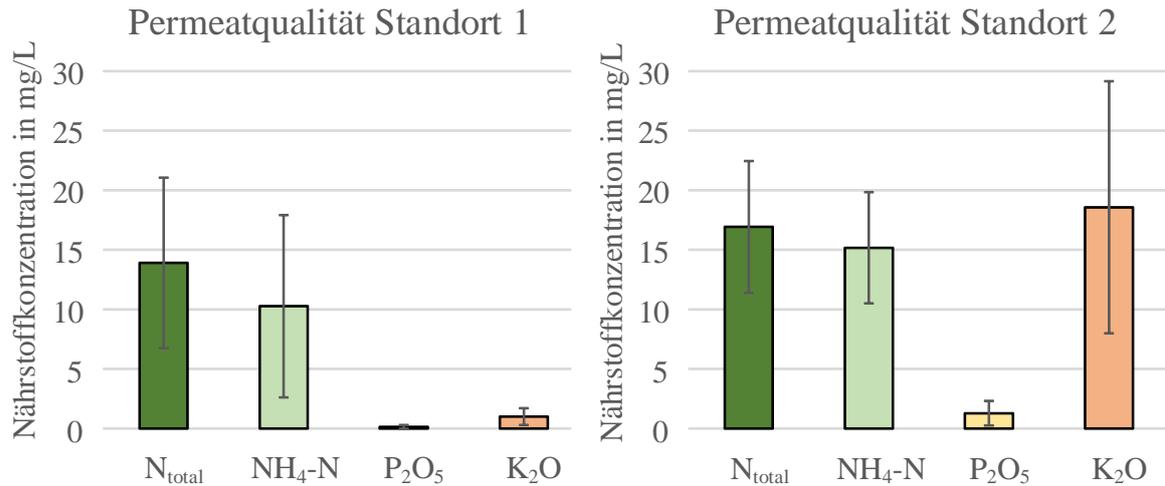


Abbildung 3.24: Nährstoffkonzentrationen im Prozesswasser (UO<sub>Permeat</sub>) des Vollaufbereitungsverfahrens für beide Standorte

Abschließend ist zu sagen, dass die Permeatqualitäten an beiden Standorten sehr gut sind. Es liegen CSB Konzentrationen  $< 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  und Nährstoffkonzentrationen  $< 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  vor. Vergleicht man die gezeigten Werte mit den Anforderungen an die Ablaufqualität eines kommunalen Klärwerkes [AbwV17] der Größenklasse 5, so erfüllen beide Permeate nahezu die gestellten Anforderungen ( $\text{CSB} \leq 75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{N}_{\text{total}} \leq 13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{NH}_4\text{-N} \leq 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 \leq 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Bedenkt man weiterhin, dass es sich bei der Anlage um eine 15 – 20 Jahre alte Pilotanlage handelt, die bei nicht idealen Bedingungen betrieben wurde, liegen die erzielten Permeatqualitäten in einem sehr guten Bereich.

### 3.3.3 Massen- und Nährstoffbilanzen

Auf Basis der gemessenen Konzentrationen und Volumenströme wurden Massenbilanzen für die Gesamtmasse, das Wasser und den Trockenrückstand ausgearbeitet und auf die gesamten jährlichen Gärrestmengen beider Standorte hochgerechnet. Der Eingangsmassenstrom in die Anlage des Standortes 1 beträgt 150 t/d (etwa 55000 t/a) und für den Standort 2 sind es 90 t/d (etwa 33000 t/a). Die Massenbilanzen für den Standort 1 und 2 sind in *Abbildung 3.25* und *Abbildung 3.26* dargestellt. Am Standort 1 fallen insgesamt 32 t/d Feststoffdüngerfraktionen mit einer TR-Fracht von 6,3 t/d an. Das entspricht einem relativen Massenanteil von 21,3 % der Eingangsmasse. Die Ultrafiltration überführt alle vorliegenden Partikel in die Retentatphase, die mit einem Gesamtmassenstrom von 47 t/d die Anlage in Richtung Endlager verlässt. In einer volltechnischen Ausführung würde dieser Massenstrom vor

die Fest-/Flüssig-Trennung rezirkuliert werden, um die Gesamtausbeute des Gesamtverfahrens an Prozesswasser (Permeat), Flüssig- und Feststoffdünger zu erhöhen. In der Umkehrosmose werden 22,0 t/d als Flüssigdünger und 56,0 t/d als Permeat abgetrennt. Der Flüssigdünger macht bei dieser Verfahrensweise etwa 15 % der Eingangsmasse aus, 37 % liegen als Permeat vor. Bei einer Rückführung des Retentats in den Dekanter lässt sich die Permeatausbeute rechnerisch auf 54 % erhöhen. Dies ist mit Literaturangaben in recht guter Übereinstimmung (48 – 50 % Permeatausbeute) [CDT13, DLF15].

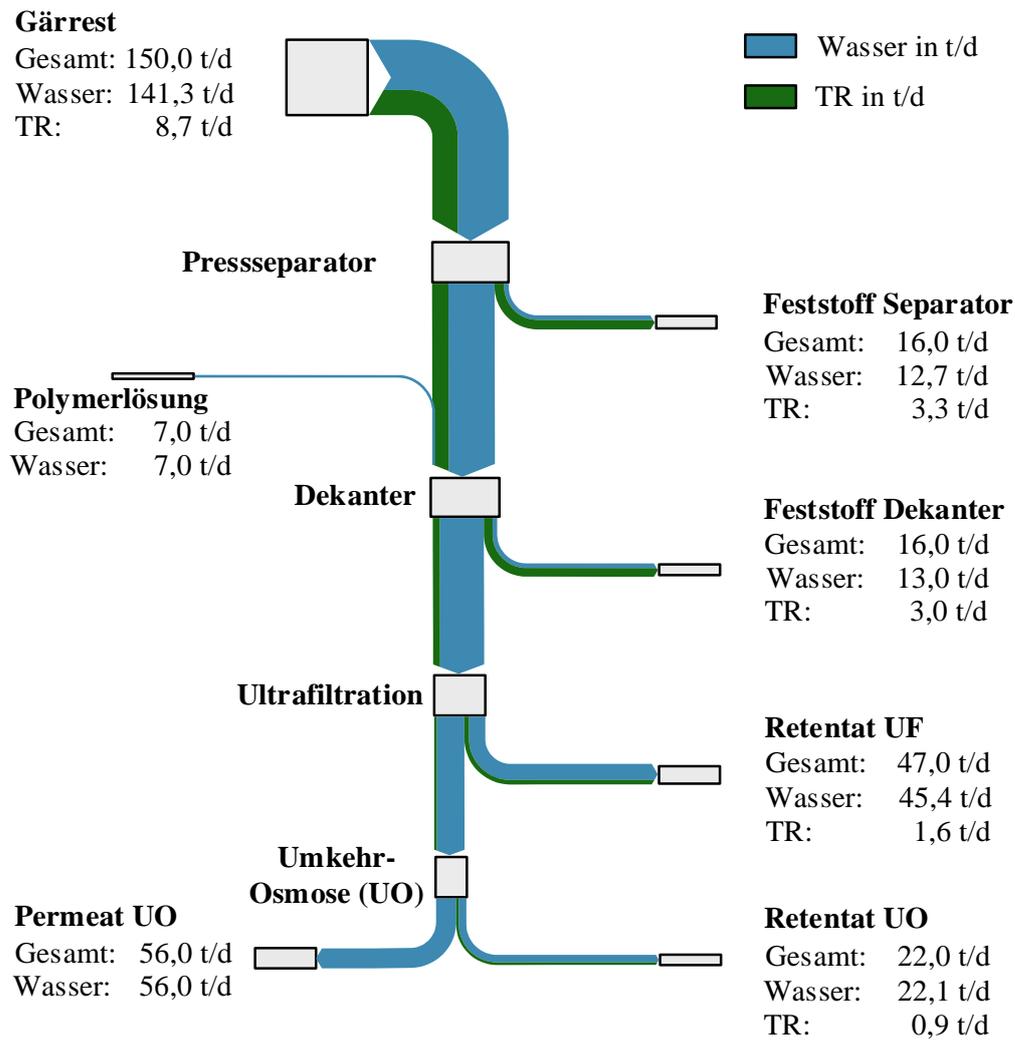


Abbildung 3.25: Sankey-Diagramm (Standort 1) für den Gesamtmassenstrom, Wassermassenstrom und TR-Massenstrom

Am Standort 2 fallen durch den höheren Eingangsfeststoffgehalt insgesamt 24,1 t/d bzw. 26,8 % des Eingangsmassenstroms als Feststoffdünger an. An der Ultrafiltration werden

21,3 t/d bzw. 23,7 % der Eingangsmasse abgetrennt. Es entstehen 34,1 t/d Permeat (Prozesswasser) und 14,3 t/d Retentat (Flüssigdünger). Die Permeatausbeute beträgt wie am Standort 1 etwa 38 %. Für den Flüssigdünger beträgt der Anteil ebenfalls 15 – 16 %.

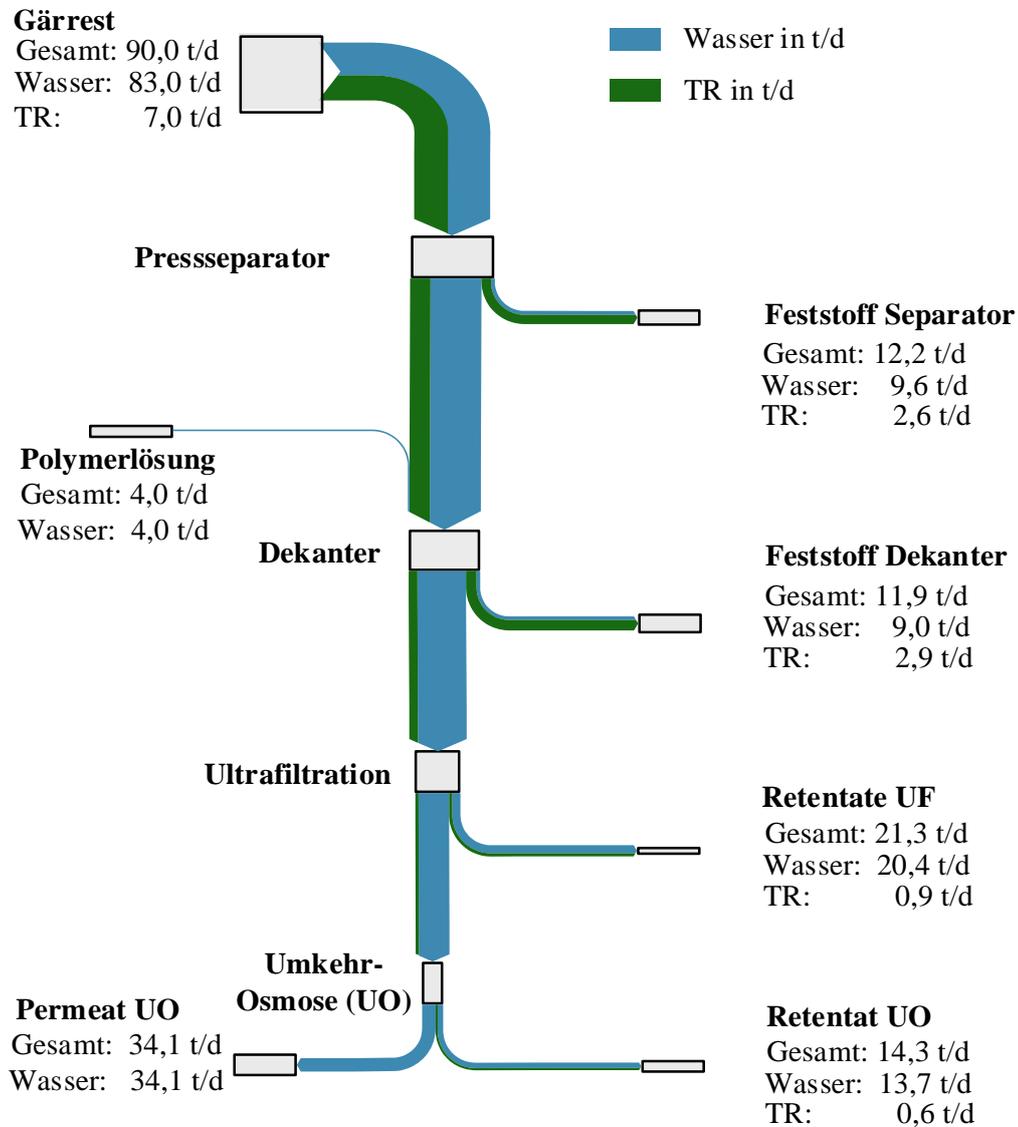


Abbildung 3.26: Sankey-Diagramm (Standort 2) für den Gesamtmassenstrom, Wassermassenstrom und TR-Massenstrom

Insgesamt zeigt sich für beide Standorte in Bezug auf Massenaufteilung und Feststoffseparation ein sehr vergleichbares Bild. Der Presseseparator und der Dekanter tragen in gleicher Weise zur Feststoffentfrachtung bei. Beide Separatoren trennen zwischen 72 – 79 % des Feststoffes ab und erzeugen damit einen stichfesten Feststoffdünger mit Feststoffgehalten von 19,1 – 24,1 %. Das Retentat der Umkehrosmose ist partikelfrei und beinhaltet nur gelöste Salze und Nährstoffe. Es fällt zu 15 – 16 % im Gesamtverfahren an. Das Permeat der

Umkehrosmose (Prozesswasser) wurde an beiden Standorten zu 37 – 38 % aus dem System gewonnen (s. *Abbildung 3.27* für Standort 1 und *Abbildung 3.28* für Standort 2).

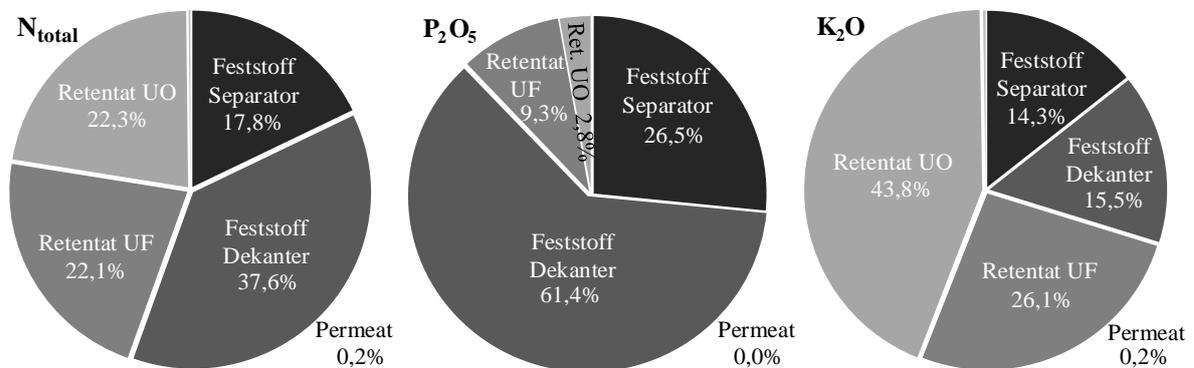


Abbildung 3.27: Aufteilung der Nährstoffe (Standort 1) für Gesamtstickstoff ( $N_{total}$ ) Phosphor ( $P_2O_5$ ) und Kalium ( $K_2O$ )

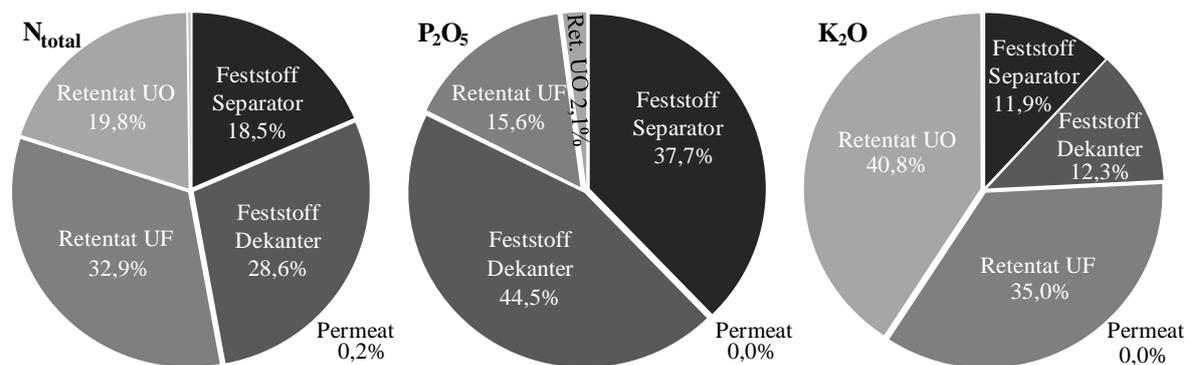


Abbildung 3.28: Aufteilung der Nährstoffe (Standort 2) für Gesamtstickstoff ( $N_{total}$ ) Phosphor ( $P_2O_5$ ) und Kalium ( $K_2O$ )

Phosphor wird an beiden Standorten zu über 80% in den Feststoffdünger überführt. Auffällig ist, dass sich nach dem Schneckenpressenseparator durch den Dekanter noch erhebliche Mengen an Phosphor abscheiden lassen. Die gemessenen Werte decken sich mit Literaturwerten für die, an den Feststoff gebundene Phosphorseparation [LFS12].

Kalium folgt an beiden Standorten als gelöste Komponente im Wesentlichen der Massenaufteilung des Gesamtverfahrens und wird nur im Umkehrosmoseschritt aufkonzentriert. Im Permeat befinden sich nur sehr kleine Mengen an Kalium.

### 3.3.4 Einfluss auf Membranleistung und Energieverbrauch

Die in Kapitel 3.2.2 und 3.2.3 dargestellten Optimierungsmethoden der Ultrafiltration durch Temperaturerhöhung, Ozoninjektion und Ansäuerung wurden an beiden Standorten auf die Übertragbarkeit auf eine Pilotanlage hin untersucht. Weiterhin wurden, wie auch bei der Anlage im Technikums-Maßstab, die Effekte der Überströmungsgeschwindigkeit und transmembranen Druckdifferenz betrachtet. Dafür wurde mit dem Schneckenpresseseparator und der Dekanterzentrifuge, wie oben beschrieben, eine Menge von etwa 10 m<sup>3</sup> Zentrat hergestellt, das im Folgenden mit der Ultrafiltration und Umkehrosiose verarbeitet wurde. Durch diese semi-kontinuierliche Betriebsweise konnten sehr konstante Zulaufwerte zur Ultrafiltration realisiert werden. Eine beispielhafte Darstellung der über die Zeit gemessenen Membranleistung ist in *Abbildung 3.29* für die Referenz des Standortes 2 bei 74,4 °C dargestellt.

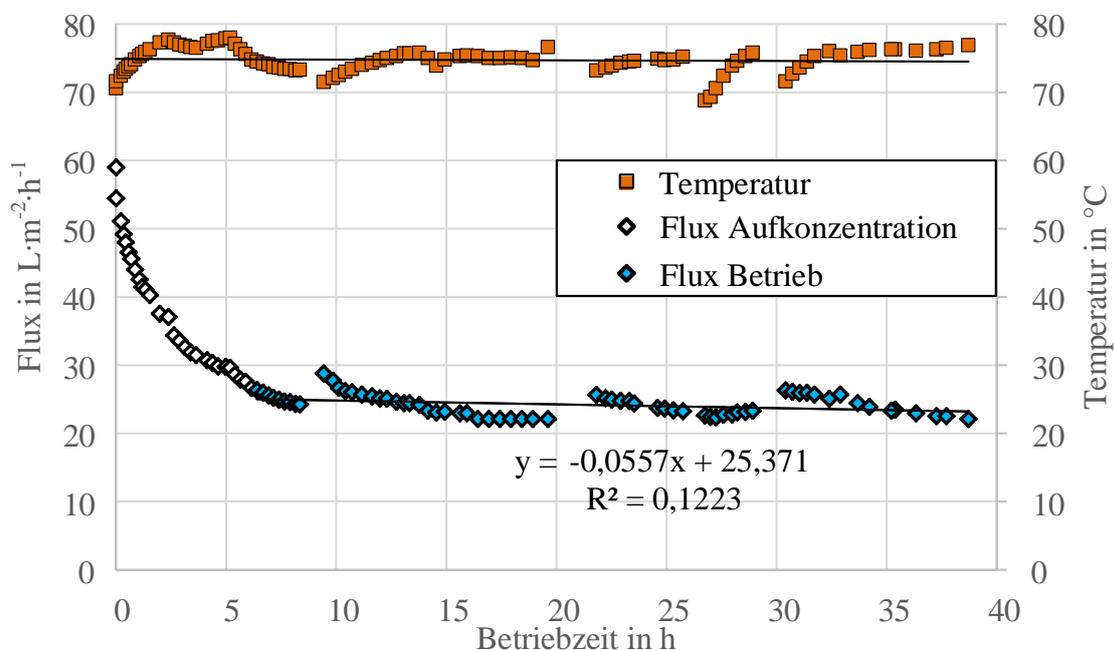


Abbildung 3.29: Beispielhafte Darstellung der Flussleistung (Flux) und Temperatur über der Betriebszeit, Standort 2, Referenz Messung bei 74,4 °C, Überströmungsgeschwindigkeit 4,82 m·s<sup>-1</sup>, Transmembrane Druckdifferenz 3,9 bar

Die Flussleistung startet zu Beginn bei einem Flux von 60 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> und fällt innerhalb von 5 – 6 Betriebsstunden durch die Aufkonzentrierung auf einen näherungsweise konstanten Wert von 25 – 30 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> ab. Innerhalb der Anfahrphase wird durch kontinuierliches Ausschleusen von Filtrat und Retentat eine Ausbeute von 70 % eingestellt.

In analoger Weise wurden an beiden Standorten Referenzkurven und Optimierungszustände vermessen und ausgewertet. Eine Übersicht der durchgeführten Versuche ist in *Tabelle 3.7* zusammengefasst. Der Versuch *Referenz kalt* stellt den aktuellen Status-Quo der Gärrestaufbereitung dar. Als erste Optimierung wurde die Temperatur auf 66 – 74 °C erhöht (*Referenz heiß I*) und anschließend die Strömungsgeschwindigkeit von 5 m/s auf 3 m/s herabgesetzt (*Referenz heiß II*). Die Versuchsreihe *Ozontest heiß I* wurde mit einer spezifischen Ozonkonzentration von 20 mg<sub>Ozon</sub>/g<sub>oTR</sub> getestet, die Versuchsreihe *Ozontest heiß II* mit einer Ozondosis von 30 mg<sub>Ozon</sub>/g<sub>oTR</sub>. Für den Standort 1 wurde weiterhin eine Ansäuerung bei hoher Temperatur und einem pH-Wert von 2,9 untersucht (*Säuretest heiß*).

Die verschiedenen Versuchsreihen wurden über effektive Versuchszeiten von 19,3 h – 47 h betrieben. Für zwei der Versuchsreihen liegen nur Kurzzeittests vor, die jedoch auf ihre Reproduzierbarkeit hin überprüft wurden. Kumuliert ergibt sich eine effektive Betriebszeit der Anlage von etwa 280 h oder umgerechnet 35 effektiven Manntagen für den Ultrafiltrationsbetrieb. In dieser Betrachtung sind die Einfahrkurven und Reinigungsprozeduren nicht enthalten, die den Wert in etwa verdoppeln würden.

Tabelle 3.7: Übersicht der getesteten Versuchsreihen zur Optimierung, T= Temperatur, v= Überströmungsgeschwindigkeit, Δp= transmembrane Druckdifferenz, t= effektive Betriebszeit, grau= Kurzzeittest

Versuchsreihe	Standort 1		Standort 2	
Referenz kalt 5 m/s	T= 41,5 °C v= 4,2 m/s	Δp= 4,0 bar	T= 44,4 °C v= 4,7 m/s	Δp= 3,6 bar t= 30,2 h
Referenz heiß I 5 m/s	T= 65,5 °C v= 4,8 m/s	Δp= 3,6 bar t= 47,0 h	T= 74,4 °C v= 4,8 m/s	Δp= 3,9 bar t= 32,3 h
Referenz heiß II 3 m/s	T= 62,9 °C v= 3,1 m/s	Δp= 3,9 bar	T= 72,6 °C v= 3,0 m/s	Δp= 3,8 bar t= 29,6 h
Ozontest heiß I 5 m/s 20 mg <sub>Ozon</sub> /g <sub>oTR</sub>	T= 67,4 °C v= 4,8 m/s	Δp= 4,1 bar 20,4 mg <sub>Ozon</sub> /g <sub>oTR</sub> t= 19,3 h	T= 69,4 °C v= 4,8 m/s	Δp= 3,3 bar 20,9 mg <sub>Ozon</sub> /g <sub>oTR</sub> t= 32,2 h
Ozontest heiß II 5 m/s 30 mg <sub>Ozon</sub> /g <sub>oTR</sub>	T= 67,4 °C v= 4,8 m/s	Δp= 3,9 bar 29,5 mg <sub>Ozon</sub> /g <sub>oTR</sub> t= 28,0 h	T= 73,2 °C v= 4,6 m/s	Δp= 3,7 bar 29,7 mg <sub>Ozon</sub> /g <sub>oTR</sub> t= 29,7 h
Säuretest heiß pH= 3	T= 67,2 °C v= 3,8 m/s	Δp= 4,0 bar pH= 2,9 t= 29,5 h	---	

Eine Zusammenfassung der Flussleistungen von Referenzen und optimierten Verfahrensweisen für den Standort 1 und 2 ist in *Abbildung 3.30* dargestellt.

Für den Standort 1 betrug der Referenzfluss  $20,5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , am Standort 2 betrug er  $17,6 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  und liegt damit 14 % niedriger als der Referenzfluss der Anlage am Standort 1. Durch Erhöhung der Prozesstemperatur auf ca.  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  (*Referenz heiß I*) ließ sich die Flussleistung am Standort 1 um 50 % und am Standort 2 um 38 % steigern. Die Versuchsreihe *Referenz heiß II* bei hoher Temperatur, aber reduzierter Überströmungsgeschwindigkeit (3 m/s statt 5 m/s) liegt im Vergleich zur Referenz (*Referenz kalt*) bei leicht erhöhten Flussleistungen. Die Ozonierung mit 20 bzw. 30  $\text{mg}_{\text{Ozon}}/\text{g}_{\text{OTR}}$  (*Ozontests heiß I und heiß*) zeigt einen signifikanten Einfluss auf die Flussleistung. Der *Ozontest heiß II* zeigt im Vergleich zur *Referenz kalt* eine Flusssteigerung um den Faktor 2,5 bzw. + 150 % am Standort 1 und um den Faktor 1,94 bzw. + 94 % am Standort 2. Die Versuchsreihe *Säure heiß* bei einem pH-Wert von 2,9 am Standort 1 zeigte ebenfalls eine Flusssteigerung um den Faktor 2.

Zusammenfassend konnten im Pilotbetrieb demnach drei Betriebsweisen identifiziert werden, die die Flussleistung der Ultrafiltrationsmembran wesentlich erhöhten. Die Säurebehandlung wurde trotz der deutlichen Fluxerhöhung aufgrund von Problemen in der folgenden Prozesskette durch die eingebrachten Sulfatmengen, die Überführung des zuvor feststoffgebundenen Phosphos in Lösung und das damit verbundene Scaling auf der Umkehrosomosemembran nicht weiterverfolgt.

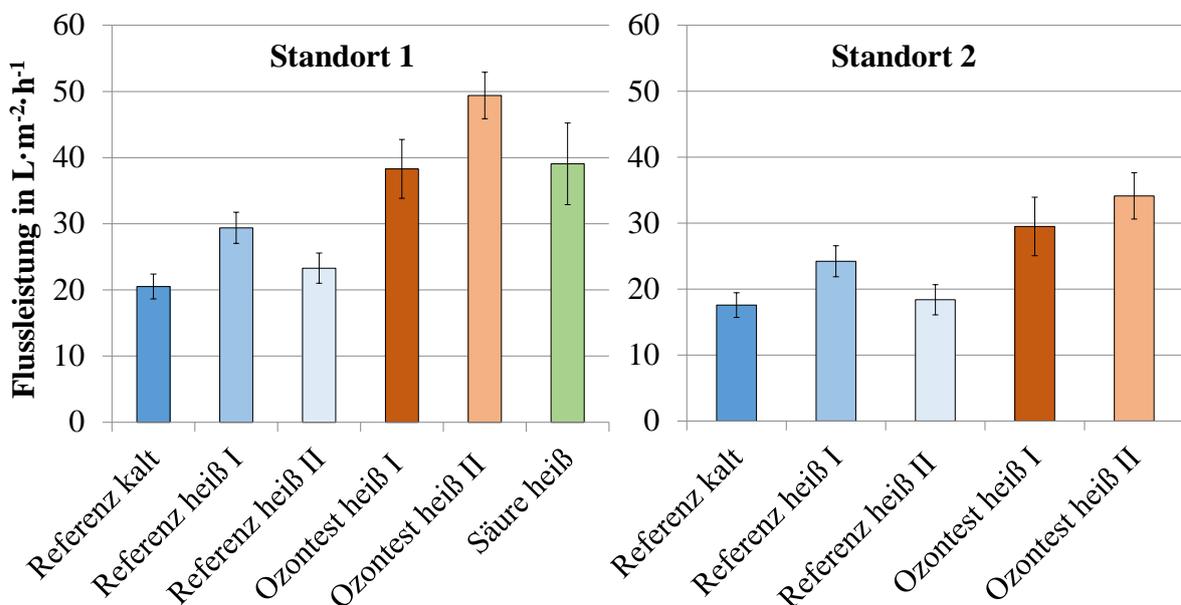


Abbildung 3.30: Zusammenfassung der Flussleistung für alle Optimierungsmethoden am Standort 1 (links) und Standort 2 (rechts)

Eine Zusammenfassung des relativen Energieverbrauches für die Referenzen und optimierten Verfahrensweisen für den Standort 1 und 2 ist in *Abbildung 3.31* dargestellt. Der derzeit vom Hersteller A3 Water Solution verwendete Betriebszustand (*Referenz kalt*) wurde mit 100 % angesetzt. Alle getesteten Optimierungsverfahren weisen einen Wert von < 100 % relativer Energie auf und liegen in einem Intervall von 47 – 72 % je nach Standort und Optimierungsverfahren.

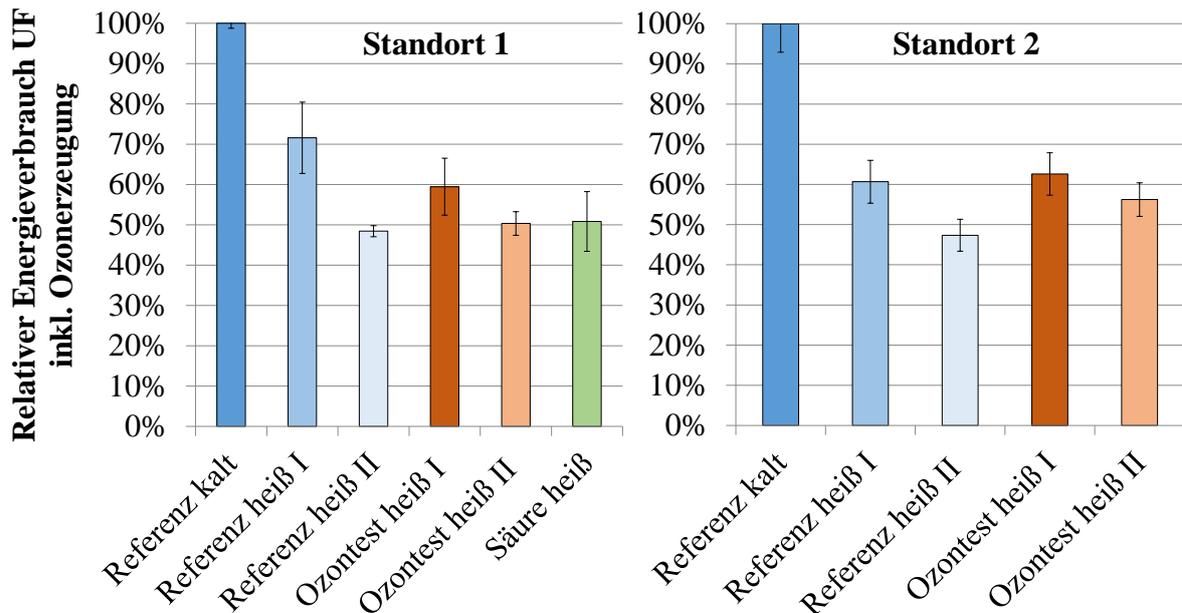


Abbildung 3.31: Zusammenfassung des relativen Energieverbrauches für alle Optimierungsmethoden am Standort 1 (links) und Standort 2 (rechts)

Das Projektziel der 50%igen Reduktion des Energieverbrauches in der Ultrafiltrationsstufe wurde mit mehreren Verfahrenskombinationen erfolgreich erreicht. Für die Betrachtung wurde der spezifische Energieaufwand der zusätzlichen Prozessschritte, insbesondere der Ozonerzeugung, mit einbezogen. Aus diesem Grund erreicht die Versuchsreihe *Ozon heiß I* trotz einer deutlich verbesserten Flussleistung nur eine relative Energieeinsparung von < 50 %. Für den Standort 1 ließen sich drei verschiedene Optimierungsverfahren, die das Projektziel erfüllen:

- *Referenz heiß II*: Reduktion – 52 % Energie
- *Ozon heiß II*: Reduktion – 50 % Energie
- *Säure heiß*: Reduktion – 49 % Energie (innerhalb der Fehlertoleranz  $\pm 7,4$  %)

Am Standort 2 konnte lediglich das Optimierungsverfahren *Referenz heiß II* den Energieverbrauch um über 50 % reduzieren. Die Versuchsreihe *Ozontest heiß II* erreicht mit einer Reduktion von  $-44\% \pm 4\%$ , also im günstigsten Fall  $-48\%$  Reduktion innerhalb der Fehlerabweichung, knapp das Projektziel von  $-50\%$  Energiereduktion. Der höhere Energiebedarf der Ozonung am Standort 2 ist durch die veränderten Wetterbedingungen erklärbar. Hier besteht noch Optimierungspotenzial.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass mit  $-52$  bzw.  $-53\%$  das höchste Einsparpotenzial für die Versuchsreihe *Referenz heiß II* ermittelt werden konnte. Bei dieser Optimierung wird nicht nur der Energieverbrauch mehr als halbiert, es werden auch keine zusätzlichen Anlagenbestandteile wie Ozongenerator/Ozoncontainer/Reaktor benötigt. Die hohe Betriebstemperatur wird zu einen durch die Nutzung der Wärme des Blockheizkraftwerkes (BHKW) und zum anderen durch die Dissipationsenergie der Kreislaufpumpe gewährleistet. Eine entsprechende Kühleinheit ist im volltechnischen Aufbau ohnehin integriert. Weiterhin wird durch die Versuchsreihe *Referenz heiß II* im Vergleich zum Stand der Technik (*Referenz kalt*) trotz niedrigerer Überströmungsgeschwindigkeiten eine leicht erhöhte Flussleistung von etwa  $5 - 14\%$  realisiert, die eine Reserve für das Ultrafiltrationsverfahren für den Langzeitbetrieb darstellt.

### **3.4 Arbeitspaket 4: Entwicklung hydrodynamisch optimierter getauchter Plattenmodule**

Im Arbeitspaket 4 wurden getauchte Membranmodule zur Filtration von Gärresten untersucht. Das Maxflow-U06-001-Membranmodul konnte bei unbehandeltem Dekanterzentrat lediglich eine Ausbeute von  $27\%$  bei einem Membranfluss von ca.  $2 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  erzielen, was für eine Vollentwässerung ungeeignet ist. Die ozonierte Probe zeigte einen doppelt so hohen Fluss von  $4 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ . Weiterhin war ein Betrieb bis zu einem  $\text{TR}_{\text{partikulär}}$  von  $1,62\%$  im Retentat möglich. Dieser lag um  $0,36\%$  höher als im Retentat der Filtration mit unbehandeltem Zentrat. Aufgrund der auftretenden instabilen Flüsse und Drücke scheint jedoch ein Flux von  $2 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  realistisch, wenn eine Ausbeute von  $50\%$  als Betriebspunkt für den kontinuierlichen Betrieb das Ziel ist.

Die optimierte UX-IPC-Membran inkl. Membran-Spacer und Rückspülung zeigte eine ca. doppelt so hohe Leistungsfähigkeit wie das Referenz-Modul. Ein Ausbeutebetrieb bis zu

33 % war mit einem Flux von  $5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  und einer herabgesetzten Luftmenge von  $10 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$  möglich. Bei Steigerung der Belüftung auf  $16 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$  und Reduzierung des Flusses auf  $4 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  erscheint ein Ausbeutebetrieb von 50 % als realistisch. Zur Bewertung der Wirtschaftlichkeit von getauchten Membranen wurde die bewährte Gärrestvollaufbereitung mittels Querstrom-Ultrafiltration als Vergleich gewählt. Als Berechnungsgrundlage dient eine Modell-Biogasanlage mit einem Gärrestanfall von  $50.000 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$  und einem TS von 7,0 %. Die daraus resultierende Massenbilanz zeigt die *Abbildung 3.32*.

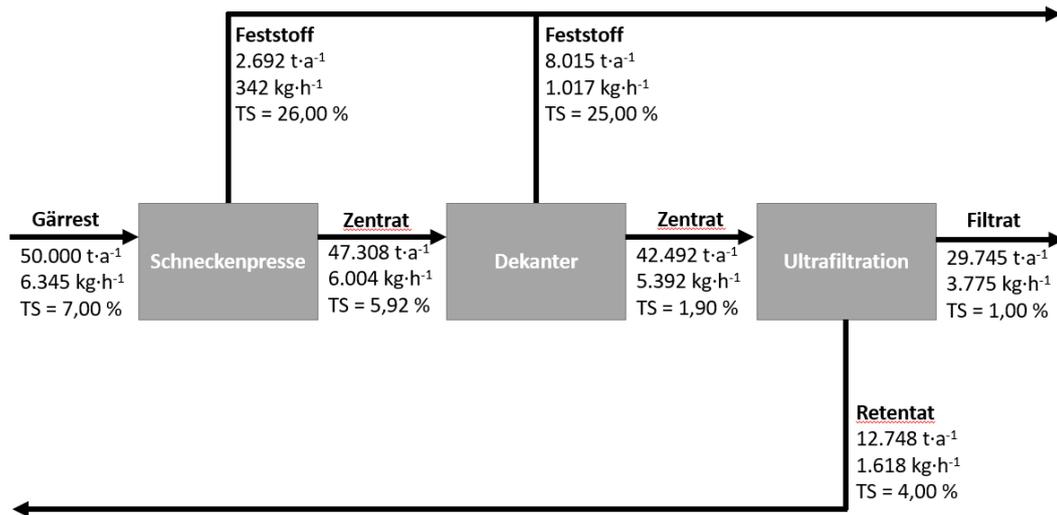


Abbildung 3.32: Massenbilanz Model-Gärrest mit  $50000 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ , TS= 7,0 % mit Presseseparator, Dekanter und Ultrafiltration

Die Massenbilanz zeigt die resultierenden Stoffströme bei der Behandlung des Gärrests mit Presseseparator, Dekanter und Ultrafiltration. Angegeben sind die anfallenden Frachten und die jeweiligen TR-Werte. Die aus den Massenströmen resultierende Dimensionierung der Querstrom-Ultrafiltration ist in Tabelle 3.8 zusammengefasst.

Tabelle 3.8: Dimensionierung der Querstrom-Ultrafiltration

Parameter	Wert
Ausbeute	70 %
Flux	$31,5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (bei 65 – 75 °C)
Membranfläche pro Modul	$40 \text{ m}^2$
Anzahl Module	3
Gesamte Membranfläche	$120 \text{ m}^2$
Zuführpumpe	$\dot{V} = 15 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ , H = 21 m, P = 2,2 kW
Vordruckpumpe	$\dot{V} = 5 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ , H = 30 m, P = 1,5 kW
Kreislaufpumpe	$\dot{V} = \text{ca. } 350 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ , P = 75 kW

Für eine Vollentwässerung des Gärrests wurde eine Ausbeute von 70 % angesetzt. Auf Basis der Ausbeute und der Ströme aus der Massenbilanz ergeben sich die Werte für den Flux, die Membranfläche und die Anzahl der Module. Anhand der vorliegenden Dimensionierung und Massenbilanz wurden die Investitionskosten einer Querstrom-Ultrafiltration inklusive der gesamten Infrastruktur berechnet.

Die Maxflow-U06-001-Membran kann auf Basis der durchgeführten Versuche nur zu einer Teilentwässerung mit einer Ausbeute von 50 % eingesetzt werden. Die getauchte Membran müsste daher mit einer nachgelagerten Querstrom-UF-Stufe betrieben werden. In *Tabelle 3.9* ist die entsprechende Auslegung mit dem U06-001 Referenz-Module dargestellt. Mit UX-IPC Modulen wären zwar eine höhere Ausbeute oder höhere Flüsse realisierbar, jedoch sind die Module in der Anschaffung ca. doppelt so teuer.

Tabelle 3.9: Dimensionierung der Blankfiltration (Maxflow-U06-001)

Parameter	Wert
Ausbeute	50 %
Flux	$2 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
Membranfläche pro Modul	$75 \text{ m}^2$
Anzahl Module	26
Gesamte Membranfläche	$1950 \text{ m}^2$
Filtratpumpe	$\dot{V} = 3775 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ , $p_{\text{max}} = -880 \text{ mbar}$ , $P = 0,2 \text{ kW}$
Verdichter	$\dot{V} = 650 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , $P = 11 \text{ kW}$
Zulaufpumpe	$\dot{V} = 5392 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ , $P = 2,2 \text{ kW}$

Zur Bestimmung der Investitionskosten wurde das selbe Verfahren wie bei der Querstrom-Ultrafiltration inkl. der gleichen Infrastruktur angewendet. Die Investitionskosten wurden bei beiden Verfahren auf einen Abschreibungszeitraum von 15 Jahren sowie einen Zinssatz von 3 % bezogen. Die fixen Betriebskosten setzen sich aus Wartungskosten und den Rückstellungskosten für Modulersatz zusammen. Üblicherweise beträgt die Standzeit der gewählten UF-Module 7,5 Jahre, bis sie ausgetauscht werden müssen. Bei den getauchten Membranen sind es aufgrund der hohen Reinigungsfrequenz lediglich 2 Jahre.

Die variablen Betriebskosten beider Verfahren für eine Betriebszeit von  $7880 \text{ h} \cdot \text{a}^{-1}$  bestehen aus den Energiekosten und den Kosten für die wöchentliche alkalische sowie saure Modulreinigung. Die Energiekosten wurden über die Leistungsaufnahme in Abhängigkeit der Verbraucherauslastung bei einem Strompreis von  $0,14 \text{ €} \cdot \text{kWh}^{-1}$  berechnet. Die Kosten beider Verfahren sind in *Tabelle 3.10* gegenübergestellt.

Tabelle 3.10: Gegenüberstellung von Investitions-, Energie- sowie Gesamtkosten von Blankfiltration mit U06-001-Modul inkl. Ozonierung und Querstrom-UF

	<b>Querstrom-Ultrafiltration (Stand der Technik)</b>	<b>U06-001 und Ozonbehandlung (Alternative)</b>
Investitionskosten	0,60 €·m <sup>-3</sup> <sub>Gärrest</sub>	0,78 €·m <sup>-3</sup> <sub>Gärrest</sub>
Fixe Betriebskosten	0,25 €·m <sup>-3</sup> <sub>Gärrest</sub>	1,24 €·m <sup>-3</sup> <sub>Gärrest</sub>
Variable Betriebskosten	1,75 €·m <sup>-3</sup> <sub>Gärrest</sub>	0,52 €·m <sup>-3</sup> <sub>Gärrest</sub>
<b>Gesamtkosten</b>	<b>2,60 €·m<sup>-3</sup><sub>Gärrest</sub></b>	<b>2,55 €·m<sup>-3</sup><sub>Gärrest</sub></b>

Die um 30 % höheren Investitionskosten der getauchten Plattenmodule ergeben sich aus der notwendigen Membranfläche von 1950 m<sup>2</sup> und der daraus resultierenden Größe der Anlage. Die variablen Betriebskosten liegen jedoch aufgrund der geringen Leistungsaufnahme von Verdichter, Zulauf- und Filtratpumpe um 70 % niedriger als bei der Querstrom-UF. Dieser Vorteil wird durch die hohen Rückstellungskosten bei einer Modulstandzeit von nur 2 Jahren nivelliert und führt zu einem Unterschied in den Gesamtkosten von lediglich 2 %.

Die Ergebnisse zeigen damit ein Potenzial zur zukünftigen Nutzung eines alternativen Prozessweges über getauchte Membranmodule. Zum derzeitigen Wissensstand stellen die getauchten Module aufgrund der nur sehr geringen Kosteneinsparung keine Alternative dar.

### 3.5 Arbeitspaket 5: Wirtschaftlichkeitsanalyse

Der folgenden Wirtschaftlichkeitsanalyse bezieht sich auf ein Preisniveau mit Stand November 2017 für eine Gärrestaufbereitungsanlage mit einer jährlichen Gärrestmenge von 50000 t·a<sup>-1</sup>. Für die Berechnung der Investitions- und Betriebskosten wurden die in *Tabelle 3.11* zusammengestellten Annahmen getroffen.

Tabelle 3.11: Annahmen für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

<b>Parameter</b>	<b>Einheit</b>	<b>Wert</b>
Abschreibungsdauer	Jahre	10
Zinssatz	%	3
Effektive Betriebszeit	h·a <sup>-1</sup>	7880
Strombezugskosten	€·kWh <sup>-1</sup>	0,15
Gärrestmenge	t·a <sup>-1</sup>	50000

Der in der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung enthaltene Leistungsumfang beinhaltet folgende Komponenten:

- Vollaufbereitungsverfahren aus Basis von: Presseseparator, Dekanter, Ultrafiltration, dreistufiger Umkehrosmose und Umkehrosmose-Konzentratstufe
- Investitionskosten Vollaufbereitung (Abschreibung über 10 Jahre)
- Betriebskosten (Energie, Flockungsmittel, saurer und basischer Reiniger, Antiscalant)
- Membranrückstellkosten für den Austausch der Module im Abschreibungszeitraum nach Herstellerangaben (Membranstandzeiten: UO-Konzentratstufe ca. 0,75 Jahr, UO-Stufe I-III ca. 2 Jahre, Ultrafiltration ca. 7,5 Jahre)
- Wartungskosten ( $40 \text{ h} \cdot \text{a}^{-1}$ )

Die absoluten Investitionskosten für eine Membran-Vollaufbereitungsanlage mit einem Durchsatz von  $50000 \text{ m}^3 \cdot \text{a}$  liegen ohne Ozonanlage bei  $1,111 \text{ Mio.} \pm 0,015 \text{ Mio.} \text{ €}$  (Standort 1) und bei  $1,128 \text{ Mio.} \pm 0,033 \text{ Mio.} \text{ €}$  (Standort 2).

Für den Betriebsfall der erhöhten Prozesstemperatur von  $70 \text{ °C}$  müssen jährlich ca.  $5200 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$  Zentrat von  $30$  auf  $70 \text{ °C}$  erwärmt werden. Der Wärmebedarf für diese Anwendung liegt bei  $242 \text{ kW}_{\text{th}}$ . Falls die Wärmeversorgung über ein an der Biogasanlage bestehendes BHKW erfolgen kann, so kann der KWK-Bonus mit einer Vergütung der Wärme von  $3 \text{ Cent} \cdot \text{kWh}_{\text{th}}^{-1}$  angesetzt werden. Bei einer Anlagenverfügbarkeit von  $90 \%$  liegt die Vergütung durch die Nutzung der BHKW-Wärme bei etwa  $1,14 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Gärrest}$ .

Für den Betriebsfall der Ozonung wurden sowohl Investitionskosten der Ozonanlage (abhängig vom TR und oTR der Anlagen  $138000 - 212000 \text{ €}$ ) als auch die Betriebskosten für Energie und Sauerstoff berücksichtigt (Tabelle 3.12). Die absoluten Investitionskosten für die Vollaufbereitungsanlage mit Ozonanlage liegen bei  $1,274 \text{ Mio.} \pm 0,025 \text{ Mio.} \text{ €}$  (Standort 1) und bei  $1,325 \text{ Mio.} \pm 0,015 \text{ Mio.} \text{ €}$  (Standort 2).

Tabelle 3.12: Annahmen für die Betriebskosten der Ozonung

Parameter	Einheit	Wert
Ozonbedarf $20 \text{ mg/goTR}$	$\text{kg}_{\text{O}_3} \cdot \text{h}^{-1}$	1,2
Ozonbedarf $30 \text{ mg/goTR}$	$\text{kg}_{\text{O}_3} \cdot \text{h}^{-1}$	1,75
Energiebedarf Ozonerzeugung inkl. Infrastruktur	$\text{kWh} \cdot \text{kg}_{\text{O}_3}^{-1}$	12
Spez. Sauerstoffbedarf	$\text{kg}_{\text{O}_2} \cdot \text{kg}_{\text{O}_3}^{-1}$	10
Sauerstoffkosten	$\text{€} \cdot \text{kg}_{\text{O}_2}^{-1}$	0,1

Die Optimierungsansätze führen zu folgenden Änderungen in der Prozessauslegung:

- Verringerung der Membranfläche um ca. 40 % von 200 auf 120 m<sup>2</sup> durch die Flusssteigerungen bei erhöhter Prozesstemperatur (bei 5 m/s Überströmgeschwindigkeit) und Ozonung,
- Verringerung der Leistung des Gesamtverfahrens um 41,4 % (Standort 1) und 44,4 % (Standort 2) durch die Temperaturerhöhung und Verringerung der Überströmgeschwindigkeit.

Die spezifischen Kosten der untersuchten Optimierungsverfahren sind für beide Standorte in *Abbildung 3.33* dargestellt.

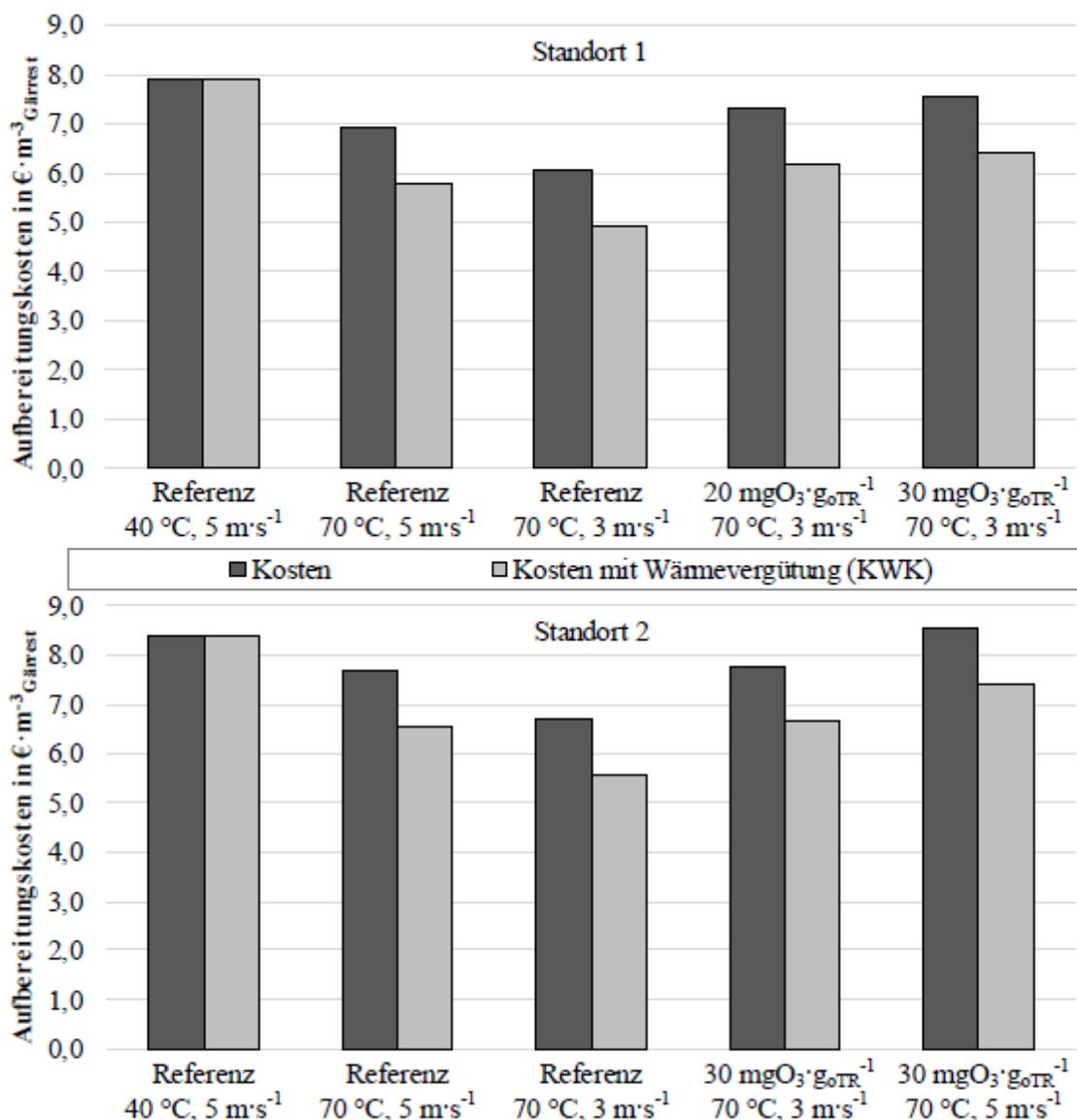


Abbildung 3.33: Spezifische Kosten des Vollaufbereitungsverfahrens mit und ohne Wärmevergütung (KWK), Standort 1 (oben) und Standort 2 (unten)

Die spezifischen Kosten des technischen Ausgangszustandes (*Referenz kalt, 40 °C, 5 m·s<sup>-1</sup>*) liegen bei 7,91 €·m<sup>-3</sup><sub>Gärrest</sub> (Standort 1) und 8,39 €·m<sup>-3</sup><sub>Gärrest</sub> (Standort 2). Bei einer Prozesstemperatur von 70 °C liegen die spezifischen Kosten ohne Wärmevergütung bei 6,95 – 7,70 €·m<sup>-3</sup><sub>Gärrest</sub>. Inklusive der Wärmevergütung (1,14 €·m<sup>-3</sup><sub>Gärrest</sub>) werden die spezifischen Kosten auf 5,81 – 6,56 €·m<sup>-3</sup><sub>Gärrest</sub> reduziert. Der beste Auslegungsfall wurde für beide Standorte bei hoher Prozesstemperatur von 70 °C und niedriger Überströmungsgeschwindigkeit erzielt (*Referenz heiß II*). Inklusive der Wärmevergütung reduzieren sich die Kosten auf 4,92 – 5,58 €·m<sup>-3</sup><sub>Gärrest</sub>. Ohne Wärmevergütung liegen die Kosten zwischen 7,32 und 8,65 €·m<sup>-3</sup><sub>Gärrest</sub>.

Die Ergebnisse zeigen, dass die durchgeführte Optimierung der Ultrafiltrationsstufe sich sehr positiv auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens auswirkt. An beiden Standorten stellte das Optimierungsverfahren *Referenz heiß II* das ökonomische Optimum dar. Die Kostenreduktion beträgt inklusive der Wärmenutzung 33,5 bis 37,8 %. Die Optimierungsverfahren mit Ozon zeigen zwar im Vergleich zum Ausgangszustand um 11,6 bis 21,9 % reduzierte Kosten, stellen aber nicht das ökonomische Optimum aller Optimierungsverfahren dar. Der Grund dafür ist die energieintensive elektrische Erzeugung des Ozons kombiniert mit hohen Betriebskosten. In Ländern mit niedrigeren Strompreisen und ohne KWK-Wärmebonus kann der Wirtschaftlichkeitsvergleich dennoch zugunsten des Ozons ausfallen. In jedem Fall sollte eine fallbezogene wirtschaftliche Analyse der an der jeweiligen Biogasanlage bestehenden Randbedingungen erfolgen. Mit spezifischen Kosten von 4,92 – 5,58 €·m<sup>-3</sup><sub>Gärrest</sub> stellt das Verfahren der membrangestützten Gärrestaufbereitung eine wirtschaftliche Alternative zur derzeitigen landwirtschaftlichen Verbringung in Regionen mit Nährstoffbedarf dar.

## **4 Fazit und Ausblick**

Im vorliegenden Abschlussbericht wurde ein Vollgärrestaufbereitungsverfahren auf Basis von Membrantechnik zur Separation von Nährstoffen untersucht und optimiert. Ziel des Verfahrens ist es, die Transportwürdigkeit von Nährstoffen aus Gärresten zu erhöhen und folglich die Transporthäufigkeit der mitunter 100 – 200 km langen Transportstrecken zu reduzieren. Dies soll neben einem ökonomischen Vorteil auch ökologische Aspekte der Nährstoffverbringung verbessern, da weniger Treibhausgase beim Transport entstehen.

Auf Basis von Voruntersuchungen des Gärrestes und den separierten Fraktionen (AP1) wurden Optimierungsansätze zum effizienten Betrieb der Vollgärrestaufbereitung über Membrantechnik entwickelt und getestet (AP 2+6, 3).

Die durchgeführten Voruntersuchungen konnten deutliche Zusammenhänge zwischen Membranfluss, Fluidviskosität und der Konzentration an organischen Makromolekülen im Gärrestzentrat (Proteine und Polysaccharide, als Summe auch als EPS bezeichnet) aufzeigen. Eine niedrige EPS – Konzentration führt zu einer deutlichen Verringerung der Fluidviskosität und damit zu einem signifikanten Anstieg der Membranleistung. Folglich liegt nah, dass die angestrebte Steigerung der Energieeffizienz durch eine Reduktion der organischen Makromoleküle im Gärrestzentrat erreicht werden kann. Dies erfolgte mithilfe von verschiedenen Optimierungsansätzen.

Die Optimierungsansätze bestanden aus biologischen, chemischen, mechanischen und thermischen Modifikationen des Gärrestes/ Gärrestzentrates mit dem Ziel der Reduzierung der Fluidviskosität im Zulauf der energieintensivsten Membranstufe, der Ultrafiltration.

Eine Reduktion der organischen Fracht auf die Ultrafiltrationsstufe konnte durch den optimierten Einsatz von polymeren Flockungsmitteln (Polyacrylamide) erreicht werden. Die Separationsleistung der Zentrifuge wird maßgeblich durch die richtige Auswahl und Konzentration an Polymer beeinflusst.

Bei den chemischen Optimierungsmethoden zeigten sich oxidative Chemikalien wie Ozon und Wasserstoffperoxid als geeignet. Beide Oxidationsmittel zeigen einen sehr ähnlichen Effekt auf den Gärrest. Wasserstoffperoxid wurde jedoch nicht weiterverfolgt, da die maximale Konzentration an Wasserstoffperoxid sehr begrenzt ist und dem Prozess somit viel zusätzliches Wasser hinzugefügt wird. Dies ist für die Entwässerung des Gärrestes kontraproduktiv. Ozon zeigte bereits bei kleinen Dosiermengen einen sehr hohen Effekt auf die Fluss-

leistung. Sowohl in Vorversuchen im Labor- und Technikumsmaßstab, als auch im Pilotmaßstab konnte durch die Ozonung eine Flussteigerung um 50 - 100 % festgestellt werden. Durch die Ozonung wird die Viskosität des Gärrest-Zentrates herabgesetzt, was die Kontrolle einer Deckschicht im Filtrationsmodul strömungstechnisch begünstigt. Durch die Abnahme der Deckschicht werden im Filtrationsmodul höhere spezifische Flussleistungen erzielt. Dieser Effekt ist weiterhin mit einer hohen Prozesstemperatur zwischen 65 – 75 °C kombinierbar. Durch die hohe Temperatur kommt es ebenfalls zu einer niedrigeren Viskosität, sowohl vom Retentat (im Modul), als auch vom erzeugten Permeat (Filtration durch das Modul). Die erniedrigten Viskositäten zeigen einen positiven Effekt auf die spezifische Filtrationsleistung mit Flussteigerungen um 100 - 150 %. Diese Effekte wurden in allen Maßstäben bestätigt.

Des Weiteren ist die Änsäuerung des Inputmaterials zur Ultrafiltration positiv getestet worden. Bei einem pH-Wert von 2 – 4 konnte eine signifikante Steigerung der Flussleistung um 50 - 100 % bestimmt werden. Durch die Ansäuerung bilden die zuvor homogen kolloidal vorliegenden organischen Makromoleküle eine stabile Flockenstruktur aus. Die Flockenstruktur resultiert aus einer gegenseitigen Anziehung der Polysaccharide und Proteine, die bei niedrigen pH-Werten (2 – 4) entgegengerichtet geladen vorliegen. Die Agglomeration der Teilchen führt zu einem permeableren und poröseren Filterkuchen, die spezifische Flussleistung der Membran steigt. Der Effekt ist, wie auch die Ozonierung, mit einer hohen Prozesstemperatur kombinierbar und liefert mitunter in Bezug auf die Flussleistung einen Mehrwert. Als Begleiterscheinung wird bei niedrigen pH-Werten der zuvor partikelgebundene Phosphor in Lösung überführt. Phosphor liegt somit im Filtrat der Ultrafiltration vor und muss durch die Umkehrosiose abgetrennt werden. Zusätzlich werden durch die Verwendung von Schwefelsäure große Mengen an Sulfat eingetragen. Sowohl hohe Konzentrationen an Sulfat als auch an Phosphor führten zu einem sehr hohen osmotischen Druck, der außerhalb des Betriebsfensters der Pilotanlage lag (> 64 bar). Ein wirtschaftlicher Betrieb bei höheren Drücken erscheint aufgrund der höheren Investitions- und Betriebskosten unwahrscheinlich.

An den beiden Außenstandorten in Nordwestdeutschland (AP 3) wurden mehrfach vollständige Beprobungen der Anlagen durchgeführt. Bewertet wurden die Nährstofffrachten der Fest-Flüssig-Trennung (organischer N/P-Dünger), der Umkehrosiose (anorganischer N/K-Dünger) und die Permeatqualität. Im organische Feststoffdünger des Dekanters (N/P-Dün-

ger) wurden sehr hohe Konzentrationen an Gesamtstickstoff ( $9,7 - 12,0 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ ) und an Phosphor gemessen ( $6,1 - 11,0 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ ). Der Feststoffdünger beider Separationsstufen liegt stichfest vor und hatte einen Trockenrückstand von  $19,1 - 24,1 \%$ . Dieser stichfeste Feststoffdünger kann nach Angaben der Biogasanlagenbetreiber gut und gezielt auf landwirtschaftlichen Flächen verbracht werden. Im anorganischen N/K-Flüssigdünger der Umkehrosmose wurden hohe Konzentrationen an Stickstoff bestimmt ( $4,6 - 5,8 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ ), der zu hohen Anteilen aus direkt verfügbarem Ammoniumstickstoff bestand. Kalium lag ebenfalls in hohen Konzentrationen von  $10,1 - 11,1 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$  vor. Die Permeatqualität erfüllte mit Ausnahme weniger Abweichungen die Anforderungen der Ablaufqualität einer kommunalen Kläranlage der Größenklasse 5. Diese Anforderungen entsprechen den schärfsten Grenzwerten der in Deutschland geltenden Abwasserverordnung. Leider liegen derzeit in Deutschland keine eindeutige Regelung für das Einleiten von Prozesswässern aus Gärresten vor und es wird in Fallentscheidungen bewertet, ob das Einleiten genehmigt wird.

Die Verbesserung der Flussleistung durch die verschiedenen Optimierungsmethoden wurde in allen Maßstäben bestätigt (AP 2+6 und 3). Der Ultrafiltrationsfluss konnte um  $50 - 150 \%$  verbessert werden. Dies trug maßgeblich dazu bei, die spezifische Energie der Ultrafiltration zu senken. Für den Standort 1 wurden im Pilotmaßstab drei Optimierungsverfahren identifiziert, die eine Reduktion des Energiebedarfs der Ultrafiltrationsstufe um  $50 \%$  ermöglichen. Für den Standort 2 war es ein Verfahren, mit dem eine Reduktion der Ultrafiltrationsenergie von  $-53 \%$  realisiert wurde. Das Projektziel wurde damit an beiden Standorten im Pilotmaßstab erreicht.

Am effektivsten zeigte sich die Optimierung *Referenz heiß II*, bei der eine hohe Prozessstemperatur von etwa  $65 - 75 \text{ }^\circ\text{C}$  und eine reduzierte Überströmungsgeschwindigkeit von ca.  $3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  eingestellt wurde. Die niedrige Überströmungsgeschwindigkeit hat nur geringe Druckverluste zur Folge. Dies spart zum einen Prozessenergie und zum anderen werden anlagenbauliche Einsparungen ermöglicht. Die Ozonung zeigte in verschiedenen Optimierungen starke Verbesserungen der Flussleistung. Die eingesparte Energie wurde jedoch teilweise durch die energieintensive Ozonerzeugung gezehrt. Diese Optimierungsoption könnte besondere Anwendung finden, wenn die verwendete Membranfläche baulich begrenzt ist, oder ein Ozongenerator bereits vor Ort vorhanden ist.

Die getauchten Membranen zeigten eine wesentlich reduziertere Flussleistung. Im Vergleich zur konventionellen, keramischen Querstromfiltration lag der Permeatflux um ca.  $90 \%$  niedriger. Die Ausbeute war bei diesen Versuchen auf  $50 \%$  begrenzt. Dies entspricht nur einer

Teilentwässerung des Gärrest-Zentrates und größere Mengen an Retentat müssen entsorgt/rezirkuliert werden. Gleichzeitig sind die variablen Betriebskosten durch die einfachere Betriebsweise und technische Ausführungen geringer. Ein stabiler Betrieb konnte vorzugsweise mit der ozonierten Probe durchgeführt werden. Hierfür entstehen weitere fixe Betriebskosten und Investitionskosten. Im direkten Vergleich lagen beide spezifischen Kosten um  $2,60 \text{ €/m}^3_{\text{Gärrest}}$ . Da die Standzeiten der getauchten Membranen mit 2 Jahren im Vergleich zu 7,5 Jahren wesentlich geringer sind, ist der Wechsel der Module zusätzlich personalintensiver und somit nicht zielführend. Ein Betrieb der getauchten Module bei höherer Temperatur um  $40 - 50 \text{ °C}$  sollte getestet werden. Eine höhere Flussleistung bei hoher Temperatur wird auch bei den getauchten Modulen erwartet.

Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ergibt durch Anwendung der erhöhten Prozesstemperatur bei gleichzeitiger Verringerung der Überströmgeschwindigkeit in den Rohrmodulen eine Reduktion der Prozesskosten von derzeit ca. 8 Euro pro Kubikmeter Gärrest auf 5 – 6 Euro pro Kubikmeter Gärrest. Die Kosten beinhalten die laufenden Betriebskosten für Strom, Chemikalien und Polymere, Rückstellung für Wartung, Instandhaltung und Membranersatz sowie die Abschreibung auf die Investition der Anlage.

Damit eröffnen sich dem Verfahren neue wirtschaftliche Perspektiven und es kann zukünftig einen deutlichen Beitrag zur Wasseraufbereitung und damit zum Schutz des Grundwassers liefern und gleichzeitig transportwürdige Düngeprodukte erzeugen.

## Anhang

### A.1 Fütterungsmengen der beprobten Anlagen

Insgesamt wurden aus 19 Biogasanlagen 42 Proben gezogen. Dabei handelte es sich um zwölf NawaRo-Anlagen und sieben Abfall-Anlagen. Ein Teil der Anlagen wurde mehrmals und zu unterschiedlichen Zeitpunkten beprobt. Die einzelnen Chargen einer Anlage unterschieden sich minimal in den eingesetzten Substraten. Eine Übersicht der Anlagen mit den dazugehörigen eingesetzten Substratanteilen liefert *Tabelle A.1*. Für die Anlagen, die mehrmals beprobt wurden, sind die Mittelwerte der einzelnen Chargen dargestellt.

Tabelle A.1: Fütterungsmengen der beprobten Anlagen

Biogas- Anlage	Mais-si- lage	Gülle	GPS	Getreide	Mist	Grassilage	andere
				in %			
NawaRo I	35,6%	27,5%	1,0%	2,2%	4,8%	13,9%	14,9%
NawaRo II	51,1%	36,5%	2,9%	3,7%	4,0%	1,7%	0,0%
NawaRo III	38,8%	0,0%	10,0%	0,0%	35,4%	9,4%	6,5%
NawaRo IV	50,7%	31,8%	0,3%	11,9%	5,4%	0,0%	0,0%
NawaRo V	41,2%	46,7%	12,1%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
NawaRo VI	59,5%	39,2%	1,2%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
NawaRo VII	96,3%	3,7%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
NawaRo VIII	5,05%	83,7%	0,0%	6,8%	2,9%	0,0%	1,6%
NawaRo IX	57,0%	43,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
NawaRo X	23,6%	30,2%	8,7%	0,0%	1,2%	5,8%	30,5%
NawaRo XI	34,4%	36,0%	4,2%	0,0%	0,0%	3,6%	21,9%
NawaRo XII	0	51,7%	0,0%	0,0%	11,7%	0,0%	36,7%
Abfallferm. I	Rückstände aus Biodiesel, Lebensmittelrückstände (Anteile unbekannt)						
Abfallferm. II	50 % Lebensmittelrückstände, 50 % Flotate						
Abfallferm. III	50 % Lebensmittelrückstände, 50 % Flotate						
Abfallferm. IV	100 % Lebensmittelrückstände						
Abfallferm. V	Flüssige Gülle und Öle/Fette (Anteile unbekannt)						
Abfallferm. VI	---						
Abfallferm. VII	Rückstände aus Biodiesel, Lebensmittelrückstände (Anteile unbekannt)						

## A.2 Massenbilanz des Zentrates Abfall III C nach Ozonung

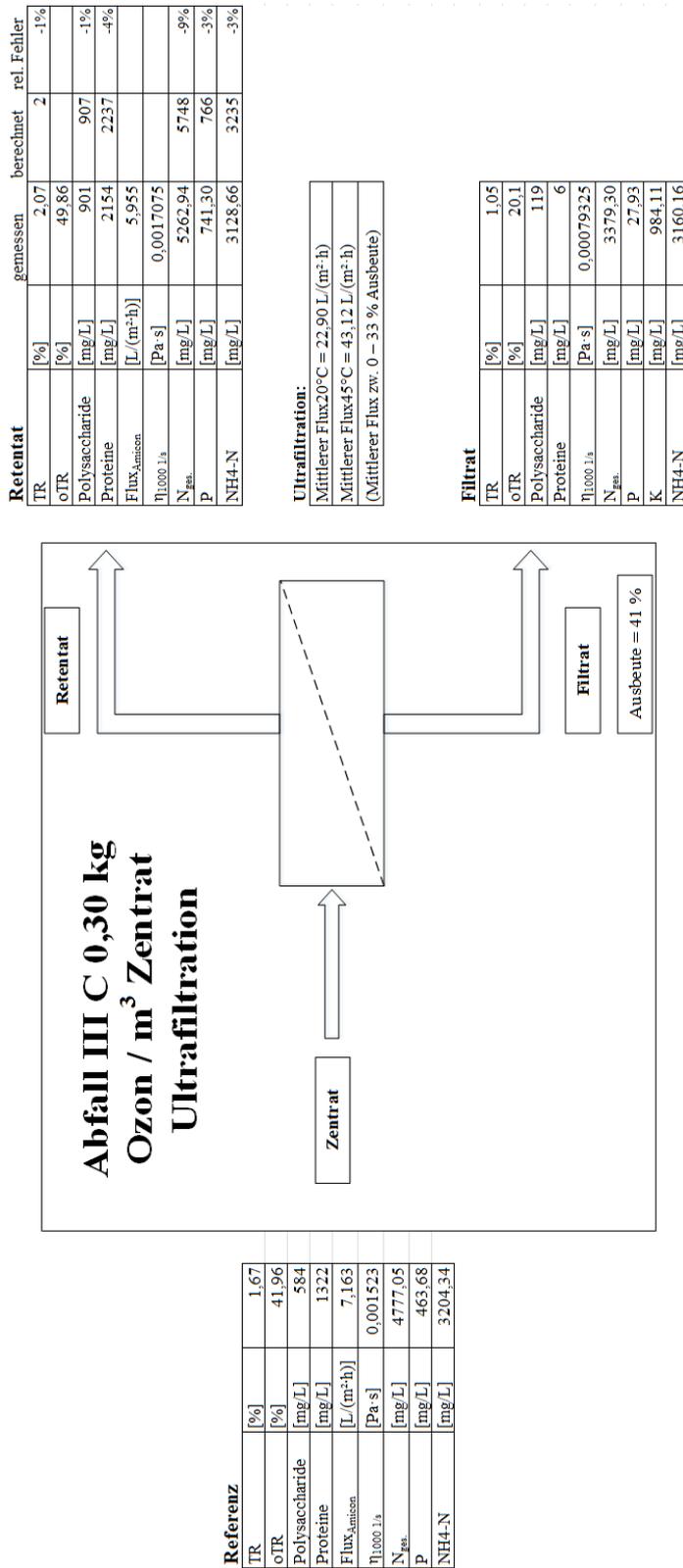


Abbildung A-0.1: Massenbilanz des Gärrestzentrates Abfall III C nach der oxidativen Vorbehandlungsmethode mit 0,30 kg Ozon / m<sup>3</sup> Zentrat

## Literaturverzeichnis

- [AbwV17]      *Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung - AbwV), Stand 29.03.2017*
- [Ant09]      Anton Paar GmbH, *Betriebsanleitung MCR xx1 Reihe*, Ostfildern, Dokumentnummer C22ib51-g, 2009
- [ASM07]      Axt, F., Stapel, H. & Mielcke, J., *Ozon in der Trinkwasserpraxis*, 2007
- [BBD08]      Bärnthaler, J., Bergmann, H., Drog, B., Hornbachner, D., Kirchmayr, R., Konrad, G., Resch, Ch. *Energiesysteme der Zukunft, Endbericht, Technologie, Logistik und Wirtschaftlichkeit von Biogas-Großanlagen auf Basis industrieller biogener Abfälle*, 2008
- [Brü14]      Brüß, Ulrich, *MPS Verfahren zur Totalaufbereitung von Gärresten*, Präsentation, A3 Water Solutions GmbH, 2014
- [CDT13]      A. Chiumenti, F. Da Borso, F. Teri, R. Chiumenti, B. Piaia, *Full-scale membrane filtration system for the treatment of digestate from a co-digestion plant*, Appl. Eng. Agric. 29 (2013) 985–990
- [DLF15]      B. Drog, B. Linke, W. Fuchs, M. Madsen, M. Al Seadi, *Nutrient Recovery by Biogas Digestate Processing*, IEA Bioenergy, 2015.
- [DüV17]      DüV, *Verordnung über die Anwendung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln nach den Grundsätzen der guten fachlichen Praxis beim Düngen (Düngeverordnung - DüV)*, gültig ab 02.06.2017
- [DIN01]      Europäische Norm- Deutsche Fassung (DIN EN 12880), *Charakterisierung von Schlämmen – Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, Stand: Februar 2001

- [EBE13] Engeli, H., Baier, U., Edelmann, W., Rüschi, F., & Strebel, S. Nachbereitung von Gärgut. Bern (Schweiz), 2013
- [FG10] Fuchs, W., Grosz, B., *Technologiebewertung von Gärrestbehandlungs- und Verwertungskonzepten*, Eigenverlag der Universität für Bodenkultur Wien, 2010
- [GBA16] German Biogas Association, “*Biogas sector statistics 2015/2016*,” 2016. [http://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE\\_Branchenzahlen/\\$file/16-07-28\\_Biogas\\_Branchenzahlen-2015\\_Prognose-2016\\_engl\\_final.pdf](http://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE_Branchenzahlen/$file/16-07-28_Biogas_Branchenzahlen-2015_Prognose-2016_engl_final.pdf). [Zugriff: 13-Mar-2017].
- [LFS12] Lukehurst, C., Frost, P., Seadi, T. Al, 2010. *Utilisation of digestate from biogas plants as biofertiliser*, IEA Bioenergy, 2012
- [LNW14] Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen, *Nährstoffbericht 2014 über Wirtschaftsdünger und andere organische Düngemittel für Nordrhein-Westfalen*, 2014
- [LN15] Landwirtschaftskammer Niedersachsen, *Nährstoffbericht in Bezug auf Wirtschaftsdünger für Niedersachsen 2013/2014*, Oldenburg, 2015.
- [MM12] K. Möller and T. Müller, *Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review*, Eng. Life Sci., vol. 12, no. 3, pp. 242–257, 2012.
- [VDI4630] VDI- Richtlinie 4630, *Vergärung organischer Stoffe, Substratcharakterisierung, Probennahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche*. Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf, 2006