

SolarSpring GmbH

„Verfahren zur Rückgewinnung von Ammonium aus Abwasser mittels Membrandestillation“

**Abschlussbericht des Vorhabens
Aktenzeichen: 34167/01**

Berichtszeitraum: 12.12.2018 - 11.06.2021

Gefördert von der:
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Verfasser:

Jens Herb (Abwasserzweckverband Breisgauer Bucht); Marjan Ebrahimi, Daniel Winter (Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme); Rebecca Schwantes (SolarSpring GmbH); Manuel Lorenz, Tobias Prenzel (Universität Stuttgart: Institut für Akustik und Bauphysik IABP)

Freiburg den 26.11.2021

06/02 Projektkennblatt		der Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	34167/01	Referat	23	Fördersumme	295.991 €
Antragstitel		Verfahren zur Rückgewinnung von Ammonium aus Abwasser mittels Membrandestillation			
Stichworte		Abwasser, Abwärme, Ammoniak, Kläranlage, Produkt, Qualität, Verfahren, Verwertung			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
30 Monate	12.12.2018	11.06.2021	1		
Zwischenberichte					
Bewilligungsempfänger		Solar Spring GmbH Purification Frau Rebecca Schwantes Christaweg 40 79114 Freiburg		Tel	0761 6105084
				Fax	
				Projektleitung	Rebecca Schwantes
				Bearbeiter	Philip Siegmann, Daniel Pfeifle, Alexander Shadkhin
Kooperationspartner					
Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ISE Universität Stuttgart Abwasserzweckverband Breisgauer Bucht					
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens					
<p>Die Abtrennung von Ammonium aus Abwasser ist vor allem für stehende Gewässer eine wichtige Maßnahme zum Schutz vor Eutrophierung. Gelangt Stickstoff in hoher Konzentration in die Gewässer, führt dies zu einem vermehrten Pflanzenwuchs, wodurch es zu anaeroben Verhältnissen im See und damit zu einem Fischsterben kommen kann. Da der Stickstoff als Nährstoffquelle für Pflanzen genutzt werden kann, ist eine Rückgewinnung und Verwendung als Düngemittel eine hervorragende Möglichkeit den Stickstoffkreislauf zu schließen. Das Ziel des MD Ammonium Projektes, welches vom 12.12.2018-11.06.2021 bearbeitet wurde, war die Pilotierung einer Systemlösung auf Basis eines neuartigen Membranverfahrens, der Membrandestillation, um Ammonium aus dem Kläranlagenabwasser abzutrennen und dieses simultan in Düngemittel (Ammoniumsulfat) umzuwandeln.</p>					
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden					
<p>In der ersten Phase des Projektes führte das Team des Fraunhofer ISEs mit einer kleinskaligen Testeinrichtung Messungen durch, um ein fundiertes Verständnis für den Prozess der Ammoniumabtrennung zu gewinnen. In Phase 2 wurde von der SolarSpring GmbH eine neue Modulkonfiguration entwickelt, in 3D entworfen und als Testzelle gebaut.</p> <p>Nach der Installation und Inbetriebnahme am Standort der AZV in Forchheim zu Beginn von Phase 3, wurde die Anlage über einen Zeitraum von fast 12 Monaten intensiv in unterschiedlichen Betriebszuständen betrieben. Ziel der Untersuchungen war einen optimalen Betriebspunkt zu ermitteln, der eine maximale Ausbeute an Ammoniumsulfat ermöglicht, bei minimalem Einsatz von Chemikalien zur pH- Wert Anpassung. Während des gesamten Projekts sammelte die Uni Stuttgart Daten um eine Ökobilanz, eine Sachbilanz und eine Wirkungsabschätzung durchzuführen.</p>					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • http://www.dbu.de					

Ergebnisse und Diskussion

Als Ergebnis der ersten Phase wurden fundamentale Erkenntnisse über den Prozess der Ammoniumabtrennung mit einem experimentellen Membrankontaktoraufbau und einer hydrophoben Membran gewonnen. Sowohl der Einfluss unterschiedlicher Betriebsparameter wie der Temperatur und des Volumenstroms in den Kanälen als auch der Einfluss der Säurekonzentration im Produktkanal zur Gewinnung von Ammoniumsulfat wurde analysiert und quantifiziert. Dabei wurde mit künstlichem und mit realem Rohwasser experimentiert. Alterungseffekte auf die Membran wurden durch Expositionsversuche mit dem Rohwasser untersucht und für unbedenklich befunden. Zusätzlich wurden Betrachtungen zum Ammonium-Ammoniak Gleichgewicht im Zusammenhang mit dem pH- Wert der Lösung durchgeführt. Mit Hilfe von apparativen Messungen, konnten weiterhin Dampfdruckwerte für die Speisewasserlösung ermittelt werden. Am Ende der ersten Phase stand die Auslegung der neuen Modulkonfiguration für die Anwendung an der Kläranlage in Forchheim. Es wurde eine Modulgeometrie mit 3m² Membranfläche und 3 m Kanallänge entworfen mit dem Ziel einen möglichst geringen Druckverlust, eine große Packungsdichte, einfache Wartungsmöglichkeiten und einen langlebigen Betrieb zu ermöglichen. Das Modul hat eine Bauform in Plattenbauweise und einen sogenannten Feed -Gap-Membrandestillation (FGMD) -Kanalaufbau. Das MD Modul wurde in 3D CAD konstruiert und die einzelnen Rahmenplatten wurden durch einen spezialisierten Kunststofffertiger produziert. Die Rahmenplatten wurden mit O-Ringen gedichtet, gemäß der Kanalanordnung aufeinandergestapelt und mit Endplatten versehen. Somit entstand ein durchströmungsfähiges Modul mit Ein- und Auslässen. Parallel dazu wurde die vom Fraunhofer ISE ausgelegte Pilotanlage von Mitarbeitern der SolarSpring GmbH aufgebaut.

Nach einigen Test im Technikum der SolarSpring GmbH konnte das Gesamtsystem zum Pilotstandort an der Kläranlage in Forchheim umziehen und in Betrieb genommen werden. Es folgte eine eingehende Pilotierungsphase mit Überprüfung der Effekte aller Einflussparameter. Die Anlage zeigte sich robust und es kam nur zu wenigen Stillständen. Ein pH-Wert von 9 im Abwasser und ein pH-Wert von 1 im Ammoniumsulfat Kreislauf wurden zusammen mit einer Temperatureinstellung von 70°C am heißen Einlass des Membranmoduls und 40 °C am kühlen Einlass des Moduls, als optimal für einen niedrigen Chemikalieneinsatz ermittelt. Die benötigte thermische Energie für den Prozess wird dabei perspektivisch von der zur Verfügung stehenden Abwärme des BHKW der Kläranlage gedeckt.

In einer ganzheitlichen ökologischen und ökonomischen Bilanzierung des entwickelten Anlagenkonzepts, konnten wichtige Hotspots identifiziert und Optimierungspotentiale abgeleitet werden. Als Resultat wurde bereits innerhalb des Projekts ein optimiertes Design erstellt, welches den Einsatz von Stahl minimiert. Außerdem wurde ermittelt, dass durch die Lachgasentfernung das ‚Global Warming Potential‘ (GWP) mit Hilfe der Ammoniumabtrennung um 5-23 % gesenkt werden kann, je nach Tagesleistung. Die Entfernung beugt zusätzlich der Eutrophierung von Gewässern vor. Ab einem Verkaufspreis von 47 ct/kg AMS kann die Anlage kostendeckend arbeiten, es ist jedoch zu beachten, dass auf einer Kläranlage auch keine schnelle Amortisation erwartet wird. Im Vergleich zu vergleichbaren Verfahren schneidet die MD von den Investitionskosten her günstiger ab, die Betriebskosten können jedoch moderat bis hoch sein. Hier herrscht noch weiterer F&E Bedarf, um die laufenden Kosten zu senken.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Bearbeitungszeit des Projektes fiel in die Zeit einer globalen Pandemie. Öffentliche Veranstaltungen wurden deshalb auf ein Minimum reduziert. Ergebnispräsentationen fanden deshalb fast ausschließlich schriftlich statt. Die Fortschritte im Projekt wurden auf der Webseite veröffentlicht. Eine Publikation in einem Fachjournal soll ebenfalls im Anschluss an das Projekt gemeinsam mit den Partnern erstellt werden.

Fazit

Das Design und die Pilotierung der Membrananlage zur Ammoniumabtrennung waren erfolgreich. Somit konnte das Verfahren der Membrandestillation als realistische Ergänzung der technischen Möglichkeiten zur Abtrennung von Ammonium aus Kläranlagenabwasser

Inhalt

Inhalt	5
Verzeichnis von Bildern und Tabellen	7
Zusammenfassung.....	9
Einleitung	10
Projektdurchführung und Ergebnisse	12
1. Laborversuche zur Ammoniumabtrennung von Ammonium mit Membrandestillation im Labormaßstab mit realen Abwässern als Grundlage zur Validierung des Simulationsmodells	13
1.1. Einfluss der Temperatur.....	14
1.2. Einfluss des pH-Wertes	15
1.3. Einfluss der Säure- und Ammoniumsulfatkonzentration in der Produktlösung	15
1.4. Vergleich Abwasser und Speisewasser	17
1.5. Exposition der Membran und anderer Modulkomponenten in Ammoniak / Ammonium Konzentraten zur Untersuchung der Langzeitbeständigkeit und Materialauswahl	17
1.1. Laborversuche und Analysen zur Bestimmung der MD-Permeatqualität hinsichtlich flüchtiger Nebenprodukte und anderer Verunreinigungen im Permeat	19
1.2. Identifikation vom Verhalten der flüchtigen Substanzen mittels Durchführung von Dampfdruckmessungen	19
2. Entwicklung eines Mehrknotenmodells zur räumlich und zeitlich aufgelösten Simulation des Prozesses.....	21
2.1. Erarbeitung theoretischer Grundlagen zum Pufferverhalten von Säuren und Basen sowie weiterer thermodynamischer Grundlagen	21
2.2. Einknotenmodell	22
2.3. Überführung des Einknotenmodells in ein Mehrknotenmodell unter Berücksichtigung einer Gegenstromkonfiguration der Modulkonäle.....	23
2.4. Validierung des phänomenologischen Modellansatzes	26
3. Entwicklung, Konstruktion und Bau von angepassten MD Modulen und einer Pilotanlage sowie Inbetriebnahme am Pilotstandort	28
4. Auslegung der Pilotanlage mittels Simulationsmodell	31
5. Betriebsanalyse der Pilotanlage zur Ammoniumabtrennung	34
5.1. Einfluss der Volumenströme im Abwasser- und Produktwasserkreislauf	36
5.2. Einfluss der Betriebstemperatur auf den Prozess	37
5.3. Einfluss des pH-Wertes im Abwasser	38
5.4. Einfluss der Säurekonzentration im Produktwasserkreis	39
5.5. Einfluss der Temperaturdifferenz auf den Wasserflux	40
6. Ganzheitliche ökologische und ökonomische Bilanzierung des Konzepts...	41

6.1. Abgleich der erzielten Ammoniumsulfat Qualität mit den gesetzlichen Bestimmungen und Grenzwerten zur Verwertung als Düngemittel	41
6.2. Ökologische Bewertung des Verfahrens zur Identifikation von Optimierungspotenzialen.....	42
6.3. Ziel und Untersuchungsrahmen	42
6.4. Ökonomische Bewertung für die Pilotanlage sowie für einen potenziellen Serieneinsatz der Technologie	49
6.5. Bilanz	51
6.6. Ökonomischer Vergleich mit Alternativverfahren zur Ammoniumentfernung.....	52
Fazit	56
Literaturverzeichnis.....	57
Anhänge.....	59

Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Arbeitspakete	12
Abbildung 2: Aufbau (a) Direct Contact MD (DCMD) und (b) Permeat Gap MD (PGMD)	12
Abbildung 3: Anwendung einer positiven oder negativen Temperaturdifferenz bei der Ammoniakabtrennung mittels Membrandestillation	13
Abbildung 4: Die Versuchsanlage zur Ammoniumrückgewinnung aus Abwasser im Labormaßstab	14
Abbildung 5: Einfluss der Temperatur auf die Abtrenneffizienz von Ammoniak über die Zeit. Messung mit realem Abwasser mit einer Temperaturdifferenz von -8 Kelvin bei einem pH-Wert von 9.5 und einem ΔT von -8 Kelvin über einen Zeitraum von 4h ...	14
Abbildung 6: Einfluss des pH-Wertes auf den Ammoniakflux abhängig von der Ammoniumkonzentration (links: Speisewasser, Durchschnittstemperatur= 60°C, Temperaturdifferenz= -8 K; rechts: reales Abwasser, Durchschnittstemperatur= 70°C, Temperaturdifferenz= -8 K)	15
Abbildung 7: Einfluss der Säure- und Ammoniumsulfatkonzentration in der Produktlösung auf Ammoniakflux	16
Abbildung 8: Einfluss der Säure- und Ammoniumsulfatkonzentration im Permeat auf Wasserflux.....	16
Abbildung 9: Vergleich des Ammoniakfluxes von Abwasser und Speisewasser; $T_m=60^\circ\text{C}$, $\Delta T = -8\text{ K}$, $\text{pH}_0=9,5$	17
Abbildung 10: Optische LEP-Messung mit einem Indikatorpapier	18
Abbildung 11: LEP für unbehandelte Membranen mit unterschiedlichen Prüfflüssigkeiten	18
Abbildung 12: LEP für Membranen, die 1, 2 und 4 Wochen lang bei 80°C dem Abwasser exponiert wurden	19
Abbildung 13: Dampfdruckmessgerät Grabner VPXpert-L	20
Abbildung 14: Wasserdampfdruck über Abwasser mit und ohne pH-Verschiebung.	20
Abbildung 15: Wasserdampfdruck über Ammoniumsulfatlösungen.....	21
Abbildung 16: Leitfähigkeit der Abwasser- und Produktseite (Messung mit realem Abwasser; $T_m=70^\circ\text{C}$, $\text{pH}_0=9,5$, $\Delta T = -8\text{ K}$, $V_{fE}=V_{fC}=150\text{ l/h}$; Permeatseite: 14 wt% Schwefelsäure+200 g AMS/kg)	19
Abbildung 17: Kombination der verschiedenen Transportwiderstände	21
Abbildung 18: Temperatur- und Druckprofil im Verdampfer- und Kondensatorkanal	22
Abbildung 19: Die Input Seite (links, gelb/orange), Ergebnisauflistung (rechts) sowie ein graphisches Schema der ausgewerteten gekoppelten Modellgleichungen.....	23
Abbildung 20: Mehrdimensionales Multi-Knotenmodell	24
Abbildung 21: Mehrknotenmodell $C_0=1000\text{ mg NH}_3\text{-N/l}$; $\text{pH}_0=9,5$; $V_{fC}=0,078\text{ m/s}$, $V_{fE}=0,024\text{ m/s}$, $\text{pH}=9,5$, 30% AMS+1 wt% H_2SO_4	25
Abbildung 22: Schematischer Modellaufbau des „Einknoten-“ Rechenmodells.....	26
Abbildung 23: Vergleich der experimentellen Ergebnisse des Ammoniakflusses und der jeweiligen simulierten Werte mit dem Knotenmodell für verschiedene Vorlauftemperaturen ($\Delta T=+4\text{K}$, $C_0=1000\text{ mg NH}_3\text{-N/L}$, $\text{pH}_0=10,5$, $v_f= v_p=0,118\text{ m/s}$)	26
Abbildung 24: Validierung des Einknotenmodells bei verschiedenen Temperaturen; Simulierter Ammoniakflux; $\text{pH}_0=9,5$, $\Delta T = -8\text{ K}$, $V_{fE}=V_{fC}=150\text{ l/h}$; Permeatseite: 14 wt% Schwefelsäure+200 g _{AMS} /kg	27
Abbildung 25 Validierung des Einknotenmodells bei verschiedenen Temperaturen; Simulierter Wasserflux; $\text{pH}_0=9,5$, $\Delta T = -8\text{ K}$, $V_{fE}=V_{fC}=150\text{ l/h}$; Permeatseite: 14 wt% Schwefelsäure+200 g AMS/kg.....	27
Abbildung 26: Kanalanordnung im MD Modul	28

Abbildung 27: Beispielhafte Abbildung der Konstruktionszeichnung einer Rahmenplatte für den kalten Kanal (5) der MD Moduls.....	29
Abbildung 28: Unterschiedliche Ansichten des fertig zusammengebauten MD Moduls	29
Abbildung 29: Frontansicht des Moduls mit sichtbarer Endplatte und Verbindern....	30
Abbildung 30: Flux und GOR des MD Pilotmoduls Betrieb mit Leitungswasser bei unterschiedlichen Volumenströmen; $T_{in} = 80^{\circ}\text{C}$, $T_{cin} = 25^{\circ}\text{C}$	30
Abbildung 31: Entwurf des Anlagenschemas für die Demonstrationsanlage zur Ammoniumabtrennung mittels Membrandestillation	33
Abbildung 32: Pilotanlage nach Installation am Standort der Kläranlage in Forchheim	34
Abbildung 33: Typische Verläufe der Ammoniumkonzentration und der Abtrenneffizienz über der Versuchszeit.	35
Abbildung 34: Einfluss des Speisewasservolumenstroms auf den Ammoniak Flux im Verhältnis zur Ausgangskonzentration des Ammoniums im Speisewasser, sowie die Abtrenneffizienz über die Messzeit ($\text{pH}_0 = 9,5$, $\text{pHP} = 1$, $\text{VD} = 40\text{lh}$, $\text{TV}_{in} = 70^{\circ}\text{C}$, $\text{TK}_{in} = 40^{\circ}\text{C}$)	36
Abbildung 35: Einfluss des Produktwasservolumenstroms auf den Ammoniak Flux im Verhältnis zur Ausgangskonzentration des Ammoniums im Speisewasser, sowie die Abtrenneffizienz über die Messzeit ($\text{pH}_0 = 9,5$, $\text{pHP} = 1$, $\text{VD} = 40\text{lh}$, $\text{TV}_{in} = 70^{\circ}\text{C}$, $\text{TK}_{in} = 40^{\circ}\text{C}$)	37
Abbildung 36: Einfluss der Verdampfeintritts Temperatur auf den Ammoniakflux und die Abtrenneffizienz ($\text{pH}_0 = 9,6$, $\text{VF} = 200\text{lh}$, $\text{VD} = 40\text{ l/h}$).....	38
Abbildung 37: Einfluss der Mitteltemperatur auf die produzierte AMS Menge ($\text{pH}_0 = 9,8$, $\text{VF} = 200\text{lh}$, $\text{VD} = 40\text{ l/h}$)	38
Abbildung 38: Einfluss der pH Änderung auf den Ammoniakflux und die Abtrenneffizienz ($\text{VF} = 200\text{lh}$, $\text{VP} = 40\text{lh}$, $\text{TV}_{in} = 70^{\circ}\text{C}$, $\text{TK}_{in} = 40^{\circ}\text{C}$).....	39
Abbildung 39: Einfluss der H_2SO_4 Konzentration auf die Ammoniumkonzentration und Abtrenneffizienz ($\text{pH}_0 = 9,6$, $\text{VF} = 200\text{lh}$, $\text{VD} = 40\text{ l/h}$).....	39
Abbildung 40: Einfluss der Temperaturdifferenz auf die Wassermenge ($\text{pH}_0 = 9,7 - 10$, $\text{VF} = 200\text{lh}$, $\text{VD} = 40\text{ l/h}$)	40
Abbildung 41: Beispielhafte Einbindung des MD Membranreaktors in eine Kläranlage	42
Abbildung 42: Vereinfachte Darstellung der Stoffströme der Membrandestillation ...	43
Abbildung 43: Systemgrenze der ökologischen Analyse	43
Abbildung 44: Umweltwirkungen der Anlagenherstellung (grün), Betriebsmittel (gelb) und substituierter Herstellungsrouten (orange).....	45
Abbildung 45: Verteilung des PEF auf Bauteilebene	46
Abbildung 46: Umweltwirkungen der analysierten Pilotanlage und des daraus abgeleiteten optimierten Anlagendesigns	47
Abbildung 47: Ökologische Amortisation von Anlagenherstellung und Betriebsmittel der Umweltkategorien.....	48
Abbildung 48: Cashflows minimaler (oben) und maximaler erwarteter Verkaufspreis für Ammoniumsulfat (unten), optimierte MD Anlage	52
Abbildung 49: Ökonomischer Vergleich von Alternativverfahren zur Entfernung von Ammonium: Energie- & Betriebsmittelkosten, sowie Kosten für die Entsorgung von Reststoffen und potentieller Erträge; jeweils bezogen auf 1m^3 behandlungsbedürftiges Abwasser bzw. 1 kg N Fracht im Abwasser; basierend auf (Arnold, et al., 2005).....	54
Abbildung 50: Ökonomischer Vergleich von Alternativverfahren zur Entfernung von Ammonium: Gesamtkosten pro behandelten m^3 Abwasser unter beschriebenen Randbedingungen, bei 1300 mg NH_4^+ pro Liter im Zulauf	55

Zusammenfassung

Die Abtrennung von Ammonium aus Abwasser ist vor allem für stehende Gewässer eine wichtige Maßnahme zum Schutz vor Eutrophierung. Gelangt Stickstoff in hoher Konzentration in die Gewässer, führt dies zu einem vermehrten Pflanzenwuchs, der sonst durch den Nährstoff limitiert ist. Durch die Sauerstoffzehrung beim mikrobiellen Abbau der Pflanzen, kann es zu anaeroben Verhältnissen im See und damit zu einem Fischsterben kommen. In konventionellen Verfahren zur Ammoniumabtrennung wird der abgetrennte Stickstoff in die Atmosphäre abgegeben. Da der Stickstoff als Nährstoffquelle für Pflanzen genutzt werden kann, ist eine Rückgewinnung und Verwendung als Düngemittel eine hervorragende Möglichkeit den Stickstoffkreislauf zu schließen.

Das Ziel des MD Ammonium Projektes welches vom 12.12.2018-11.06.2021 bearbeitet wurde, ist die Pilotierung einer Systemlösung auf Basis eines neuartigen Membranverfahrens, der Membrandestillation, um einerseits Ammonium aus dem Kläranlagenabwasser abzutrennen und dieses simultan in Düngemittel (Ammoniumsulfat) umzuwandeln. Dabei besteht das Konsortium aus zwei akademischen Partnern, der Forschungsgruppe „Wasseraufbereitung und Stofftrennung“ des Fraunhofer Instituts für solare Energiesysteme, der „Abteilung Ganzheitliche Bilanzierung“ die zur Universität Stuttgart gehört, dem Unternehmen SolarSpring GmbH, welches Membrandestillationssysteme baut, und dem Abwasserzweckverband Breisgauer Bucht die ihren Standort in Forchheim für die Pilotierung zur Verfügung stellten und wichtige Laboranalysen durchführten.

In der ersten Phase des Projektes führte das Team des Fraunhofer ISEs mit einer kleinskaligen Testeinrichtung Messungen durch, um ein fundiertes Verständnis für den Prozess der Ammoniumabtrennung zu gewinnen. Die Auswertung der Messungen bestätigte, dass durch die Einstellung der Parameter pH-Wert im Abwasser, pH-Wert in der Ammoniumsulfat-Lösung, und der Temperatur Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Prozesses genommen werden kann. Diese Einflussfaktoren wurden quantifiziert und parallel in einem Kalkulationsmodell verarbeitet, welches der Auslegung von Membrandestillationssystemen dient. Ein Vorteil der Membrandestillation ist die hohe Flexibilität in der Auswahl einer Modulkonfiguration, die möglichst gut zur Zielerreichung passt. Somit wurde von der SolarSpring GmbH in Phase 2 des Projektes eine neue Modulkonfiguration entwickelt, in 3D entworfen und als Testzelle gebaut. Ebenso wurde das Gesamtsystem nach den Vorgaben der Auslegungskalkulation entworfen, alle Komponenten erworben und im Technikum von SolarSpring aufgebaut.

Nach der Installation und Inbetriebnahme am Standort der AZV in Forchheim zu Beginn von Phase 3 des Projekts, wurde die Anlage über einen Zeitraum von fast 12 Monaten intensiv in unterschiedlichen Betriebszuständen betrieben. Aussagen aus den Laboruntersuchungen konnten zum Großteil bestätigt werden. In einigen Fällen gibt es neue Erkenntnisse zu den Sensitivitäten auf den Prozess, die erst beim Einsatz eines großskaligen Membranmoduls zum Tragen kommen. Ziel der Untersuchungen war einen optimalen Betriebspunkt zu ermitteln, der eine maximale Ausbeute an Ammoniumsulfat ermöglicht, bei minimalem Einsatz von Chemikalien zur pH- Wert Anpassung. Ein pH-Wert von 9 im Abwasser und ein pH-Wert von 1 im Ammoniumsulfat Kreislauf zusammen mit einer Temperatureinstellung von 70°C am heißen Einlass des Membranmoduls und 40 °C am kühlen Einlass des Moduls, konnte diese Anforderung erfüllen. Die benötigte thermische Energie wird dabei perspektivisch von der zur Verfügung stehenden Abwärme des BHKW der Kläranlage gedeckt.

Während des gesamten Projekts sammelte die Uni Stuttgart Daten um eine Ökobilanz, eine Sachbilanz und eine Wirkungsabschätzung durchzuführen. Mit Hilfe der laufenden Ergebnisse konnten bereits während des Projekts, Schwachstellen im ökologischen Fußabdruck des Moduldesigns identifiziert und adressiert werden. Als Resultat wurde ein optimiertes Design erstellt, welches den Einsatz von Stahl minimiert. Außerdem wurde ermittelt, dass durch die Lachgasentfernung das Global Warming Potential' (GWP) mit Hilfe der Ammoniumabtrennung um 5-23 % gesenkt werden kann, je nach Tagesleistung. Die Entfernung beugt zusätzlich der

Eutrophierung von Gewässern vor. Ab einem Verkaufspreis von 47 ct/kg AMS kann die Anlage kostendeckend arbeiten, es ist jedoch zu beachten, dass auf einer Kläranlage auch keine schnelle Amortisation erwartet wird. Im Vergleich zu vergleichbaren Verfahren im Stand der Technik schneidet die MD von den Investitionskosten her günstiger ab, die Betriebskosten können jedoch moderat bis hoch sein. Hier herrscht noch weiterer F&E Bedarf, um die laufenden Kosten zu senken.

Einleitung

Gelangt Stickstoff z.Bsp. aus kommunalem Abwasser in hoher Konzentration in die Gewässer, führt dies zu einem vermehrten Pflanzenwuchs, der sonst durch den Nährstoff limitiert ist. Durch die Sauerstoffzehrung beim mikrobiellen Abbau der Pflanzen, kann es zu anaeroben Verhältnissen im See und damit zu einem Fischsterben kommen. Diese verheerenden Umweltauswirkungen durch den Eintrag von Ammonium in die Gewässer sind durch entsprechende Aufbereitungsverfahren unbedingt zu vermeiden. Die Ammoniumabtrennung mittels Membrandestillationsverfahren (MD) kann dabei einen wichtigen Beitrag zum Gewässerschutz leisten.

Vor allem bei den biologischen Abwasseraufbereitungsverfahren ist das Problem der Emissionen von klimaschädlichem Lachgas (N_2O), welches ein 298-mal stärkeres Treibhausgas als CO_2 ist, zunehmend in den Fokus der Forschung gerückt. Bei dem herkömmlichen Prozess der Nitrifikation/Denitrifikation werden nach Angaben der IPCC etwa 0,5 % der abgebauten Stickstoff (N)-Fracht als Lachgas emittiert. Auch bei der Deammonifikation wurden Lachgasemissionen von 2,3 % der N-Fracht gemessen [4]. Das Verfahren der Ammoniumrückgewinnung mittels Membrandestillation birgt dabei keine Risiken der Lachgasemissionen.

Der Großteil des Energiebedarfs der Abwasserreinigung wird für die Belüftung der biologischen Reinigungsstufe aufgewendet. Im Vergleich zum Kohlenstoffabbau mit einem spezifischen Stromverbrauch von 0,5-1 kWh/kg-BSB5 besteht bei der Stickstoffentfernung mit einem spezifischen Stromverbrauch von 3,5-5,7 kWh/kg-N je nach Verfahrensumsetzung ein größeres Optimierungspotential [5]. Die Verbesserung der Energieeffizienz bei der Abwasserreinigung ist sowohl für die Betrachtungen der Umweltauswirkungen als auch aus ökonomischer Sicht ein wichtiger Aspekt. Durch einen geringeren Stromverbrauch für die Belüftung lässt sich ein Teil der klimaschädlichen Treibhausgase reduzieren. Durch die Verwertung der bisher ungenutzten Niedertemperaturabwärme, zum Beispiel aus der Klärschlammverbrennung, lässt sich der Energiebedarf für die N-Elimination reduzieren und die Energieeffizienz der Abwasserreinigung verbessern.

Neben der kommunalen Abwasseraufbereitung gewinnt die dezentrale Abwasseraufbereitung besonders im industriellen Umfeld aufgrund steigender Umweltauflagen an Bedeutung. Viele Industriefirmen produzieren Ammonium belastete Abwässer, die teure Behandlungen erfordern, um die schädlichen Auswirkungen des Ammoniums bzw. Ammoniaks auf die Umwelt zu verhindern. Düngemittelproduktion, Deponiesickerwasser, Halbleiterindustrie, Textilindustrie, Chemische und Fotoindustrie sind einige Beispiele für solche Industriezweige. Die kostenintensive Bewirtschaftung von Industrieflächen erschwert den wirtschaftlichen Einsatz flächenintensiver, klassischer Kläranlagen und bietet ein enormes Potenzial für den Einsatz von baulich wesentlich kompakteren Membranverfahren, besonders wenn diese keine zusätzlichen Belüftungsbecken benötigen. Damit kann mit dem MD-Membrankontaktorverfahren auch für viele Industriebetriebe eine wirtschaftliche und effektive Lösung zur dezentralen Ammoniumabtrennung geboten werden, eine Entlastung kommunaler Kläranlagen stattfinden und damit ein nachhaltiger Beitrag zur Umweltentlastung geleistet werden.

In konventionellen Verfahren zur Ammoniumabtrennung wird der abgetrennte Stickstoff in die Atmosphäre abgegeben. Da der Stickstoff als Nährstoffquelle für Pflanzen genutzt werden kann, ist eine Rückgewinnung und Verwendung als Düngemittel eine hervorragende Möglichkeit, den Stickstoffkreislauf zu schließen. Da das abgetrennte Ammonium durch die

neue Modulkonfiguration und entsprechende Betriebsführung des MD-Systems in hoher Konzentration vorliegen kann, ist eine direkte Aufbereitung zu Düngemittel möglich.

Es gibt verschiedene Technologien auf dem Markt, die zur Entfernung von Ammonium aus Abwasser eingesetzt werden und jeweils Vor- und Nachteile haben.

Seit seiner Entdeckung durch S. Winogradsky (1888) ist das konventionelle „(1) biologische Nitrifikations-Denitrifikationsverfahren“ die am meisten verbreitete Technologie. Das „(2) Anaerobe Ammoniumoxidaionsverfahren (Anammox)“ ist eine relativ neue Entwicklung, die in den letzten Jahrzehnten in vielen Kläranlagen eingesetzt wurde. Unter anaeroben Bedingungen können die Anammox-Bakterien Ammonium mit Nitrit zu gasförmigem Stickstoff oxidieren, was zu Einsparung von 60 % der Belüftungsleistung, im Vergleich zur klassischen Nitrifikation-Denitrifikation, führt. Eine allgemeine Schwäche aller biologischen Verfahren stellt die schwierige Kontrollierbarkeit und die hohe Empfindlichkeit der Mikroorganismen gegenüber Umgebungseinflüssen wie Sauerstoffgehalt, Temperatur und Toxizität des Abwassers dar. Außerdem ist bei keinem der derzeit am Markt verfügbaren biologischen Verfahren eine Rückgewinnung des Ammoniumstickstoffes aus dem Abwasser möglich.

Luft- oder Dampfstrippung ist eine wirksame Entfernungsmethode für niedrige Ammoniakkonzentrationen, bei dem das Ammonium durch Verdampfen des Ammoniaks aus dem Abwasser in einen Luftstrom abgetrennt wird. Bei diesen Verfahren wird das abgetrennte Ammoniak durch saure Wäscher aus der Strippluft in Ammoniumsalze überführt. Hierzu werden Schwefel-, Phosphor- oder Salpetersäure eingesetzt. Die wesentlichen Nachteile dieser Verfahren liegen aber zum einen im hohen Energiebedarf (elektrisch 1,6-1,9 kWh/kg N_{eli} ; thermisch 8,4-10,5 kWh/kg N_{eli}), zum anderen sind, bedingt durch die Abtrennung des Ammoniaks aus der Gasphase, die Einsatzmengen für die Säuren recht hoch (Schwefelsäure (78 %) 3,7-3,9 kg/kg N_{eli}).

Allgemein sind die zur Verfügung stehenden chemischen/physikalischen Prozesse weder effizient noch wirtschaftlich aufgrund hoher Chemikalienverbräuche oder des hohen Energiebedarfs.

Das Vorhaben *MD Ammonium* hat zum Ziel, durch die Integration einer MD-Membrankontaktoranlage zur Stickstoffentfernung in den bestehenden Abwasserreinigungsprozess eine deutliche Senkung des Energiebedarfs der Kläranlage und des CO₂ Ausstoßes der biologischen Reinigungsstufe zu erreichen. Zusätzlich sollte gezeigt werden, dass die Produktion von klimaschädlichem Lachgas, welches bei dem biologischen Ammoniumabbau als Nebenprodukt emittiert wird, vollständig vermieden werden kann. Durch die Rückgewinnung von Ammonium in hoher Konzentration aus Abwasser soll die direkte Gewinnung von Ammoniumsulfat für die Düngemittelproduktion demonstriert werden.

Zur Erreichung dieser Ziele wird das Vorhaben in mehrere ineinandergreifende Arbeitspakete unterteilt, die in Abbildung 1 gezeigt werden. Das Projekt gliedert sich in drei Phasen, wobei in der ersten Phase an Grundlagen im Labor sowie an einem umfangreichen Simulationsmodell gearbeitet wird. In der zweiten Phase werden die erarbeiteten Grundlagen sowie das Simulationsmodell dazu genutzt, ein neues MD-Membrankontaktormodul sowie die Pilotanlage auszulegen. Das Modul sowie die Pilotanlage werden in Phase 2 entwickelt, gebaut und im Technikum auf Funktion getestet, bevor es in Phase 3 auf dem Klärwerk installiert und betrieben wird. Die wesentlichen Aufgaben der dritten Phase bestehen darin, den Anlagenbetrieb zu monitoren, die Messwerte aufzubereiten und eine technische, sowie eine ganzheitlich ökonomische Bewertung durchzuführen.

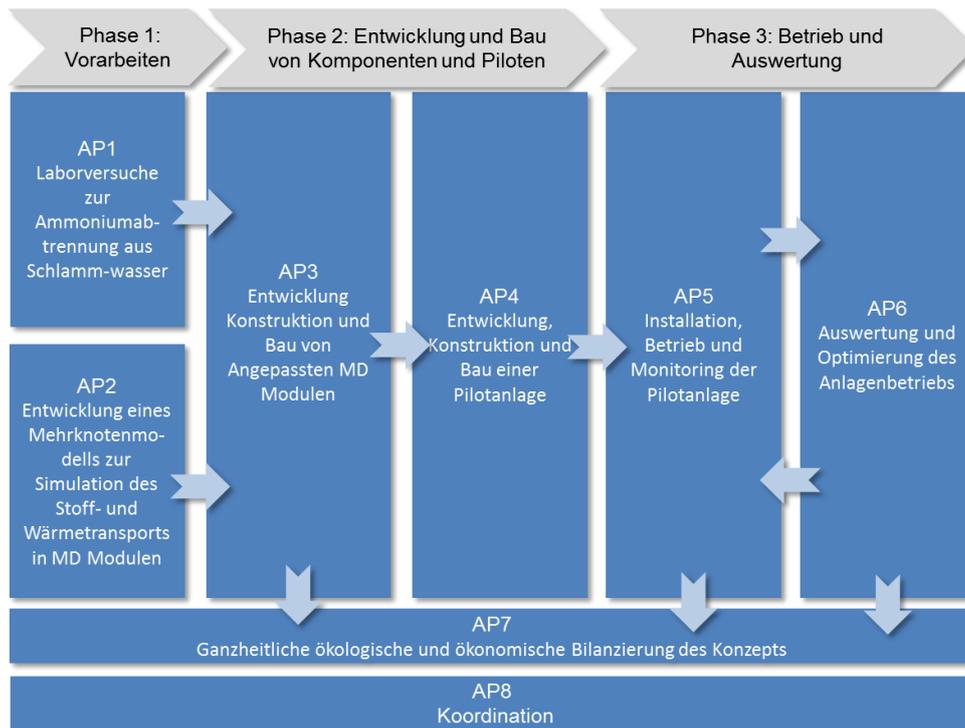


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Arbeitspakete

Projektdurchführung und Ergebnisse

Ziel des Projekts ist es, mithilfe einer MD-Anlage Ammoniak aus Abwasser zu entfernen und dieses in Ammoniumsulfat (AMS), welches als Düngemittel genutzt werden kann, umzuwandeln. Allgemein handelt es sich bei der Membrandestillation um ein thermisch getriebenes Trennverfahren, bei dem hydrophobe, poröse Membranen zur Separation eines Feedstroms verwendet werden. Die selektiven Eigenschaften dieser Membran beruhen hierbei auf dem Rückhalt von flüssigem Wasser, während Wasserdampf und andere flüchtige Stoffe (wie beispielsweise Ammoniak) die Membran permeieren können. Die Triebkraft des Prozesses liegt in den Dampfdruckdifferenzen aufgrund der Temperaturunterschiede auf Feed und Permeatseite. Im Rahmen der Laborversuche wird im Folgenden das Direct Contact MD (DCMD) Verfahren untersucht, bei der Pilotanlage wurde das Permeat Gap MD (PGMD) Verfahren verwendet. Ein schematischer Aufbau der Module beider Verfahren ist in Abbildung 2 gezeigt.

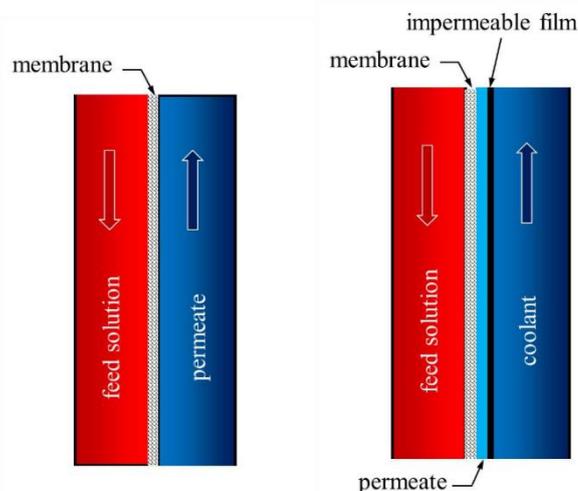


Abbildung 2: Aufbau (a) Direct Contact MD (DCMD) und (b) Permeat Gap MD (PGMD)

Durch den Feed Solution Kanal fließt in beiden Verfahren das Ammoniakreiche Abwasser, während die mit Schwefelsäure angereicherte Produktlösung im DCMD-Verfahren den Permeat Kanal, welcher gleichzeitig zur Kühlung verwendet wird, im PGMD-Verfahren den Permeat Kanal, welcher neben dem Kondensator kanal verläuft, durchströmt. Da sowohl Wasserdampf als auch Ammoniak durch die Membran permeieren können, wird eine negative Temperaturdifferenz angelegt, um nur das flüchtige Ammoniak passieren zu lassen. Die Unterschiede einer positiven und negativen Temperaturdifferenz sind in Abbildung 3 dargestellt.

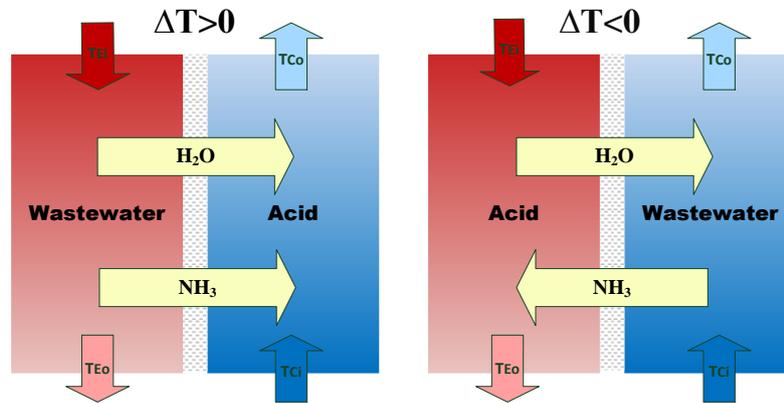
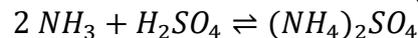


Abbildung 3: Anwendung einer positiven oder negativen Temperaturdifferenz bei der Ammoniakabtrennung mittels Membrandestillation

Um das permeierte, flüchtige Ammoniak im Produktkanal zu binden, wird der Produktlösung Schwefelsäure (H_2SO_4) zugesetzt, damit es wie in folgender Reaktionsgleichung zur Reaktion zwischen Schwefelsäure und Ammoniak zu Ammoniumsulfat (AMS) kommt.



1. Laborversuche zur Ammoniumabtrennung von Ammonium mit Membrandestillation im Labormaßstab mit realen Abwässern als Grundlage zur Validierung des Simulationsmodells

Um das Potenzial der Membrandestillationstechnologie zur Ammoniakentfernung aus Abwasser zu untersuchen, wird eine Versuchsanlage im Labormaßstab eingesetzt (Abbildung 4). Die Versuchsanlage befindet sich unter einem Abzug um die Gefahr, die bei der Arbeit mit aggressiven Medien entsteht, zu minimieren. Der Arbeitskreislauf des Teststandes ist aufgeteilt in zwei unabhängige Kreisläufe, die separat gekühlt beziehungsweise geheizt werden können und jeweils von einer Pumpe angetrieben werden. Die einzige Stelle, an der die beiden Kreisläufe miteinander interagieren ist die Membran, welche sich im Zentrum der Anlage befindet. Aus diesem Grund wird diese Verfahrensart der Membrandestillation Direct Contact Membrandestillation genannt (DCMD). Es handelt sich bei dem Membranwerkstoff um eine Flachmembran, welche in einer Vorrichtung aus zwei Halbschalen eingespannt ist, der sogenannten Testzelle. Die effektive Membranfläche beträgt $(150 \times 250) \text{ mm}^2$. Gitterartige Strukturen, die sogenannten Spacer, befinden sich im Hohlraum der Halbschalen und stellen sicher, dass die Membran gleichmäßig von den Fluiden überströmt wird. Bei der verwendeten Membran handelt es sich um eine mikroporöse, hydrophobe ePTFE Membran (Dicke $\sim 80 \mu\text{m}$, nominelle Porengröße $0,2 \mu\text{m}$, Porosität $\sim 80 \%$) welche semipermeable Eigenschaften besitzt. So können volatile Substanzen wie Wasserdampf oder das flüchtige Ammoniak die Membran durchdringen, während Stoffe in der flüssigen Phase von ihr zurückgehalten werden.

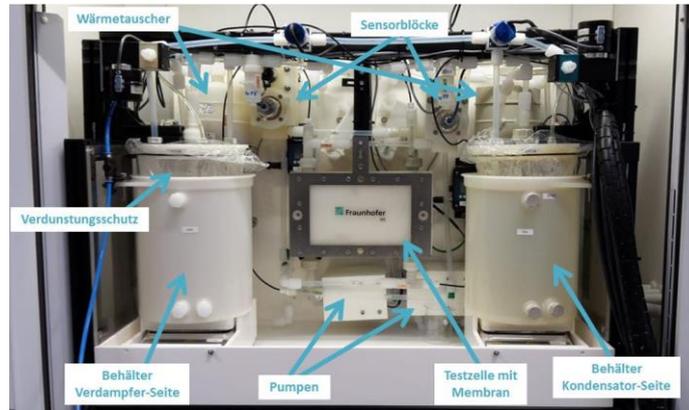


Abbildung 4: Die Versuchsanlage zur Ammoniumrückgewinnung aus Abwasser im Labormaßstab

Die Daten, einschließlich der Temperatur, der Masse der Verdampfer- und Kondensatbehälter und des Volumenstroms, werden alle 10 Sekunden in einem Computer aufgezeichnet und zur Datenauswertung verwendet. Um die Veränderungen der Ammoniakkonzentration im Laufe des Versuchs zu ermitteln, werden alle 30 Minuten Proben aus dem Abwasserbehälter entnommen. Aus den Massen- und Ammoniakkonzentrationsänderungen innerhalb eines bestimmten Zeitraums können der Ammoniak- und Wasserflux durch die Membran berechnet werden.

1.1. Einfluss der Temperatur

Die Abtrenneffizienz von Ammoniak über einen Zeitraum von vier Stunden bei den Temperaturen 30, 60 und 70 °C ist in Abbildung 5 dargestellt. Bei den hier angegebenen Temperaturen handelt es sich stets um die Durchschnittstemperatur der Messung bei einer Temperaturdifferenz zwischen Permeat und Abwasser von -8 Kelvin ($T_{\text{Säure}} > T_{\text{Abwasser}}$). Auf den ersten Blick zu sehen ist, dass in allen drei Fällen die Steigung stets positiv ist und die Abtrenneffizienz über die Zeit stets steigt, also kontinuierlich Ammoniak abgetrennt wird. Außerdem fällt auf, dass die Temperatur den Abscheidegrad von Ammoniak stark beeinflusst: Mit steigender Temperatur steigt der Wirkungsgrad des Prozesses.

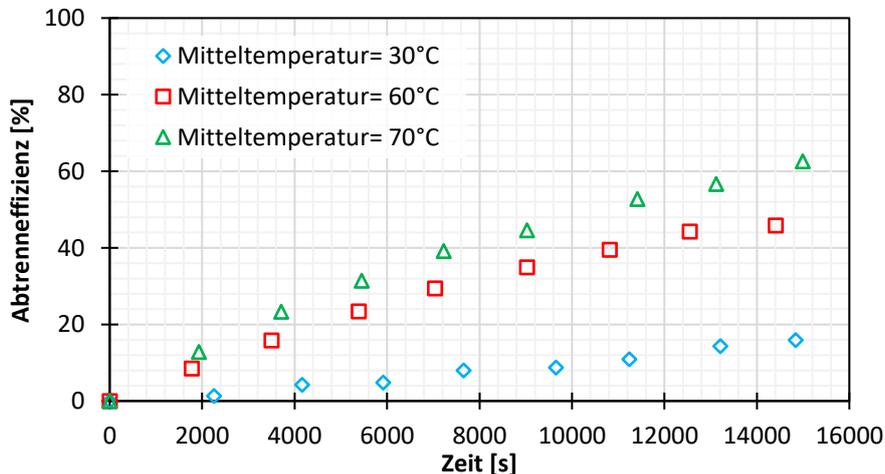


Abbildung 5: Einfluss der Temperatur auf die Abtrenneffizienz von Ammoniak über die Zeit. Messung mit realem Abwasser mit einer Temperaturdifferenz von -8 Kelvin bei einem pH-Wert von 9.5 und einem ΔT von -8 Kelvin über einen Zeitraum von 4 h

Grund für diesen Effekt ist die Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsgleichgewichts zwischen Ammoniak und Ammonium. Wie in Tabelle 1 zu sehen ist, ist bei höheren Temperaturen mehr gasförmiges Ammoniak vorhanden. Dieser Umstand ist günstig, da nur das volatile Ammoniak die semipermeable Membran durchdringen kann und deshalb eine hohe Konzentration dieses Stoffes höhere Extraktionsraten bei der Membrandestillation zur Folge hat. Dies wiederum steigert die Effizienz des Prozesses.

Tabelle 1: Berechnung des Partialdruckes von Ammoniak unter Annahme eines festen dT und pH bei unterschiedlichen Temperaturniveaus.

Mitteltemperatur [°C]	Temperatur des Abwassers [°C]	Henry Koeffizient [kg.atm.mol ⁻¹]	Ammoniakanteil [%]	Partialdruck [mbar]
30	26	0,017	62,2	0,64
60	56	0,060	87,7	3,16
70	66	0,085	90,5	4,68

1.2. Einfluss des pH-Wertes

Gemäß der Theorie ist der Anteil an flüchtigem Ammoniak im Abwasser stark vom pH-Wert abhängig. Dieser Effekt wurde in der Testzelle zur Validierung des Simulationsmodells untersucht.

Rechnerisch ergeben sich die Zahlen nach Tabelle 2, so steigt die Menge an freiem Ammoniak im Abwasser von 88 % auf 94 %, wenn der pH-Wert bei konstanter Durchschnittstemperatur von 70 °C (Abwassertemperatur 56 °C) von 9,5 auf 10,5 erhöht wird, bzw. von 66 % auf 90 %, wenn der pH-Wert bei konstanter Durchschnittstemperatur von 60 °C (Abwassertemperatur 66 °C) von 8,5 auf 9,5 erhöht wird. Die damit verbundene Wirkung auf den Ammoniakflux zeigt sich auch in den Testergebnissen mit künstlichem (Speisewasser) und realem Abwasser aus dem Labor, wie in Abbildung 6 dargestellt.

Tabelle 2: Anteil des frei verfügbaren Ammoniaks in Abhängigkeit von dem pH-Wert bei 66 °C bzw. 56 °C

	pH-Wert	9,5	10,5
56°C	pKa	8,4	8,4
	[NH ₃] / [NH ₄] _{gesamt} [%]	87,7	93,7
	pH-Wert	8,5	9,5
66°C	pKa	8,1	8,1
	[NH ₃] / [NH ₄] _{gesamt} [%]	65,6	90,4

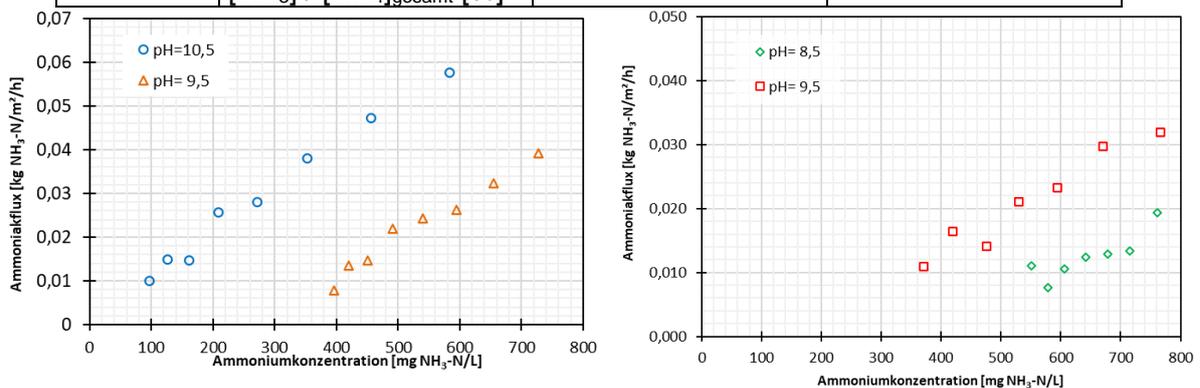


Abbildung 6: Einfluss des pH-Wertes auf den Ammoniakflux abhängig von der Ammoniumkonzentration (links: Speisewasser, Durchschnittstemperatur= 60 °C, Temperaturdifferenz= -8 K; rechts: reales Abwasser, Durchschnittstemperatur= 70 °C, Temperaturdifferenz= -8 K)

1.3. Einfluss der Säure- und Ammoniumsulfatkonzentration in der Produktlösung

Zur Untersuchung der Auswirkungen der Zusammensetzung der Produktlösung wurden drei Experimente mit unterschiedlichen Säure- und Ammoniumsulfatkonzentrationen in der Produktlösung durchgeführt.

In Abwesenheit von Salz in der Produktlösung hat die Säurekonzentration keinen Einfluss auf den Ammoniakflux, solange die Säuremenge ausreicht, um alles Ammoniak zu Ammoniumsulfat umzusetzen. Mit dem so ermöglichten Aufrechterhalten des

Konzentrationsgradienten während des Prozesses ist die Triebkraft also weiterhin uneingeschränkt gegeben und säurekonzentrationsunabhängig. Abbildung 7 zeigt dieses Ergebnis für 1 wt% und 25 wt% Schwefelsäure in der Produktlösung. In Anwesenheit von 200 g/kg Ammoniumsulfat in der Produktlösung wird jedoch der Ammoniakflux negativ beeinflusst, was möglicherweise durch den Einfluss des Salzes auf den Konzentrationsgradienten in den Grenzschichten verursacht wird.

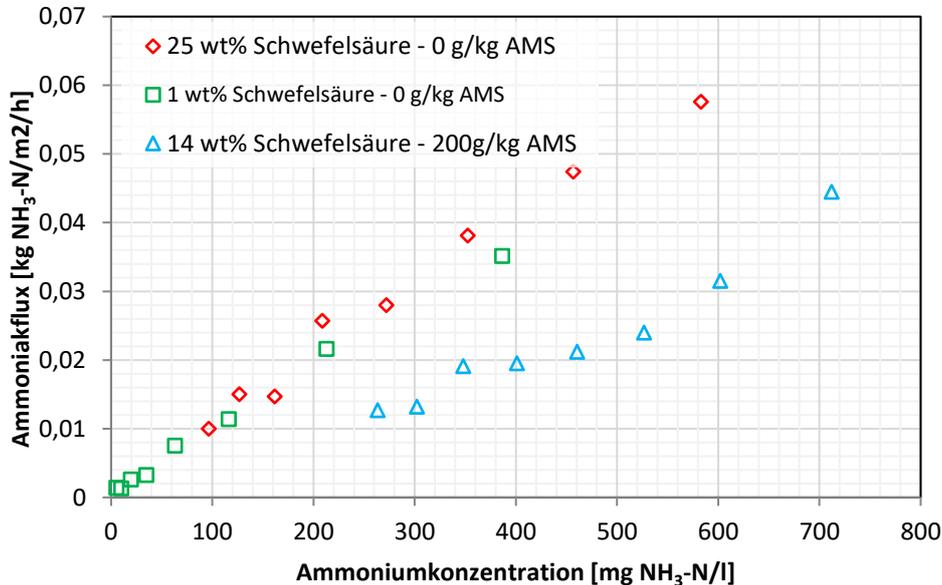


Abbildung 7: Einfluss der Säure- und Ammoniumsulfatkonzentration in der Produktlösung auf Ammoniakflux

Bei einer Betrachtung des Wasserflusses (Abbildung 8), ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Ergebnissen der Messung mit 1 %iger und denen mit 25 %iger Schwefelsäure erkennbar. Der Wasserflux ist bei der Verwendung von 1 %iger Schwefelsäure um ein achtaches höher als bei 25 %iger. Grund dafür ist, dass die Säure einen starken Einfluss auf den Partialdruck des Wassers hat. Dieser Einfluss wurde durch Dampfdruckmessungen im Labor untersucht (Siehe Abbildung 16).

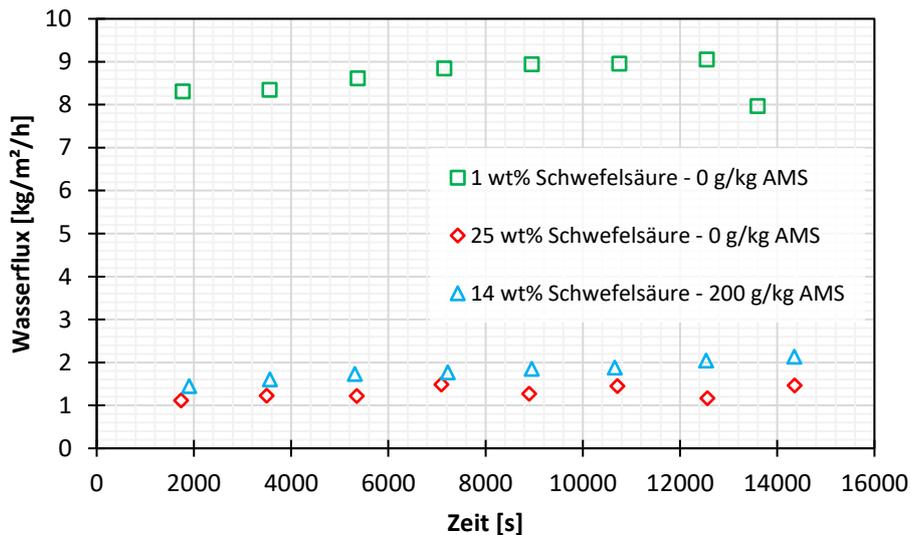


Abbildung 8: Einfluss der Säure- und Ammoniumsulfatkonzentration im Permeat auf Wasserflux

Der Wasserflux ist also stark von der Temperaturdifferenz, der Säurekonzentration und der Salzkonzentration abhängig. Grundsätzlich hat die Säure/Salz-Produktlösung eine hygroskopische Wirkung und baut auch für das Wasser eine Triebkraft auf, welche einen

Wassertransport von Abwasser hin zur Zuglösung bedingt. Da eine Verdünnung der Produktlösung nicht erwünscht ist, sollte der Wasserfluss vom Abwasser zum Permeat im Modul minimiert oder, wenn möglich, vollständig verhindert werden. Dies erfolgt hier durch das Anlegen einer gegensätzlich orientierten Temperaturdifferenz, welche je nach eingestellten Bedingungen den Wasserfluss verhindert oder gar umkehrt. Ist die Säure- u./o. Salzkonzentration höher, ist auch eine höhere Temperaturdifferenz erforderlich.

1.4. Vergleich Abwasser und Speisewasser

Da zusätzliche Inhaltstoffe im Abwasser den Prozess beeinflussen können, muss jedes Abwasser hinsichtlich seiner Eignung für eine Reinigung mittels Membrandestillation individuell untersucht werden.

Abbildung 9 zeigt, dass der Ammoniakfluss für reales Abwasser nur leicht geringer ist als für Speisewasser (künstlich hergestelltes Abwasser). Während bei der Herstellung des Speisewassers lediglich Ammoniumbicarbonat und destilliertes Wasser gemischt werden, kommen im Abwasser, zusätzlich zum Ammoniumbicarbonat noch weitere Substanzen hinzu, welche unter Umständen den Flux beeinflussen können. In diesem Fall behindern diese zusätzlichen Komponenten die Abtrenneffizienz und sorgen dafür, dass in der gleichen Zeit weniger Ammoniak aus dem Abwasser abgetrennt wird. Da diese Auswirkungen sehr gering sind, können sie im Simulationsmodell vernachlässigt werden.

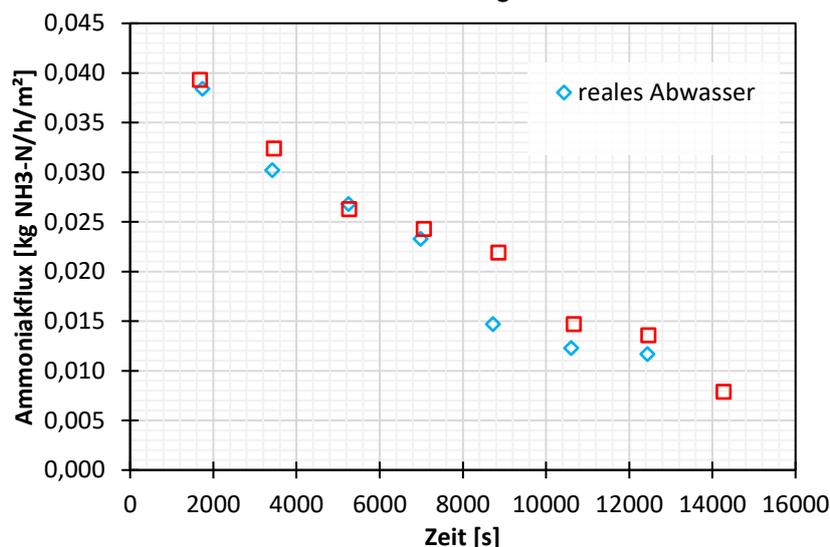


Abbildung 9: Vergleich des Ammoniakflusses von Abwasser und Speisewasser; $T_m=60\text{ °C}$, $\Delta T=-8\text{ K}$, $\text{pH}_0=9,5$

1.5. Exposition der Membran und anderer Modulkomponenten in Ammoniak / Ammonium Konzentraten zur Untersuchung der Langzeitbeständigkeit und Materialauswahl

Der Prozess der MD kann nur erfolgreich erfolgen, wenn das zu behandelnde Flüssigkeitsgemisch die mikroporöse hydrophobe Membran nicht benetzt. Eine Benetzung geschieht, wenn die Oberflächenspannung des Flüssigkeitsgemisches nicht ausreicht, ein Penetrieren des Flüssigkeitsgemisches in die Poren der Membran zu verhindern. Dieses tritt bei einem charakteristischen Druck auf, welcher im englischen als „liquid entry pressure“ (kurz LEP) bezeichnet wird. Für die MD ist es von elementarer Bedeutung, dass die absolute Druckdifferenz zwischen flüssiger und gasförmiger Phase $\Delta p(l)-(g)$ den LEP nicht überschreitet. Um die Membran für das angestrebte Membrandestillationssystem einsetzen zu können, sollte der LEP mindestens über 1,5 bar liegen.

Mit einer LEP-Druckmesszelle (siehe Abbildung 10) wurde der LEP der MD Membranen experimentell bestimmt. Um die Eignung der Membranen für den Einsatz in Abwasser zu überprüfen, wurde der LEP von Membranproben, welche dem Abwasser exponiert wurden, mit den Werten der unbehandelten Membran verglichen. Um auszuschließen, dass das

Abwasser Komponenten enthält, welche die Oberflächenspannung auf ein kritisches Niveau absenken, wurden LEP-Tests mit Abwasser aus der Kläranlage in Forchheim durchgeführt. In der Versuchsdurchführung wurden aus den Membranproben Scheiben mit ca. 60 mm Durchmesser ausgeschnitten und in eine Messzelle eingelegt. Die Membran wird so eingelegt, dass die Prüfflüssigkeit mit definiertem Druck gegen die Membran drückt. Die Silikondichtungen unter- und oberhalb der Membran gewährleisten, dass in der Messzelle keine Leckströme gemessen werden. Sobald die Flüssigkeit die Membran durchnässt, wird dies sensorisch erfasst. Alle Messungen wurden mindestens 3-fach wiederholt. Um die Messwerte zu verifizieren, wurde für jede Probe mindestens eine optische Messung mit einem Indikatorpapier durchgeführt, um den ersten Wassertropfen auf der Oberfläche der Membran zu detektieren.



Abbildung 10: Optische LEP-Messung mit einem Indikatorpapier

Zwei verschiedene PTFE-Membranen mit unterschiedlichen Eigenschaften wurden getestet.

Die Ergebnisse aus den LEP-Messungen sind in Abbildung 11 angeführt und zeigen die Messergebnisse der unbehandelten Membranen für eine Referenzlösung und das Abwasser. Die Referenz-LEP-Messung wird mit einer 0,5 wt% NaCl-Lösung durchgeführt. Für beide Membranen erhöht sich der LEP um 4 % - 7 %, wenn das Abwasser als Prüfflüssigkeit verwendet wird.

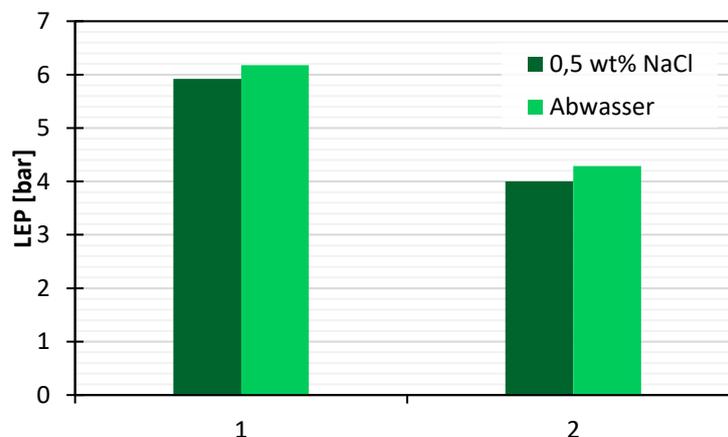


Abbildung 11: LEP für unbehandelte Membranen mit unterschiedlichen Prüfflüssigkeiten

Um die Membran für das angestrebte Membrandestillationssystem einsetzen zu können, sollte der LEP mindestens über 1,5 bar liegen. Da das Abwasser die Oberflächenspannung nicht negativ beeinflusst, können die beiden getesteten Membranen grundsätzlich auch im Modul eingesetzt werden. Für die endgültige Entscheidung sind jedoch weitere Untersuchungen wie die Flussmessung erforderlich.

Die LEP-Messungen von Proben, welche längere Zeit dem Abwasser exponiert waren, sind in Abbildung 12 dargestellt. Auch wenn eine minimale Absenkung des LEPs durch die Exposition festgestellt wird, ist der Einfluss als gering zu werten und scheint sich nach einer anfänglichen LEP Senkung nach der ersten Woche im weiteren Verlauf nicht mehr negativ auszuwirken.

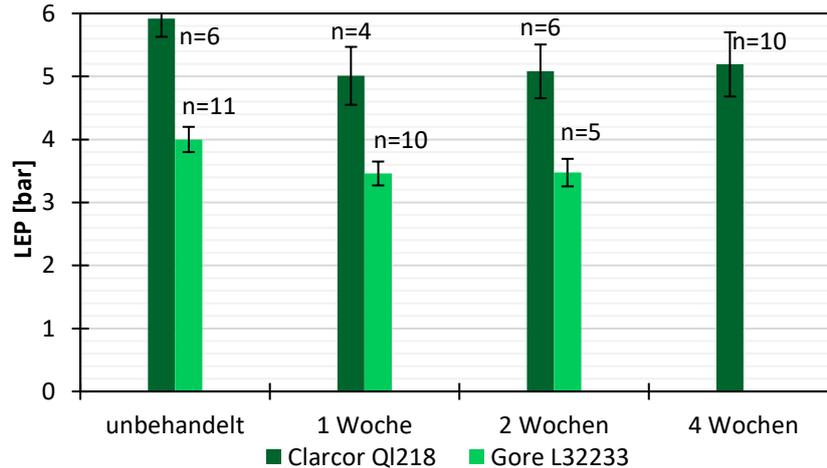


Abbildung 12: LEP für Membranen, die 1, 2 und 4 Wochen lang bei 80 °C dem Abwasser exponiert wurden

1.1. Laborversuche und Analysen zur Bestimmung der MD-Permeatqualität hinsichtlich flüchtiger Nebenprodukte und anderer Verunreinigungen im Permeat

Um zu überprüfen, ob die Selektivität der Membran bzw. die Permeatqualität eingehalten wird, wird die Leitfähigkeit der Säure- und Abwasserseite während des gesamten Prozesses überwacht. In Abbildung 13 ist zu sehen, dass die Leitfähigkeit der Produktseite (Gemisch aus Ammoniumsulfat und Schwefelsäure) während der gesamten Messung hoch bleibt und sich nur aufgrund des grundlegenden Temperatureinfluss auf die el. Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur ändert. Die Leitfähigkeit der Abwasserseite bleibt jedoch sehr niedrig, was die Abwesenheit von Salz oder Säure auf der Retentatseite und damit die Dichtheit und Eignung der Membran für den Prozess belegt.

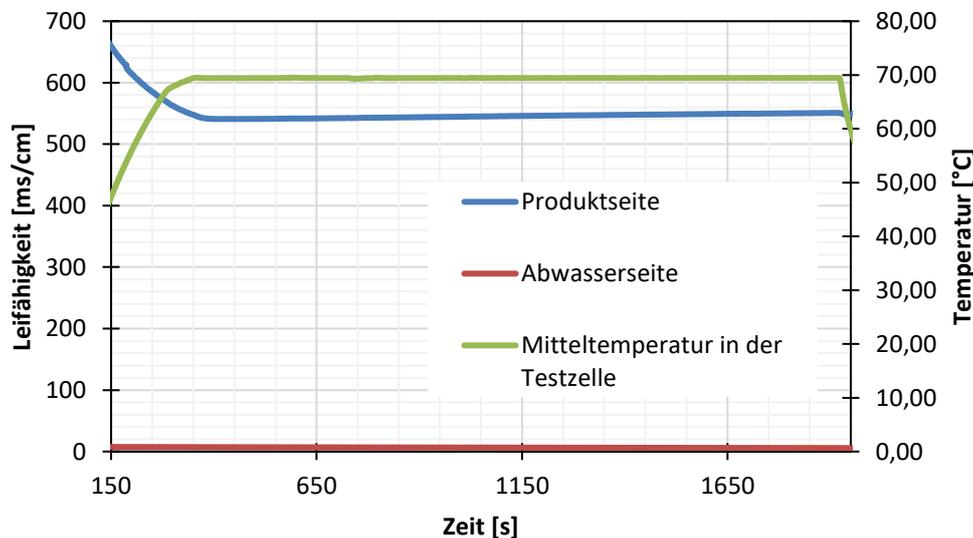


Abbildung 13: Leitfähigkeit der Abwasser- und Produktseite (Messung mit realem Abwasser; $T_m=70^\circ\text{C}$, $\text{pH}_0=9,5$, $\Delta T=-8\text{ K}$, $V_rE=V_rC=150\text{ l/h}$; Permeatseite: 14 wt% Schwefelsäure+200 g AMS/kg)

1.2. Identifikation vom Verhalten der flüchtigen Substanzen mittels Durchführung von Dampfdruckmessungen

Die thermodynamische Auslegung und Optimierung der MD-Module erfolgt durch den Einsatz eines Simulationsmodells, welches zentral auf der Berechnung von lokalen Dampfdruckdifferenzen als Prozesstriebkräfte basiert.

Für den Dampfdruck der hier zu untersuchenden Lösungen (Salzlösungen und Abwässer) sind keine Näherungsformeln bekannt und auch die Literaturwerte liegen nicht ausreichend genau vor. Außerdem wird eine Messmöglichkeit für den Dampfdruck über wässrigen Mischungen

unbekannter Zusammensetzung benötigt. Deshalb wird im Folgenden das etablierte Verfahren zur experimentellen Dampfdruckbestimmung dargestellt.



Abbildung 14: Dampfdruckmessgerät Grabner VPXpert-L

Das VPXpert-L (siehe Abbildung 14) ist ein von der Firma Grabner Instruments entwickeltes industrielles Dampfdruckmessgerät der Reihe MINIVAP, welches bisher hauptsächlich in der Petrochemie verwendet wird. Als „Low Volatility“ Variante des VPXpert ist es mit einem Drucksensor für einen kleinen Messbereich ausgestattet und erzielt dadurch eine höhere Messgenauigkeit für die Messung geringer Dampfdruckverschiebungen durch gelöste Stoffe in Wasser.

Abbildung 15 zeigt die gemessenen Dampfdrücke von deionisiertes (DI)-Wasser und die Dampfdruckkurve von Wasser über Abwasserlösungen mit und ohne pH-Verschiebung. Es ist zu erkennen, dass der Dampfdruck über dem Abwasser mit pH-Verschiebung höher ist als bei DI-Wasser, was den grundsätzlichen Einfluss des pH-Wertes auf das Ammoniak-GGW verdeutlicht.

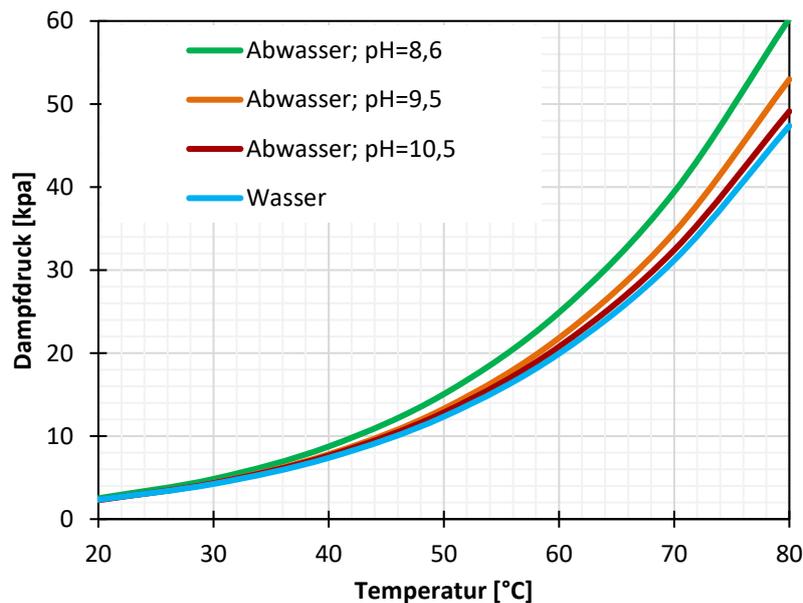


Abbildung 15: Wasserdampfdruck über Abwasser mit und ohne pH-Verschiebung

Laut Literatur wird der Wasserdampfdruck auf der Permeatseite sowohl von der Säure als auch vom Salz (Ammoniumsulfat) in der Lösung stark beeinflusst. Da die Dampfdruckkurven über Schwefelsäurelösungen unterschiedlicher Konzentration in der Literatur vorhanden sind, werden diese im Labor nicht gemessen.

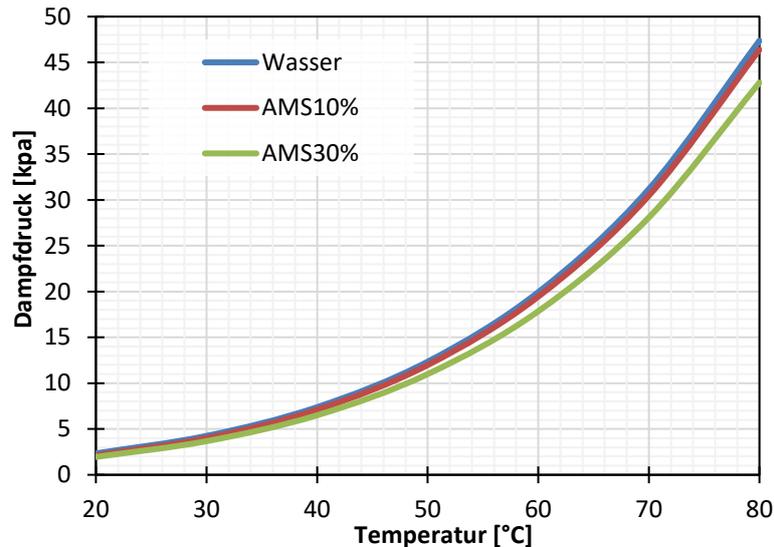


Abbildung 16: Wasserdampfdruck über Ammoniumsulfatlösungen

Um den Einfluss von Ammoniumsulfatsalzen auf den Wasserdampfdruck zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Lösungen von 10 wt% und 30 wt% gelöstem Ammoniumsulfat mit dem Dampfdruckmessgerät getestet und später in den Rechenmodellen entsprechend berücksichtigt. Wie zu erwarten, senkt ein erhöhter Salzgehalt den Wasserdampfdruck und erhöht damit die „Zugwirkung“ für einen Wassertransport von Abwasser hin zur AMS haltigen Produktlösung, was in Abbildung 16 gezeigt ist.

2. Entwicklung eines Mehrknotenmodells zur räumlich und zeitlich aufgelösten Simulation des Prozesses

2.1. Erarbeitung theoretischer Grundlagen zum Pufferverhalten von Säuren und Basen sowie weiterer thermodynamischer Grundlagen

An der verdampferseitigen Phasengrenzfläche zwischen Feedstrom (hier: Abwasser) und Membranporenraum verdampfen die flüchtigen Stoffe, passieren den dampfgefüllten Zwischenraum der Membran und kondensieren auf der kalten Seite in den Kondensatstrom (hier: Produktlösung). In den in diesem Projekt betrachteten Stoffsystemen ist neben Ammoniak auch eine Wasserpermeation zu erwarten. Da die Stofftransportmechanismen grundsätzlich identisch sind, soll die Aufarbeitung der theoretischen Grundlagen hier allgemein erfolgen. Die erarbeiteten Korrelationen können daher für jeden Stoff entsprechend angewendet werden. Der Stofftransport durch die Membran setzt sich aus mehreren Transportmechanismen zusammen.

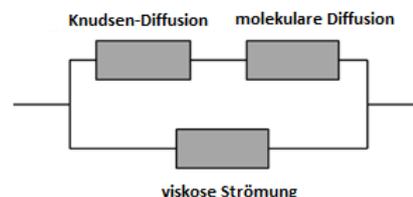


Abbildung 17: Kombination der verschiedenen Transportwiderstände

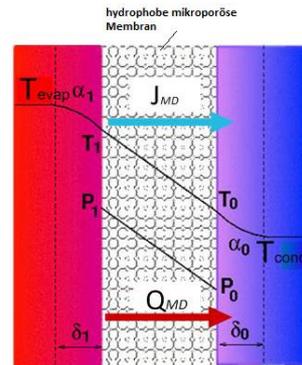
Der Stoff- und Wärmetransport (J_{MD} & Q_{MD}) in der Membrandestillation (MD) ist definiert als:

$$J_{MD} = C \frac{dp}{dT} (T_1 - T_0)$$

$$Q_{MD} = \left(C \frac{dp}{dT} \Delta H_v + \frac{\lambda_M}{\delta_M} \right) (T_1 - T_0)$$

Der Stofftransportkoeffizient C repräsentiert eine Superposition von Molekularer und Knudsen Diffusion sowie viskoser Strömung (Abbildung 17); dp ist die Änderung des Dampfdrucks über der Temperatur dT und T_1 und T_0 sind die Temperaturen an den Membrangrenzflächen. ΔH_v

bezeichnet die Verdampfungswärme, λ_M ist die effektive Wärmeleitfähigkeit des porösen Membranmaterials und δ_M bezeichnet dessen Dicke.



$$\tau = \frac{T_1 - T_0}{T_h - T_k}$$

Abbildung 18: Temperatur- und Druckprofil im Verdampfer- und Kondensatorkanal

2.2. Einknotenmodell

Das Simulationswerkzeug des Einknotenmodells wurde in MS-Excel programmiert, was eine schnelle Änderung der Parameter ermöglicht. In Abbildung 19 ist ein Screenshot des Werkzeugs dargestellt. Hier orange hinterlegt ist die Tabelle für die Definition physikalischer und geometrischer Größen wie Materialparameter (z.B. Wärmeleitfähigkeit), Membranmorphologie, Kanal- und Gittergeometrien etc. Gelb hinterlegt ist der Bereich, in dem die Nutzer-Eingabeparameter für den zu berechnenden gewünschten Betriebsfall festzulegen sind (z.B. Temperaturen, Volumenströme, Abwasser- und Säurekonzentrationen). Auf der rechten Seite ist eine Übersicht über die Ergebnisse der Modellgleichungen dargestellt. Die wichtigsten Ausgabeparameter (KPIs) sind die Fluxwerte (m_d_spec), die gesamt übertragene Wärme (Q_M/L), differenziert nach der Latentwärmeübertragung (Q_M/L_l) und Wärmeübertragung aufgrund von Wärmeleitung (Q_M/L_c).

DCMD PGMD AGMD VAGMD		Solution of modell equations		
Erap/Cond	M_air	28,96	g/mol	
	M_water	18,015	g/mol	
	M_NH3	17,03	g/mol	
	N_NH4	18,038	g/mol	
	λ_air	0,023	W/K m	
	A_c	3,54E-04	m²	
	A_e	3,54E-04	m²	
	δ_c	0,0033	m	
	δ_e	0,0033	m	
	δ_h_c	0,00224	m	
δ_h_e	0,00224	m		
k_nusselt	0,162	-		
exp_nusselt	0,656	-		
Membrane	ε_M	0,8	-	
	χ_M_WL	2	-	
	χ_M_oB	1,3	-	
	χ_M_BE	1,8	-	
	χ_M_BC	1,8	-	
	A_M	0,0375	m²	
	δ_M	7,00E-05	m	
	d_p_M	3,00E-07	m	
	λ_M	0,25	W/K m	
	Backing	δ_B	2,80E-04	m
ε_B		0,5	-	
f_Adiff_BE		0,5	-	
f_Adiff_BC		1	-	
k_nusselt_B		0,162	-	
exp_nusselt_B		0,656	-	
λ_B		0,23	W/K m	
χ_B_WL		2	-	
		T_c	32,00 °C	
		T_e	40,00 °C	
		dT_ges	8,00 K	
		D_M_H2O	2,70E-05 m/s²	
		C_M_Kn_H2O	2,68E-06 kg/(s Pa m²)	
		C_M_mol_H2O	1,27E-06 kg/(s Pa m²)	
		C_d_H2O	8,61E-07 kg/(s Pa m²)	
		C_M_v_H2O	1,23E-06 kg/(s Pa m²)	
		D_M_NH3	2,37E-05 m/s²	
		C_M_Kn_NH3	1,30E-06 kg/(s Pa m²)	
		C_M_mol_NH3	4,99E-07 kg/(s Pa m²)	
		C_d_NH3	3,61E-07 kg/(s Pa m²)	
		C_M_v_NH3	5,81E-07 kg/(s Pa m²)	
		k_M	583 W/m² K	
		k_tot	379 W/m² K	
		Y_In_M	0,948 -	
		T_0	33,40 °C	
		T_1	38,11 °C	
		T_M	35,76 K	
		τ	0,589 -	
		dP_1-0	0 Pa	
		E	1789,07 [-]	
		dp_1-0_H2O	166 Pa	
		m_d_H2O	0,019 kg/h	
		m_v_H2O	0,000 kg/h	
		m_tot_H2O	0,019 kg/h	
		m_d_spec_H2O	0,516 kg/m² h	
		dp_1-0_NH3	-31,50 Pa	
		m_d_NH3	-1,53E-03 kg/h	
		m_v_NH3	0,0000 kg/h	
		m_tot_NH3	-0,00153 kg/h	
		m_d_spec_NH3	-0,040929 kg/m² h	
		m_NH3/m_total	-86196,215 mg/kg permeat	
		m_d_spec_NH3	-33663,243452 mg NH4-N/m² h	
		Q_M/L	134,5 W	
		Q_M/L_H2O	31,6 W	
		Q_M/L_NH3	-2,00 W	
		Q_M/L_c	104,8 W	
		Q_M/L_s	0,1 W	
		η_th	23,5 %	

Energetische Betrachtung		
Q_M/L	134,5	W
Q_M/L_H2O	31,6	W
Q_M/L_NH3	-2,00	W
Q_M/L_c	104,8	W
Q_M/L_s	0,1	W
η_th	23,5	%

Insert operation conditions:

P_abs	1 bar
T_c	56,00 °C
T_e	64,00 °C
V_c	150,0 l/h
V_e	150,0 l/h
M_c_NH4_ges	1000,00 mg/L
M_e_NH4_ges	0,00 mg/L
pH_c	9,5 [-]
pH_e	1 [-]
Strip solution	1 [-]
AMS concentration in the Permeate	300 g/kg
Sulfuric acid Concentration wt-%	25

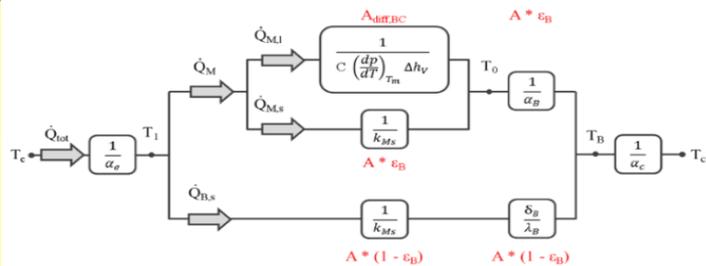


Abbildung 19: Die Input Seite (links, gelb/orange), Ergebnisauflistung (rechts) sowie ein graphisches Schema der ausgewerteten gekoppelten Modellgleichungen

2.3. Überführung des Einknotenmodells in ein Mehrknotenmodell unter Berücksichtigung einer Gegenstromkonfiguration der Modulkanäle

Bei normalen MD-Modulen trifft die Näherung der homogenen Bedingungen nicht zu, da sich die Konzentrationen und Temperaturen der Kernströmungen über der Stömungskanallänge im Membranmodul aufgrund des transmembranen Wärme- und Stofftransfers verändern. Um dies zu berücksichtigen, wird der Strömungskanal im Multi-Knotenmodell, in seiner gesamten Länge, in beliebig viele kleinere Knoten gleicher Länge aufgeteilt (Diskretisierung). Da ein einzelner Knoten so nur ein beliebig kurzes Kanalstück repräsentiert, kann in Näherung für einen einzelnen Knoten entlang der Strömungsrichtung von homogenen Bedingungen ausgegangen werden (Bedingung für das Einknotenmodell). Alle Knoten teilen sich die gleichen geometrischen Eigenschaften. Die Verknüpfung der Knoten untereinander erfolgt über den ersten Hauptsatz der Thermodynamik, welcher die Energieerhaltung im System formuliert. Die Ausgangsgrößen eines Knotens, also dessen Konzentration, Masse und Temperatur, die vorhergehend über die lokale transmembrane Übertragung ermittelt wurden, entsprechen den Eingangsgrößen des folgenden Knotens. Um das in Abbildung 20 dargestellte Modul im Gegenstrommodus zu berechnen, werden 3 Iterationsansätze angewendet.

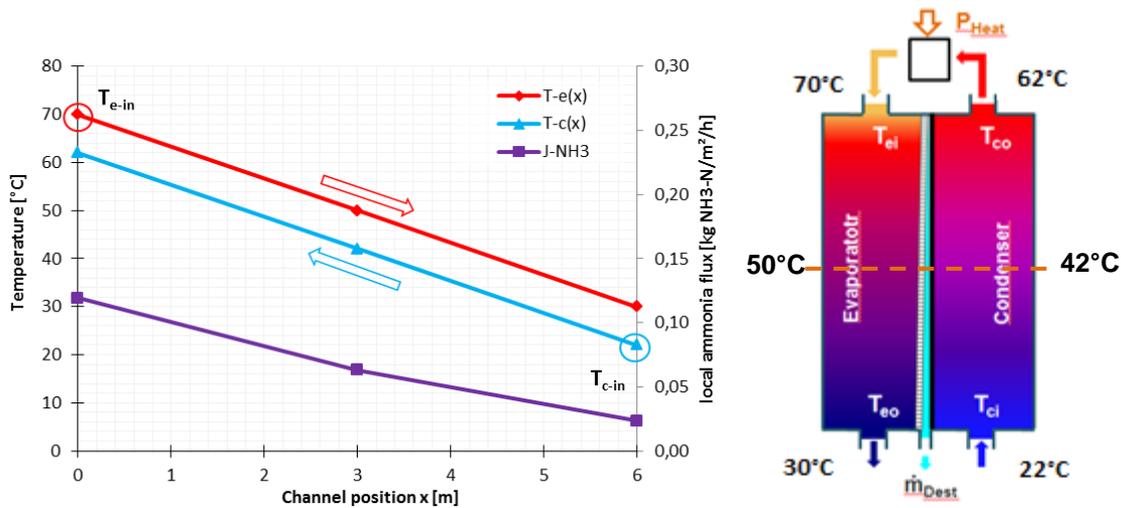
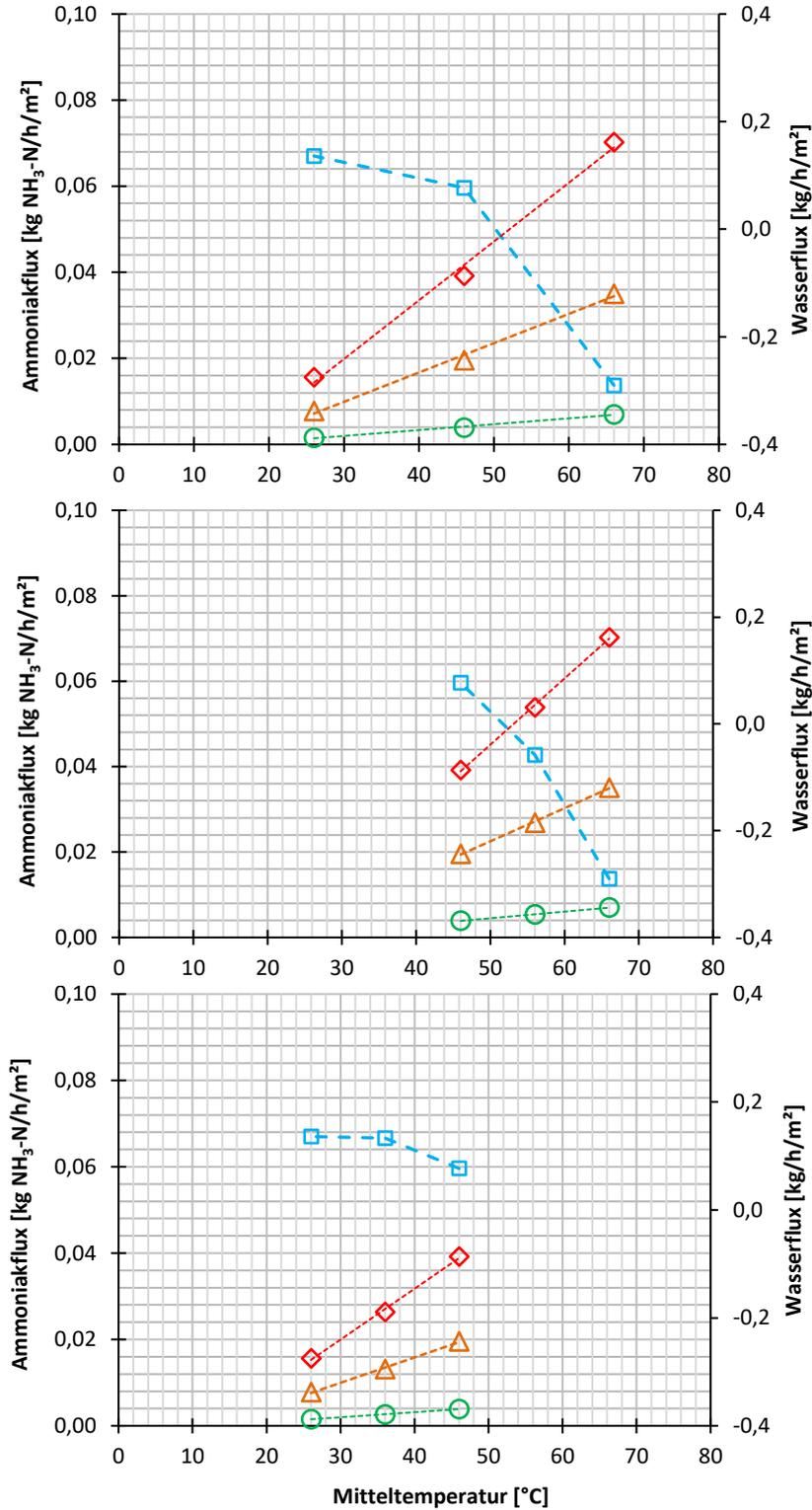


Abbildung 20: Mehrdimensionales Multi-Knotenmodell

Der Ammoniak- und Wasserfluss wird für verschiedene Varianten der Ein- und Ausgangstemperaturen des Kondensator- und des Verdampferkanals simuliert (siehe Abbildung 21), um den optimalen Zustand zu ermitteln. Aus den Erfahrungen mit Membrandestillations-Pilotanlagen und der Modulauslegung in Kapitel **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** lässt sich abschätzen, dass die Strömungsgeschwindigkeit für den Abwasserkanal für diese Pilotanlage mit 0,078 m/s und für den Produktlösungskanal 0,024 m/s angenommen werden kann. Um den Einfluss der Überströmung identifizieren zu können, wird die Simulation zusätzlich mit der doppelten Strömungsgeschwindigkeit für den Abwasserkanal (0,157 m/s) wiederholt.

Ausgehend von den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die $T_{in,e}=70\text{ °C}$ und $T_{out,c}=22\text{ °C}$ sowie die Strömungsgeschwindigkeit von $V_{i,c}=0,078\text{ m/s}$ und $V_{i,e}=0,024\text{ m/s}$ die optimalen Betriebsparameter sind. Mit dieser Strömungsgeschwindigkeit ist der Wasserfluss sehr nahe bei Null, was das Ziel dieses Projekts ist, da die Produktlösung nicht verdünnt wird. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass alle Laboruntersuchungen sowie das hieraus entwickelte Modell eine DCMD Konfiguration abbilden, die reale Modulkonstruktion aber durch die Einführung einer zusätzlichen hydraulisch dichten Kunststoffolie einen zusätzlichen relevanten Wärmedurchgangswiderstand enthält, der hier nur über eine entsprechend konservative Auslegung berücksichtigt werden kann. Es wird erwartet, dass sich diese Betrachtungsvereinfachung weniger auf die ermittelte Ammoniumabtrennungsleistung, als vielmehr auf die Bewertung des Wassertransport auswirkt und somit voraussichtlich mit einer höheren Temperaturdifferenz oder erhöhten Strömungsgeschwindigkeiten als rechnerisch ermittelt gearbeitet werden muss. Die endgültige Entscheidung über die anzulegende Temperaturdifferenz und/oder Strömungsgeschwindigkeit kann nach erfolgter Modulkonstruktion im Feldtest ermittelt werden.



- ◇ Ammoniakflux; Cinlet=1000 mgNH₃-N/l △ Ammoniakflux; Cinlet=500 mgNH₃-N/l
- Ammoniakflux; Cinlet=100 mgNH₃-N/l - □ - Wasserflux

Abbildung 21: Mehrknotenmodell C₀=1000 mg NH₃-N/l; pH₀=9,5; V_c=0,078 m/s, V_{re}=0,024 m/s , pH=9,5 , 30 % AMS+1 wt% H₂SO₄

2.4. Validierung des phänomenologischen Modellansatzes

Auf Basis vorhandener Rechenmodelle, welche in der konventionellen Direct Contact Membrandestillation (DCMD), den transmembranen Dampf- und Wärmetransport im stationären Zustand berechnen, erfolgt eine Modellerweiterung zur Abbildung der komplexeren Abläufe des Mehrkomponententransports bei der hier untersuchten Ammoniumabtrennung. Als Basis für diese Vorhersage dienen die Kanal- und Membranparameter sowie Informationen zu Strömung, Temperatur und Zusammensetzung der Fluide. Mithilfe der thermophysikalischen Stoffwertkorrelationen erfolgt dann die Ertragsrechnung über die gekoppelten Wärme- und Stoffübertragungsgleichungssysteme.

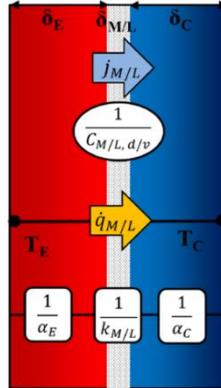


Abbildung 22: Schematischer Modellaufbau des „Einknoten-“ Rechenmodells

Das verwendete Rechenmodell kann als eindimensionales „Knotenmodell“ bezeichnet werden, da es für die Rechengrundlage in einer Näherung von homogenen Bedingungen an einer diskreten Stelle, dem Knoten, ausgeht. Die Bestimmung des Stoff- und Wärmeübertrages erfolgt über eine Reihenschaltung der Wärme- und Stofftransportwiderstände der unterschiedlichen Einteilungsebenen. Der Aufbau des Modells ist in Abbildung 22 schematisch dargestellt.

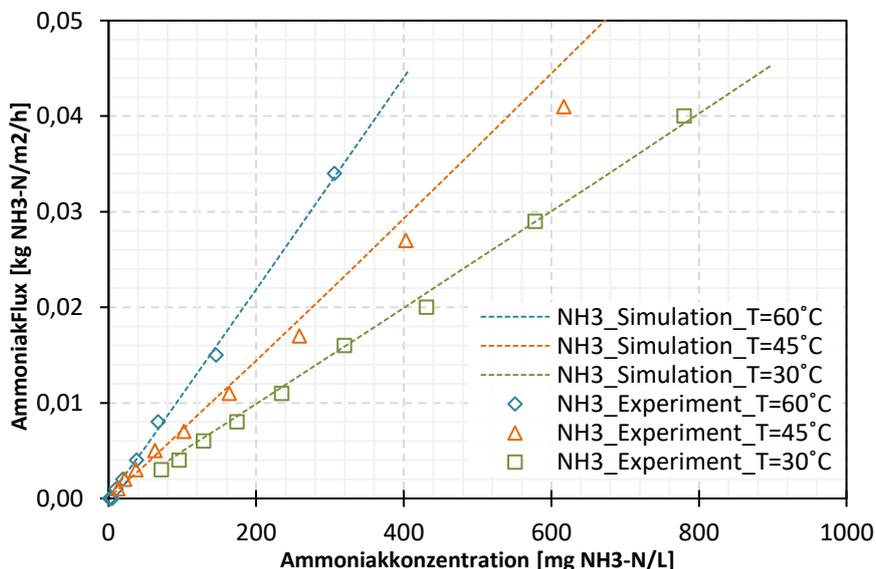


Abbildung 23: Vergleich der experimentellen Ergebnisse des Ammoniakflusses und der jeweiligen simulierten Werte mit dem Knotenmodell für verschiedene Vorlauftemperaturen ($\Delta T = +4$ K, $C_0 = 1000$ mg NH₃-N/L, $\text{pH} = 10,5$, $v_f = v_p = 0,118$ m/s)

Um den Modellansatz zu validieren, werden die simulierten Werte mit den experimentellen Ergebnissen aus dem Labor gegenübergestellt. Die Verdampfer- und Kondensatortemperatur, pH-Wert des Abwassers, Konzentration der Säure und des Ammoniumsulfats in der Produktlösung, Volumenstrom sowie die Membraneigenschaften sind die Parameter der Simulation, die je nach Experiment angepasst werden müssen. Das Modell wurde für

Experimente mit schwacher Säure (1 % H₂SO₄) sowie einer Mischung aus 14 % Säure und 200 g_{AMS}/kg als Produktlösung validiert, um zu prüfen, ob alle Einsatzmöglichkeiten erfolgreich simuliert werden können.

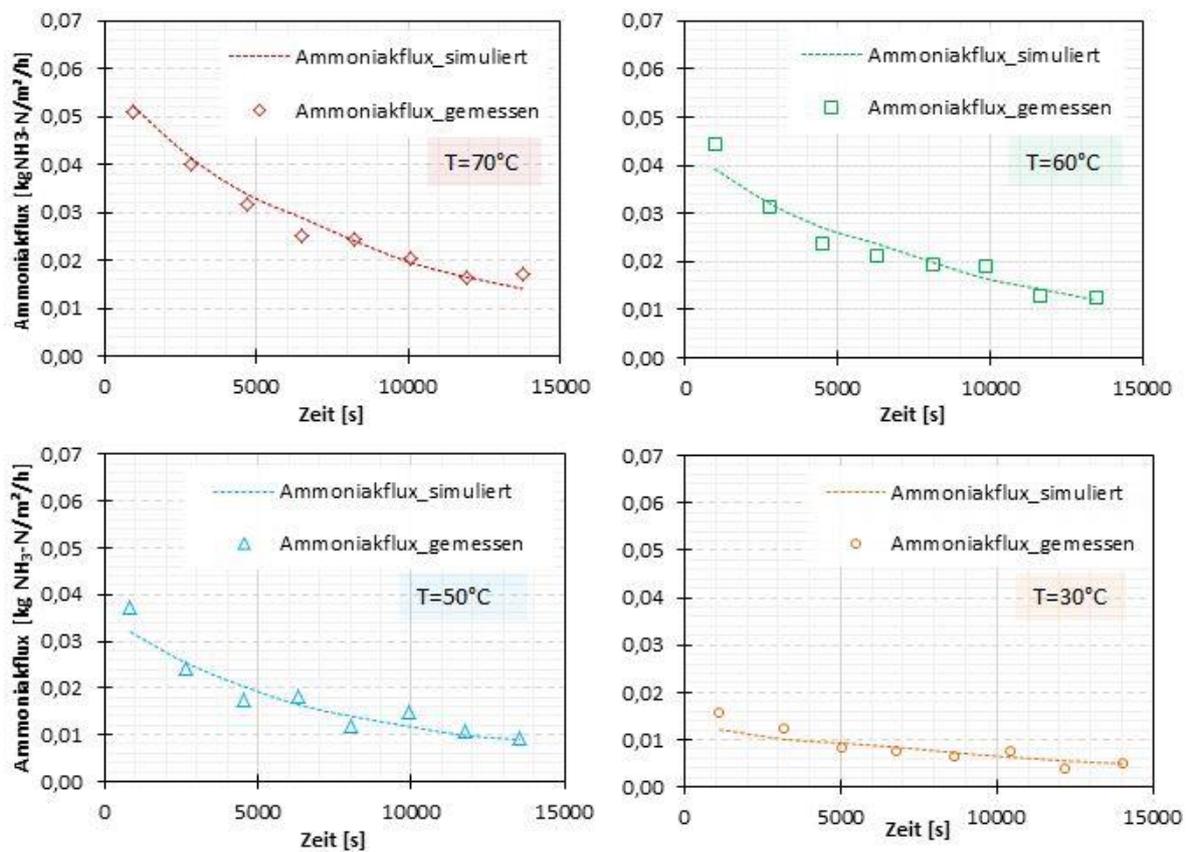


Abbildung 24: Validierung des Einknotenmodells bei verschiedenen Temperaturen; Simulierter Ammoniakflux; pH₀=9,5, ΔT =-8 K, V_{fE}=V_{fC}=150 l/h; Permeatseite: 14 wt% Schwefelsäure+200 g_{AMS}/kg

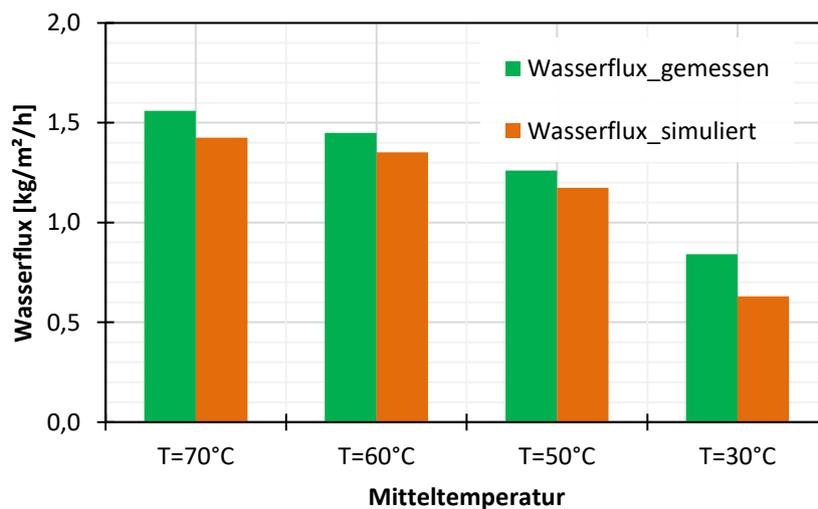


Abbildung 25 Validierung des Einknotenmodells bei verschiedenen Temperaturen; Simulierter Wasserflux; pH₀=9,5, ΔT =-8 K, V_{fE}=V_{fC}=150 l/h; Permeatseite: 14 wt% Schwefelsäure+200 g_{AMS}/kg

3. Entwicklung, Konstruktion und Bau von angepassten MD Modulen und einer Pilotanlage sowie Inbetriebnahme am Pilotstandort

Auf Basis der durchgeführten Laborversuche und der Simulationsergebnisse des Fraunhofer Modells wurden die Membran, Spacer und Kanalabmessungen in das großskalige Modul für den Pilotmaßstab übernommen. Ein geringer Druckverlust, eine große Packungsdichte, geeignete Reinigungsmaßnahmen, Wartungsmöglichkeiten und Membranwechsel sind dabei unabdingbar für einen sicheren und effizienten Betrieb der Membrandestillationsanlage. Dabei wurden zwei wesentliche Modularten entwickelt, die in die Gruppe der Schlauchmembran und Flachmembran unterteilt sind.

Es handelt sich hierbei um ein Flachmembran-Plattenmodul in 1-stufiger Bauweise mit einer Kanallänge von 3 m und einer Membranfläche von 3 m². Im Rahmen der Laborversuche wurde die DCMD-Konfiguration untersucht, während es sich in der Pilotanlage um eine FGMD-Konfiguration handelt. Der bedeutendste Unterschied liegt dabei darin, dass auf Permeatseite der Produktstrom mit einer impermeablen Folie vom Kondensator kanal getrennt ist. Der wesentliche Vorteil eines Plattenmoduls gegenüber einem Spiralwickelmodul ist die Wechselmöglichkeit der einzelnen Platten, um so defekte Membranen oder beschädigte Folien auszutauschen, ohne das komplette Modul ersetzen zu müssen.

Abbildung 26 zeigt ein Schema der Kanalordnung und des MD Moduls. Zwischen der Frontplatte (1) und der Endplatte (4) des Moduls sind jeweils die Kondensatorrahmen (2) und der Verdampferrahmen (3) angeordnet. Dabei ist die Flussrichtung des Kondensator kanals (5) im Gleichstromprinzip zum Produktkanal (8) aufgebaut, wobei Membran (7) mit Backing (6) die beiden Kanäle voneinander trennen. Die Polypropylen Folie grenzt den Verdampferkanal (9) vom Produktkanal ab. Zudem sind im Verdampfer-, Kondensator- und Produktkanal Spacer verbaut, um eine definierte Kanaldicke und eine gleichmäßige Durchmischung zu erzeugen. Die Spezifikationen der eingesetzten Membranen sind in Tabelle 18 im Anhang gelistet.

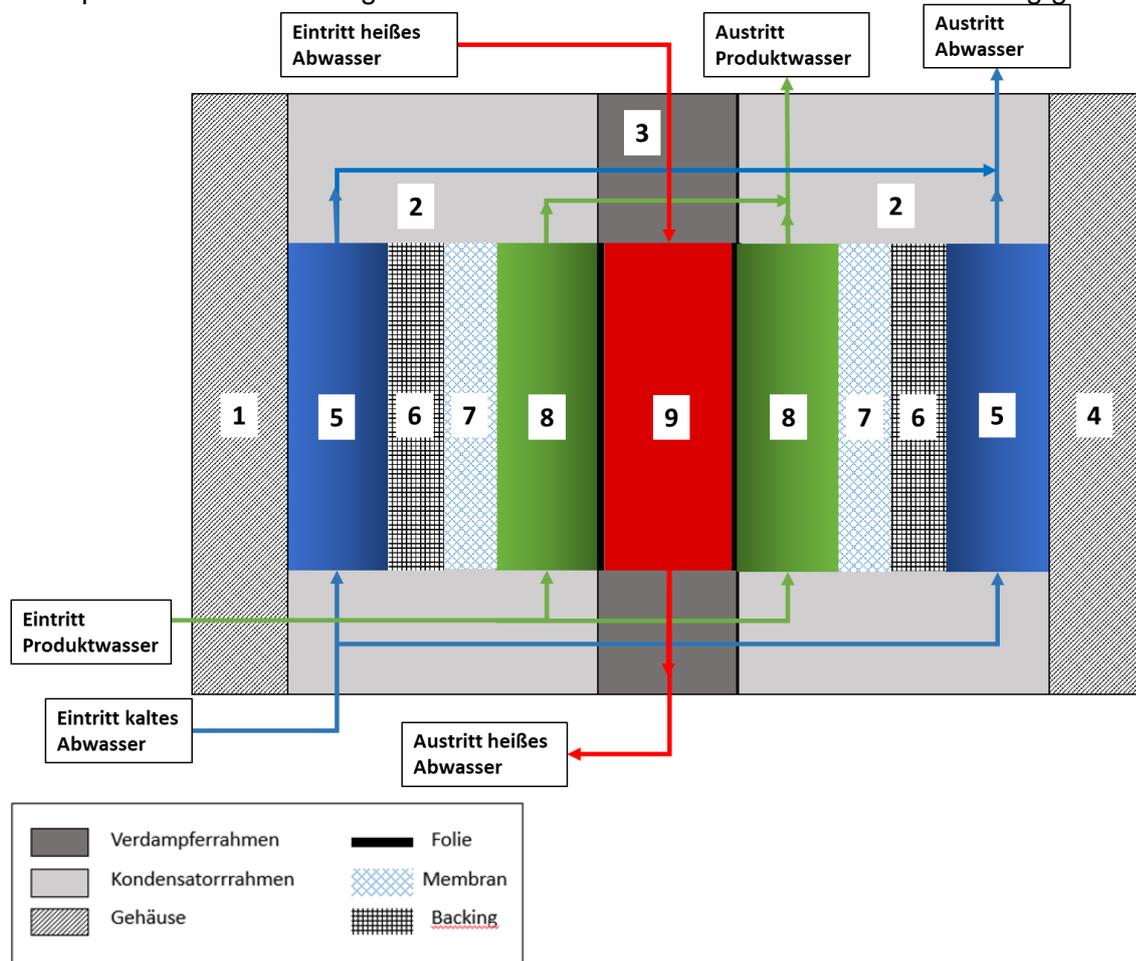


Abbildung 26: Kanalordnung im MD Modul

Das MD Modul wurde in 3D CAD konstruiert und die einzelnen Rahmenplatten wurden durch einen spezialisierten Kunststofffertiger produziert. In Abbildung 27 ist eine solche Konstruktionszeichnung einer Rahmenplatte gezeigt.

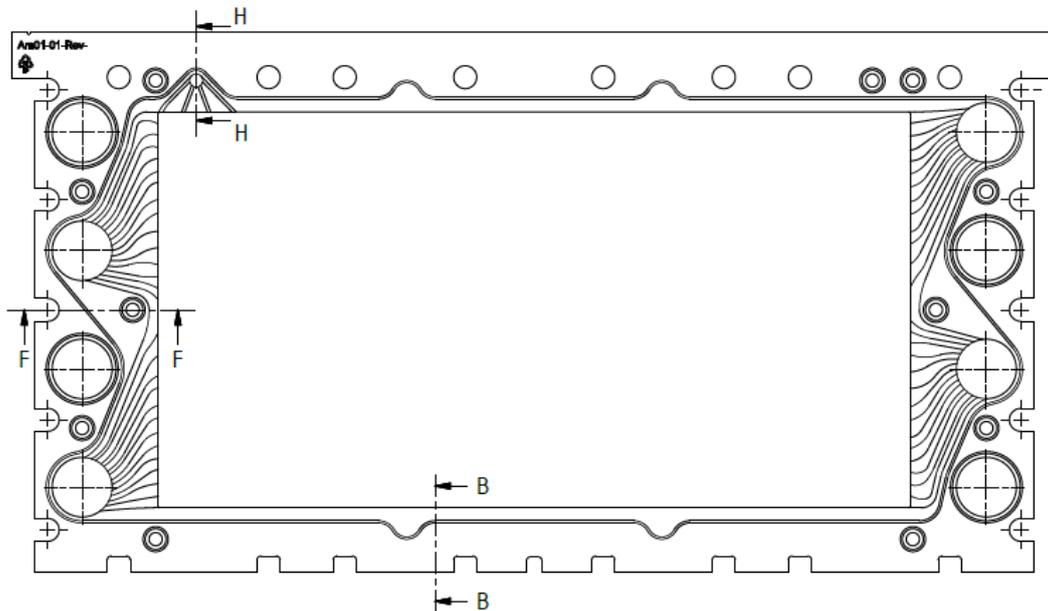


Abbildung 27: Beispielhafte Abbildung der Konstruktionszeichnung einer Rahmenplatte für den kalten Kanal (5) der MD Moduls

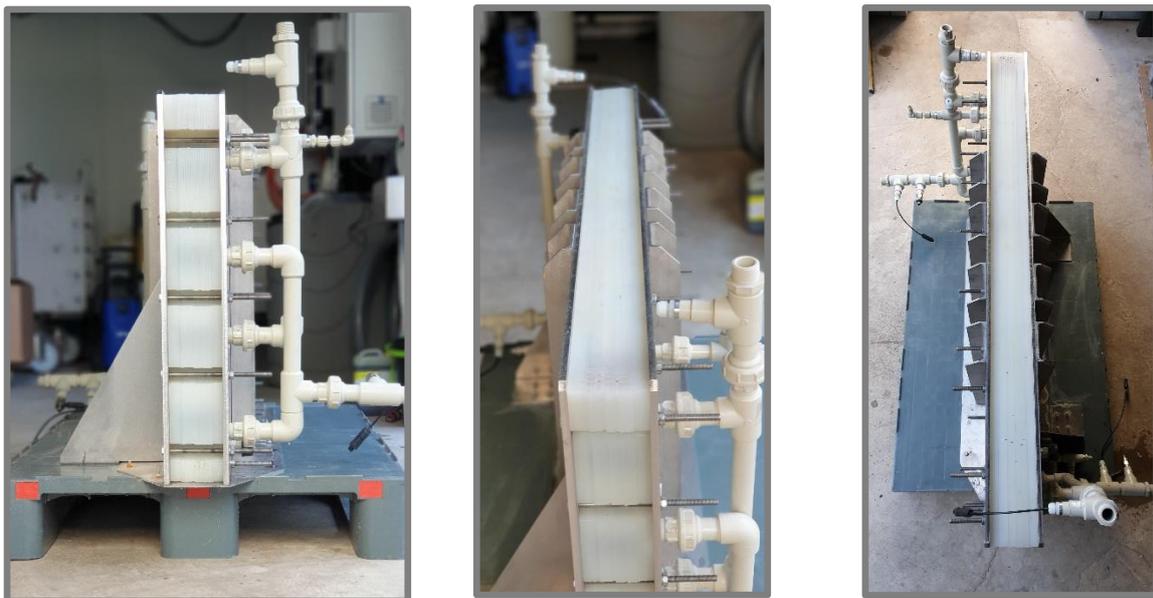


Abbildung 28: Unterschiedliche Ansichten des fertig zusammengebauten MD Moduls

Die Rahmenplatten werden mit O-Ringen gedichtet, gemäß der Kanalanordnung aufeinander gestapelt und mit Endplatten versehen. Somit entsteht ein durchströmungsfähiges Modul mit Ein- und Auslässe. Um die Verbindung mit der Betriebseinheit zu ermöglichen, werden Verbinder aus Polypropylen montiert. Abbildung 28 und Abbildung 29 zeigen das MD Modul im aufgebauten Zustand mit Endplatten und Verbindern. Das Modul wurde auf eine Kunststoffpalette montiert, um einen einfachen Transport zu ermöglichen.

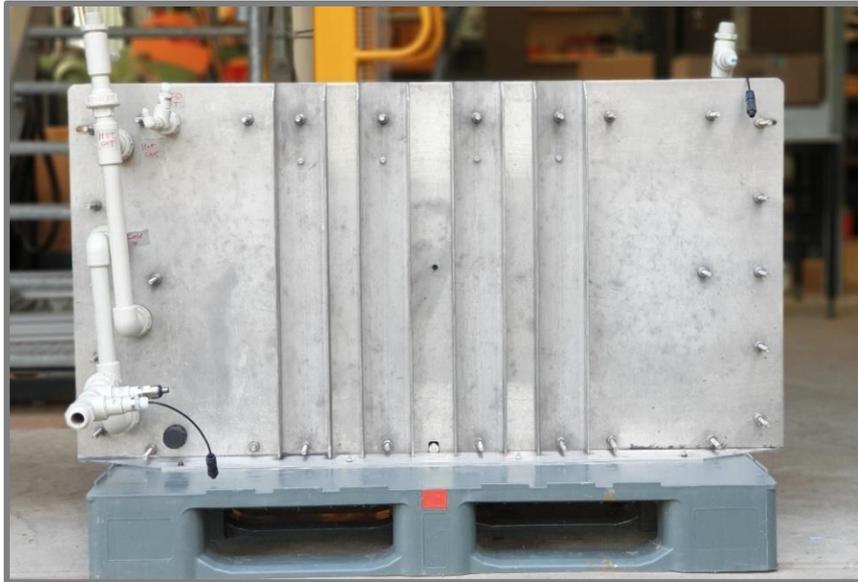


Abbildung 29: Frontansicht des Moduls mit sichtbarer Endplatte und Verbindern

Nach dem Zusammenbau des Prototypenmoduls und der Verbindung mit der Betriebseinheit wurde zuerst eine Charakterisierung der Leistung mit Leitungswasser als Abwasser durchgeführt. Dieser Betriebstest dient der Überprüfung der Dichtheit der grundlegenden Funktionalität und einem Abgleich mit der Simulation. Der Produktlösungskanal wurde ebenso wie die Heiz- und Kühlkanäle mit Leitungswasser durchströmt. Somit fand der Dampfübergang in Richtung des kalten Kanals statt. Der heiße Einlass des Moduls (T_{Hin}) wurde mit 80 °C bespeist und die kalte Seite (T_{Cin}) sowie der Produktlösungskanal mit 25 °C . Volumenströme im Heiz- und Kühlkreislauf sowie im Produktlösungskanal wurden zwischen $200\text{--}400\text{ l/h}$ respektive $30\text{--}50\text{ l/h}$ variiert.

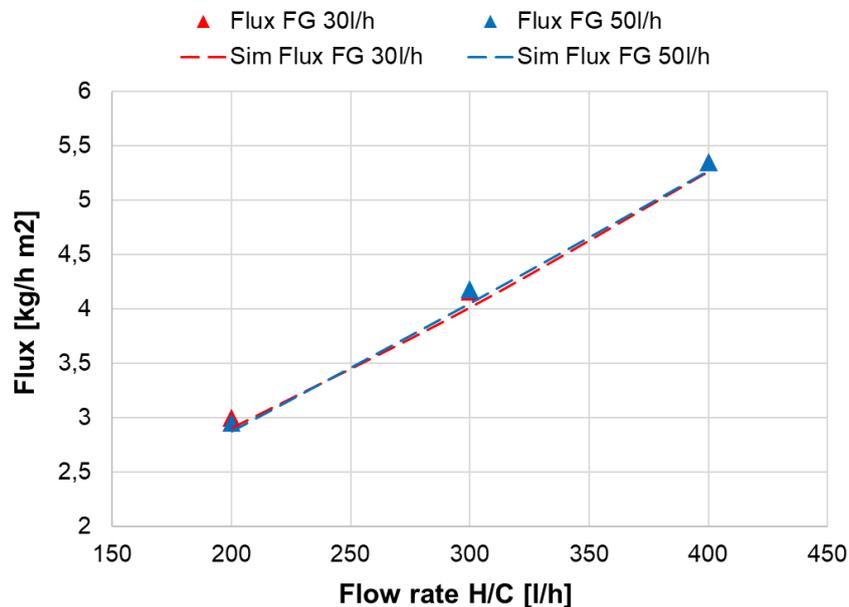


Abbildung 30: Flux und GOR des MD Pilotmoduls Betrieb mit Leitungswasser bei unterschiedlichen Volumenströmen; $T_{Hin} = 80\text{ °C}$, $T_{Cin} = 25\text{ °C}$

Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Simulation und einem Leistungsbereich von $3\text{--}5,35\text{ l/(h}\cdot\text{m}^2)$ Flux bei einem Betrieb mit Leitungswasser. Die maximale Abweichung zwischen Messwert und Simulation liegt im Bereich von 3% und somit sehr nah an der Grenze möglicher Messungenauigkeiten.

Das Modul konnte ohne weitere notwendige Optimierungen in die Pilotanlage eingebunden werden.

4. Auslegung der Pilotanlage mittels Simulationsmodell

Die Grundauslegung der Anlage folgt der Zielgröße 250 l Abwasser mit einer Ammoniumkonzentration von 1000 mg_{NH₃-N/l} (syn. ppm) in einem Batchbetrieb innerhalb eines Arbeitstages (hier: 5 h) behandeln zu können. Die grundlegende benötigte Abscheidekapazität der Anlage ergibt sich damit folgendermaßen:

- 1) Vorlage Abwasser=0,250 m³
- 2) 5 Stunden Betrieb pro Tag -> 50 l/h (Abwasser wird behandelt, zirkulierender Volumenstrom in Modul zwischen 200 und 400 l/h)
- 3) C₀(Abwasser)=1000 mg_{NH₃-N/l} = 0,0714 mol_{NH₃-N/l}
- 4 Ammoniumgesamtstrom: 3,57 mol_{NH₃-N/h}
Ziel 70% Entfernung: 2,5 mol_{NH₃-N/h} = 34,8 g_{NH₃-N/h} (Flux)

Das in Kapitel 2 entwickelte Rechenmodell wird nun eingesetzt, um die benötigte Membranfläche für die geforderte Abscheidekapazität zu überschlagen. Dabei ist zu beachten, dass sich das in Kapitel 2 gezeigte Simulationsmodell auf das für die Laborauslegung verwendete DCMD-Verfahren bezieht, es sich bei der Pilotanlage allerdings um das FGMD-Verfahren handelt. Aufgrund der unterschiedlichen Konfigurationen kann es zu geringfügigen Abweichungen zwischen Simulationsdaten und experimentellen Daten kommen. Das zu erwartende Temperaturprofil entlang der Modulkonäle erfolgt über die Auswertung von 3 Stellen des Strömungskanals gemäß Abbildung 20 (1: Einlauf, 2: halbe Lauflänge, 3: Auslauf). Die in Kapitel 1 identifizierten im Wesentlichen zu betrachtenden Haupteinflussparameter sind die Ammoniumkonzentration im Abwasser und die Prozesstemperatur. Bei einem nominalen Betrieb des MD Moduls bei typischen (und auf einer Kläranlage zur Verfügung stehenden) Temperaturniveaus von 40°C Kondensator-Einlauf und 70 C Verdampfer-Einlauf ergeben sich damit die auszuwertenden Temperaturniveaus im Modulkanal von ca. 45/55/65 °C (siehe Abbildung 20). Bei dem geplanten Betrieb der Demonstrationsanlage mit der Vorlage als Batch ergibt sich bei der angesetzten Startkonzentration von 1000 ppm und einem angestrebten Ammoniumabbau von 70 % das Konzentrationsfeld zwischen 300-1000 ppm welches an drei Konzentrationspunkten ausgewertet wird. Da gemäß den Mess- und Rechenergebnissen der Einfluss der Temperatur eine sehr lineare Abhängigkeit zeigt, kann hier eine mittelwertbildende Betrachtung durchgeführt werden. Da die Abscheidung zu Beginn bei hohen Ammoniumkonzentrationen sehr viel stärker ist als am Ende, dürfen die errechneten Ergebnisse für die unterschiedlichen Konzentrationen nicht gemittelt werden, sondern gehen entsprechend gewichtet in das Ergebnis des erwarteten mittleren Ammoniakfluxes im Modul ein, welcher sich gemäß den Berechnungen aus Tabelle 3 als 9 g_{NH₃-N} /(h*m²) ergibt.

Tabelle 3: Ermittlung eines Mittleren Ammoniak Fluxes anhand der Rechenmodelle

	Temperatur [°C]	Ammoniak Flux [kg _{NH₃-N} /(h*m ²)]		
		@1000ppm	@500ppm	@300ppm
Einlauf	45	0,009	0,004	0,003
Halbe Lauflänge	55	0,02	0,01	0,006
Auslauf	65	0,035	0,018	0,009
Mittelwert Flux		0,021	0,011	0,006
Laufzeitanteil		10%	30%	60%
Mittlerer Gewichteter Flux		0,009		

Zum Erreichen der geforderten Abscheideleistung von 34,8 g_{NH₃-N} /h wird bei einem erwarteten Flux von 9 g_{NH₃-N}/(h*m²) eine Membranmodul mit 3,9 m² Membranfläche benötigt. Der Membranflächenbedarf kann für eine Skalierung des Systems auch flächenspezifisch als 1 m² pro 64 l Abwasser pro Tag (5 h) beziffert werden.

Aus den Erfahrungen im Labor während der Arbeit mit den Abwässern lässt sich der Laugebedarf für eine pH Verschiebung von pH 8,6 auf pH 9,5 von $7,2 \text{ l}_{\text{NaOH}@25\%}/\text{m}^3$ ableiten.

Auf Basis der angestrebten Abscheiderate von ca. $2,5 \text{ mol/h}$ kann der benötigte Säurestrom ermittelt werden. Aus der Stöchiometrie ergibt sich, dass 2 mol Ammoniak (NH_3) mit 1 mol Schwefelsäure (H_2SO_4) zu 1 mol Ammoniumsulfat (AMS, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) umgesetzt werden. Hieraus errechnet sich der zur Umsetzung der gesamten benötigten Ammoniumabscheiderate ($2,5 \text{ mol/h}$) benötigte Säurebedarf zu $1,25 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{SO}_4}/\text{h}$, welcher einem Volumenstrom von $0,425 \text{ l}_{\text{H}_2\text{SO}_4@25\%}/\text{h}$ bzw. $0,225 \text{ l}_{\text{H}_2\text{SO}_4@50\%}/\text{h}$ entspricht. Für einen Anlagenbetrieb von 5 h ist damit ein ca. $2,12 \text{ L}$ bzw. $1,13 \text{ L}$ Dosiertank notwendig.

Die minimale Umwälzungsrate der Produktlösung durch das Membranmodul ergibt sich aus dem benötigten Umsetzungsvermögen von AMS in einen Moduldurchlauf. Dieses sollte, gemäß der Modulauslegung, minimal $1,25 \text{ mol}_{\text{SO}_4}/\text{h}$ ($122,5 \text{ g}_{\text{H}_2\text{SO}_4}/\text{h}$) betragen, damit am Membrankanalende die Produktlösung nicht wirkungslos wird. Je nach eingesetzter Säurekonzentration ergibt sich somit eine minimale Umwälzungsrate: $8,25 \text{ l/h}$ für eine Produktlösungssäurekonzentration von $1,5 \%$ bzw. $6,25 \text{ l/h}$ für eine Produktlösungssäurekonzentration von 2% .

Basierend auf den Auslegungsbetrachtungen und den experimentellen Ergebnissen wurde ein hydraulisches Anlagenschema incl. der benötigten Mess- und Regelstellen entwickelt, welches im Detail in Abbildung 31 dargestellt ist. Die Anlage besteht im Wesentlichen aus folgenden Segmenten:

- Vorlagentank Abwasser mit pH Verschiebung (A2)
- Thermisch aktivierter Abwasserkreis (A3, TW1)
- Heizwasserkreis, Kühlwasserkreis (A4)
- Produktlösungskreis (SR2, SR3)
- Vorlagentank Produktlösung mit Säuredosierung (SR1)

Das Demonstrationssystem erlaubt die Umsetzung des Prozesses nach dem folgenden schematischen Prozessablauf:

- Das unbehandelte Abwasser wird in einen Großtank eingefüllt (ggf. vorgefiltert)
- Durch Zugabe von Lauge (NaOH) wird der pH-Wert auf ca. pH 9,5 verschoben. Dieser Arbeitsschritt kann entweder automatisiert oder händisch durchgeführt werden. Damit kein Ammonium über die Atmosphäre entweicht sollte der Behälter geschlossen sein.
- Das Abwasser wird über eine Pumpe in die Kaltseite des Membranmoduls gefördert und überströmt die Membran, wodurch ein Wärme- und Stoffaustausch stattfinden und damit auch Ammoniak abgegeben werden kann.
- Vorgewärmt verlässt das Abwasser das Membranmodul und wird über ein Heizsystem nacherhitzt (hier aus Testzwecken elektrisch betrieben, in realer Anwendung dann Abwärme)
- Das heiße Abwasser gelangt in den Heißwasserkanal des Membranmoduls und gibt durch eine dichte Folie Wärme an den Prozess ab
- Nach Verlassen des Membranmoduls wird das Wasser über ein Kühlsystem weiter auf die Ursprungstemperatur rückgekühlt
- In einem zweiten kleineren Vorlagentank wird eine schwefelsaure AMS Produktlösung angesetzt und mittels einer Pumpe durch den Produktlösungskanal des Membranmoduls gefördert. Dabei steht es durch die Membran in Kontakt mit dem Abwasser und absorbiert Ammonium und steht entsprechend des anliegenden Temperaturgradienten auch im Wasserdampfaustausch mit diesem. Säure wird zu AMS umgesetzt und damit konsumiert.
- Um den Säuregehalt in der Zuglösung konstant bei ca. 2% zu halten, wird, geregelt über das Signal einer pH-Sonde, Schwefelsäure aus einem Schwefelsäurevorratstank in den Produktlösungstank eindosiert.

- Mit der Zeit füllt sich der Produktlösungstank mit AMS Lösung, ist dieser gefüllt, wird die Produktlösung neutralisiert und einer Qualitätssicherung durch labortechnische Analyse von Proben unterzogen.

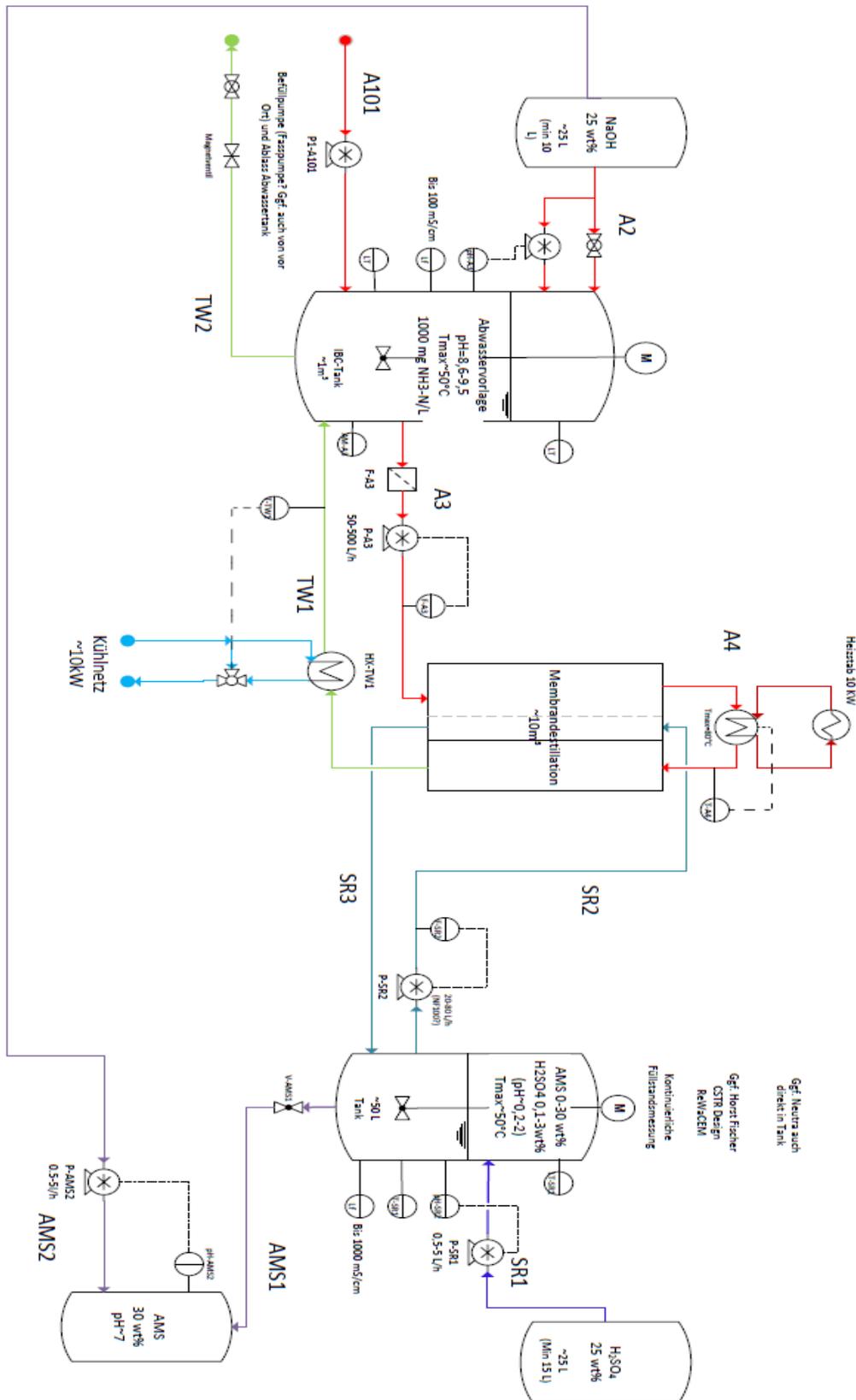


Abbildung 31: Entwurf des Anlagenschemas für die Demonstrationsanlage zur Ammoniumabtrennung mittels Membrandestillation

5. Betriebsanalyse der Pilotanlage zur Ammoniumabtrennung

Ein Überblick der MD Pilotanlage von Solar Spring ist in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt. Dabei besteht die Anlage aus fünf wesentlichen Komponenten. Das MD-Modul ist hier mit der Nummer 1, der Produkt Tank mit der Nummer 2, der Vorlagebehälter für das Filtratwasser mit der Nummer 3, der CIP Behälter mit der Nummer 4 und der Schaltschrank mit der Nummer 5 versehen. Das Flussdiagramm der Anlage ist in Abbildung 31 zu sehen und die dazugehörige Sensorik in Tabelle 6 des Anhangs.



Abbildung 32: Pilotanlage nach Installation am Standort der Kläranlage in Forchheim

Die Analyse der Betriebsdaten bildet die Grundlage der Prozessevaluierung und Systemoptimierung. Neben der automatisierten Aufzeichnung der von den Sensoren übertragenen Daten wurden während jeder Messphase stündlich Proben des Abwasserstroms und des Produktstroms entnommen und im eigenen Labor der Kläranlage analysiert. Die Probenvorbereitung wurde wie folgt durchgeführt:

Abwasser / Speisewasser:

- Membranfiltration 0,2 µm Glasfaserfilter
- Verdünnung der Proben durch den Autosampler der IC-Anlage: 1:20
- Analyse Anionen und Kationen: a) Ammonium, b) Sulfat

Ammoniumsulfat Lösung / Produkt:

- Membranfiltration 0,2 µm Glasfaserfilter
- Verdünnung der Probe von Hand 1:1000
- Analyse Anionen und Kationen: a) Anionen: 1. Verdünnung der Proben aus Schritt 2 durch den Autosampler der IC-Anlage: 1:4; 2. Messung b) Kationen: direkte Messung der Proben aus Schritt 2

Die Anlage wurde chargenweise betrieben. Dazu wurde ein IBC Tank (Nr. 3 in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) mit dem gewünschten Volumen vorfiltrierten Abwasser befüllt. Anschließend wurde der pH-Wert mit einer 32 %igen-Natronlauge auf den gewünschten Ausgangswert angehoben. Das Rohwasser hat einen pH-Wert von ~8 und wurde während der Versuche auf Werte zwischen pH 8,5-10,5 eingestellt. Im

Produktlösungskreislauf wurde eine Ausgangslösung 20 %-Ammoniumsulfat verwendet (Tank Nr. 2 in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Mit 50 %igen-Schwefelsäure wurde der pH-Wert auf den niedrigeren Wert von 1-2, je nach Versuch, eingestellt. Nach einer 15- minütigen Anfahrzeit erreicht die Anlage stationäre Temperaturen und ist ausreichend entlüftet, danach erfolgte jeweils die erste Probenahme. Um belastbare Erkenntnisse zur Dynamik der unterschiedlichen Einflussparameter innerhalb des Prozesses zu gewinnen, wurde eine Parameteranalyse durchgeführt, mit dem Ziel, die wichtigsten Sensitivitäten erfassen und darzustellen. Analysiert werden folgende Einflüsse:

- Volumenströme des Abwasser- und Produktlösungskreislaufs
- Einfluss der Betriebstemperatur auf den Prozess
- Einfluss des pH-Wertes im Abwasser
- Einfluss der Säurekonzentration im Produktwasserkreis
- Einfluss der Temperaturdifferenz auf den Wasserfluss

Als Kennzahl wird an dieser Stelle noch die Abtrenneffizienz eingeführt:

$$\text{Abtrenneffizienz (\%)} = \frac{C_{\text{NH}_4,0} - C_{\text{NH}_4,t}}{C_{\text{NH}_4,0}} * 100$$

Hierbei ist $C_{\text{NH}_4,0}$ die Anfangskonzentration des Filtratwassers und $C_{\text{NH}_4,t}$ die Konzentration nach einem Zeitschritt t . Somit kann auch unabhängig von den unterschiedlichen Anfangskonzentrationen (~550-1400 mg NH_4/L) im Filtratwasser ein Vergleich bezüglich der Abscheideleistung erfolgen.

Die Versuche wurden in Form von Batchversuchen mit einer Versuchsdauer von 5-12 h durchgeführt. Abbildung 33 zeigt einen typischen Verlauf der Ammoniumkonzentration und der Abtrenneffizienz über die Versuchszeit. Mit zunehmender Versuchsdauer sinkt die Ammoniumkonzentration im Abwasser und die Abtrenneffizienz nimmt zu. Diese Zusammenhänge sind für alle Messungen gültig. Grundsätzlich ist eine Abtrenneffizienz von fast 100 % möglich, jedoch muss die finale Endkonzentration des Ammoniums mit anderen Faktoren wie Dauer und Energieeinsatz abgewogen werden. Um eine möglichst komplette Evaluierung des Systems zu ermöglichen, wurde die Versuchszeit in den meisten Fällen bei ca. 5 h festgelegt, was mit Vor- und Nachbereitung einem Arbeitstag an der Kläranlage entspricht. Somit ist die maximale Abtrenneffizienz nicht der Hauptfokus der Untersuchungen, da hierfür eine längere Versuchszeit notwendig wäre.

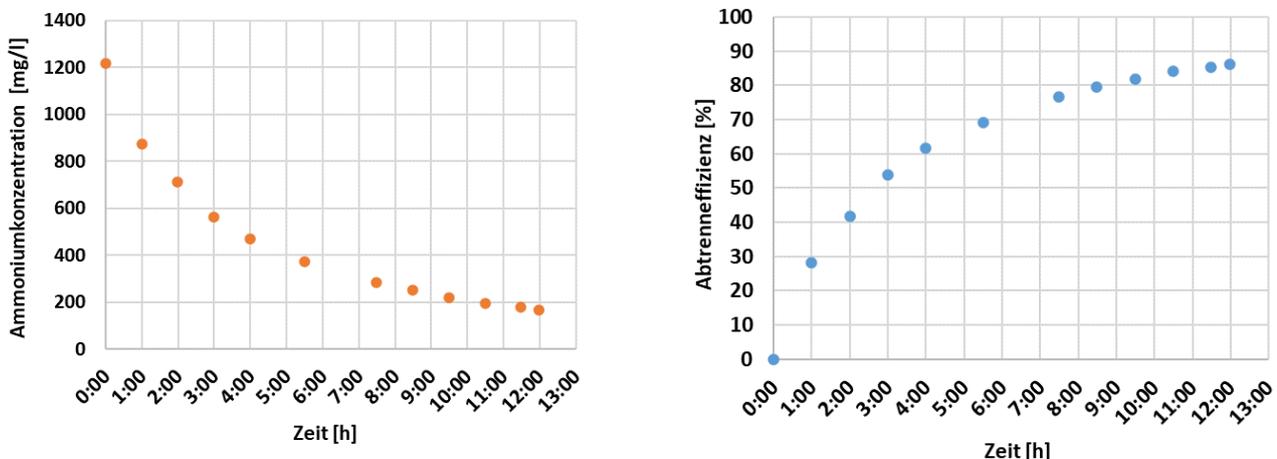


Abbildung 33: Typische Verläufe der Ammoniumkonzentration und der Abtrenneffizienz über der Versuchszeit.

5.1. Einfluss der Volumenströme im Abwasser- und Produktwasserkreislauf

Um den Einfluss der Durchflussmengen bezüglich der Abscheideleistung und des transmembranen Fluxes bestimmen zu können, werden zunächst drei unterschiedliche Volumenströme von 200 l/h, 300 l/h und 400 l/h im Abwasserkreislauf eingestellt. Der pH Wert im Abwasser wurde mit Hilfe einer Lauge (NaOH) auf einen Startwert von 9,5 angehoben und im Produktlösungskreislauf durch die kontinuierliche Zugabe von Säure auf einen Wert von $pH=1$ eingestellt. Volumenströme über 400 l/h sind aufgrund der hydraulischen Druckverluste nicht sinnvoll, da bei höheren Drücken Beschädigungen der Membrane auftreten können. Abbildung 34 zeigt die Ergebnisse im Bezug auf Flux und Abtrenneffizienz im Verhältnis zur Ammoniumkonzentration bzw. über der Zeit. Die Legendeneinträge der jeweiligen Messreihen sind nach folgendem Schema aufgebaut: Volumenstrom Abwasserkreislauf – Volumenstrom Produktlösungskreislauf – Temperatur am Einlass heiß – Temperatur am Einlass kalt.

Bei näherer Betrachtung des linken Graphen in Abbildung 34 fällt als erstes der Zusammenhang zwischen Ammoniak Flux und Ammoniumkonzentration im Abwasser ins Gewicht. Abhängig von der Ammoniumkonzentration im Speisewassertank erhöht sich auch der Anteil an frei verfügbarem Ammoniak in der Ausgangslösung. Aufgrund der Triebkraftabhängigkeit von der Differenz der Ammoniumkonzentration über die Membrane, führt eine hohe Ammoniumkonzentration zu einem größeren Ammoniakflux durch die Membran. Für den Einfluss des Volumenstroms im Abwasserkreislauf ist hingegen keine eindeutige Korrelation erkennbar. Der Nachschub frischen Abwassers an die Membrangrenzfläche scheint bei 300 und 400 l/h gleichermaßen gewährleistet zu sein. Lediglich bei 200 l/h ist eine gewisse Leistungseinbuße ersichtlich. Dies wird auch in der Darstellung der Abtrenneffizienz im rechten Graphen von Abbildung 34 wiedergegeben. Die Abtrenneffizienz unterscheidet sich kaum für die Volumenströme von 300 und 400 l/h, für 200 l/h kann ein geringer Abfall der Abtrenneffizienz gesehen werden, der auch Rahmen der Messgenauigkeit liegen könnte. Der Ammoniak Flux ist der einfacheren Darstellung halber in der Einheit $g/m^2 h$ angegeben.

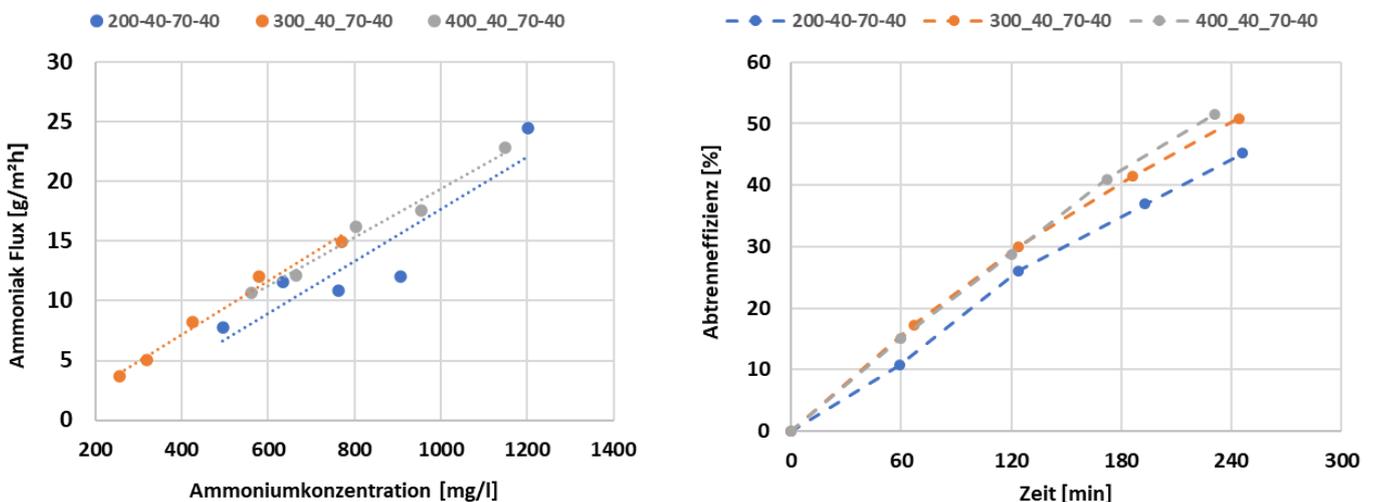


Abbildung 34: Einfluss des Speisewasservolumenstroms auf den Ammoniak Flux im Verhältnis zur Ausgangskonzentration des Ammoniums im Speisewasser, sowie die Abtrenneffizienz über die Messzeit ($pH_0 = 9,5, pH_P = 1, \dot{V}_D = 40 l/h, T_{V in} = 70 ^\circ C, T_{K in} = 40 ^\circ C$)

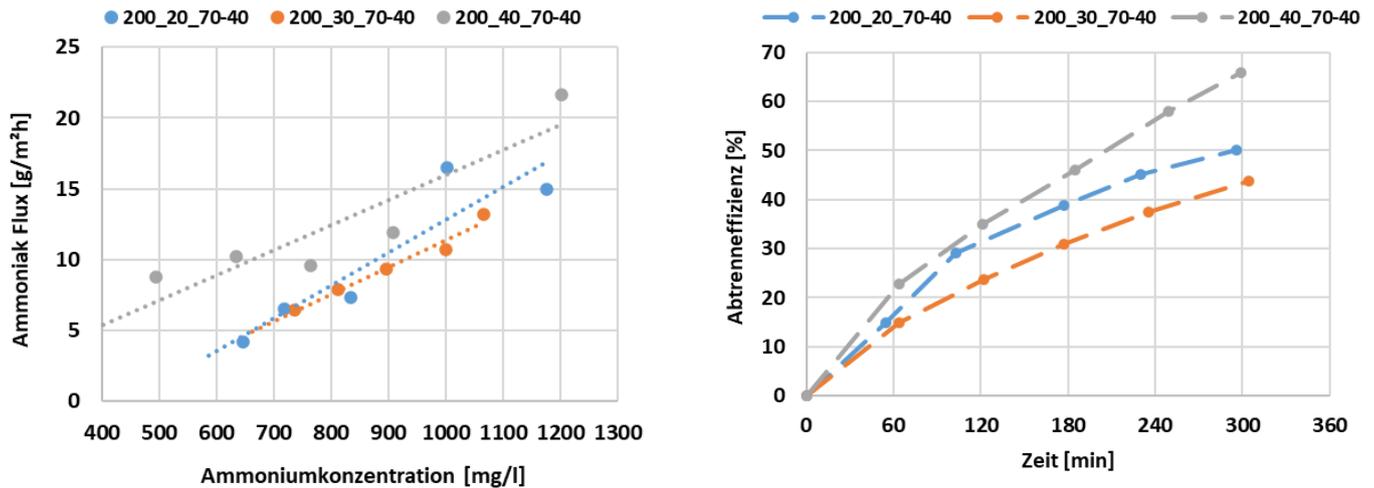


Abbildung 35: Einfluss des Produktwasservolumenstroms auf den Ammoniak Flux im Verhältnis zur Ausgangskonzentration des Ammoniums im Speisewasser, sowie die Abtrenneffizienz über die Messzeit ($pH_0 = 9,5, pH_P = 1, \dot{V}_D = 40 \text{ l/h}, T_{V in} = 70 \text{ }^\circ\text{C}, T_{K in} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$)

Bei der Analyse repräsentativer Daten, die in Abbildung 35 zu sehen sind, wird der Einfluss des Volumenstroms im Produktlösungskreislauf ersichtlich. Der größte gemessene Ammoniakflux über die abnehmende Ammoniumkonzentration ist für eine Durchflussmenge von 40 l/h festzustellen. Ein wahrscheinlicher Grund hierfür ist, dass mehr Sulfat-Ionen aus der enthaltenen Säure an die Grenzfläche der Membrane transportiert werden. Somit wird lokal mehr Ammoniak gebunden, woraus ein größerer Ammoniakflux resultiert. Dieser Einfluss kann ebenfalls anhand der Abtrenneffizienz bewertet werden, die auf der rechten Seite von Abbildung 35 aufgetragen ist. Die Durchströmung des Produktwasserkreislauf mit einem Volumenstrom über 40 l/h wurde aufgrund der hydraulischen Druckverhältnisse nicht getestet. Es ist allerdings nicht davon auszugehen, dass sich der Vorteil einer Volumenstromerhöhung linear fortsetzt. Sobald eine Sättigung von Sulfat-Ionen an der Membrangrenzfläche eintritt, ist durch eine Erhöhung des Volumenstroms kein weiterer Vorteil mehr zu erwarten. Ein Volumenstrom von 40 l/h im Produktwasserkanal wurde auf Basis der Datenlage für die weiteren Versuche verwendet.

5.2. Einfluss der Betriebstemperatur auf den Prozess

Wie in Kapitel 1 (Tabelle 2) beschrieben verschiebt sich das Dissoziationsgleichgewicht im Abwasser mit steigendem pH-Wert und steigender Temperatur in Richtung des gasförmigen Ammoniaks, welches die Verfügbarkeit erhöht und besser abgetrennt wird als das gelöste Ammonium. Somit ist eine Verbesserung sowohl des Flux als auch der Abtrenneffizienz mit steigender Mitteltemperatur im Prozess zu erwarten. Zu sehen ist dieser Effekt sehr deutlich in Abbildung 36. In den beiden Graphen sind die Ergebnisse für Flux und Abtrenneffizienz dargestellt. Die Mitteltemperaturen, welche sich aus den drei unterschiedlich eingestellten Betriebstemperaturen am heißen und kalten Moduleinlass ergeben, betragen 55, 46 und 43 °C. Die Abtrenneffizienz verdoppelt sich fast mit der Erhöhung der Mitteltemperatur im MD Modul von 43 auf 55 °C. Der positive Effekt des Einsatzes von Abwärme konnte somit in der Pilotierungsphase eindeutig bestätigt werden.

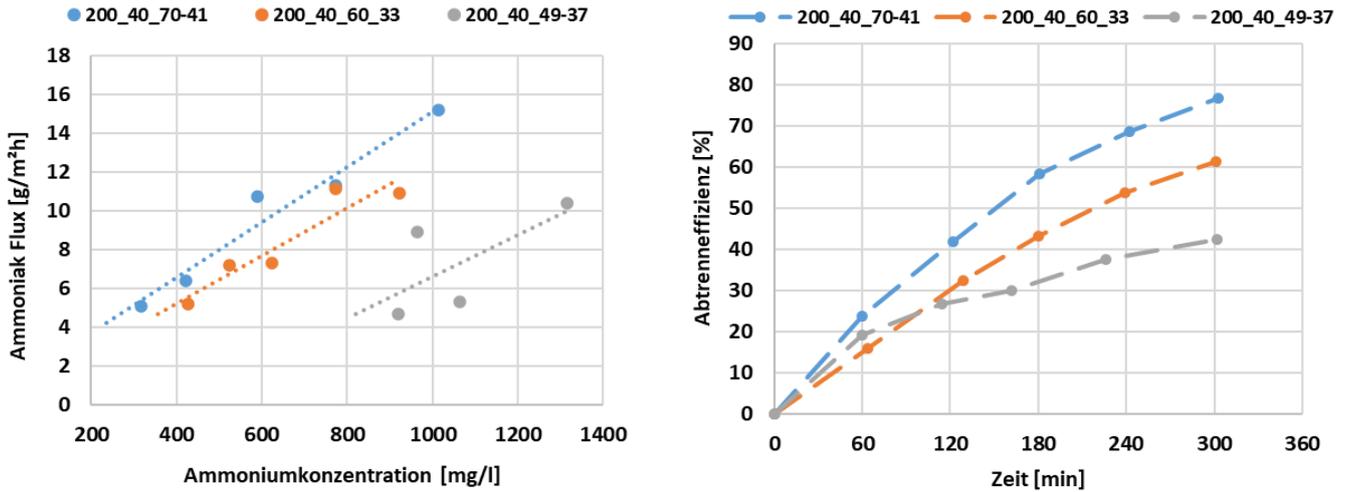


Abbildung 36: Einfluss der Verdampfeintritts Temperatur auf den Ammoniakflux und die Abtrenneffizienz ($pH_0 = 9,6, \dot{V}_F = 200 \text{ l/h}, \dot{V}_D = 40 \text{ l/h}$)

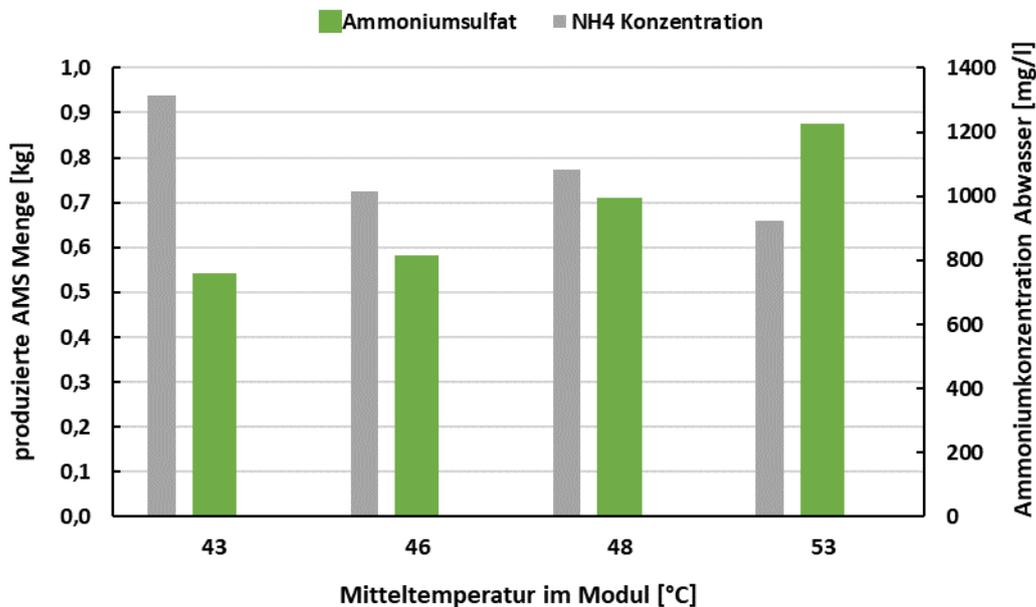


Abbildung 37: Einfluss der Mitteltemperatur auf die produzierte AMS Menge ($pH_0 = 9,8, \dot{V}_F = 200 \text{ l/h}, \dot{V}_D = 40 \text{ l/h}$)

Um die Auswirkung der Mitteltemperatur auf die Tagesmenge an Ammoniumsulfat zu quantifizieren, wurde diese in einer graphischen Analyse der Ausgangskonzentration im Abwassertank zu Beginn der Batch-Messung gegenübergestellt (Abbildung 37). Er wird ersichtlich, dass die Mitteltemperatur auch bei einer geringeren Anfangskonzentration zu einer größeren Menge AMS führt, da mehr Ammoniak im Abwasser frei wird und somit nach dem Passieren der Membrane gebunden werden kann.

5.3. Einfluss des pH-Wertes im Abwasser

Um den bereits erwähnten Einfluss der pH-Änderung im Speisewasser in Bezug auf Abtrenneffizienz und Ammoniak Flux beurteilen zu können, sind pH-Werte von 8 bis 10,3 im Abwassertank eingestellt worden. Die angegebenen pH-Werte entsprechen dem durchschnittlich gemessenen pH-Wert im Feed Vorlagebehälter nach 4 h Betriebszeit. In Abbildung 38 ist der arithmetische Mittelwert des Ammoniak Fluxes über den mittleren pH-Wert im Abwassertank dargestellt. Zwischen den pH-Werten von 8-9,8 ist der Anstieg des Flux zunehmend. Ab einem pH-Wert von 9,8 tritt eine Flux-Abnahme ein. Dies liegt daran, dass über diesem Grenzwert Ammoniak gasförmig in die Umgebung entweicht, bevor es durch die

Membrane diffundieren kann. In einem ideal dichten System wäre der Effekt unter Umständen verlagert oder nicht vorhanden, in einem realen System ist jedoch damit zu rechnen. Die Abtrenneffizienz bei einzelnen unterschiedlichen pH-Werten reiht sich erwartungsgemäß entsprechend der Werte ein, verfälscht jedoch die Aussage der Leistungsfähigkeit aufgrund der Ausgasung des Ammoniaks über einem pH von 9,8.

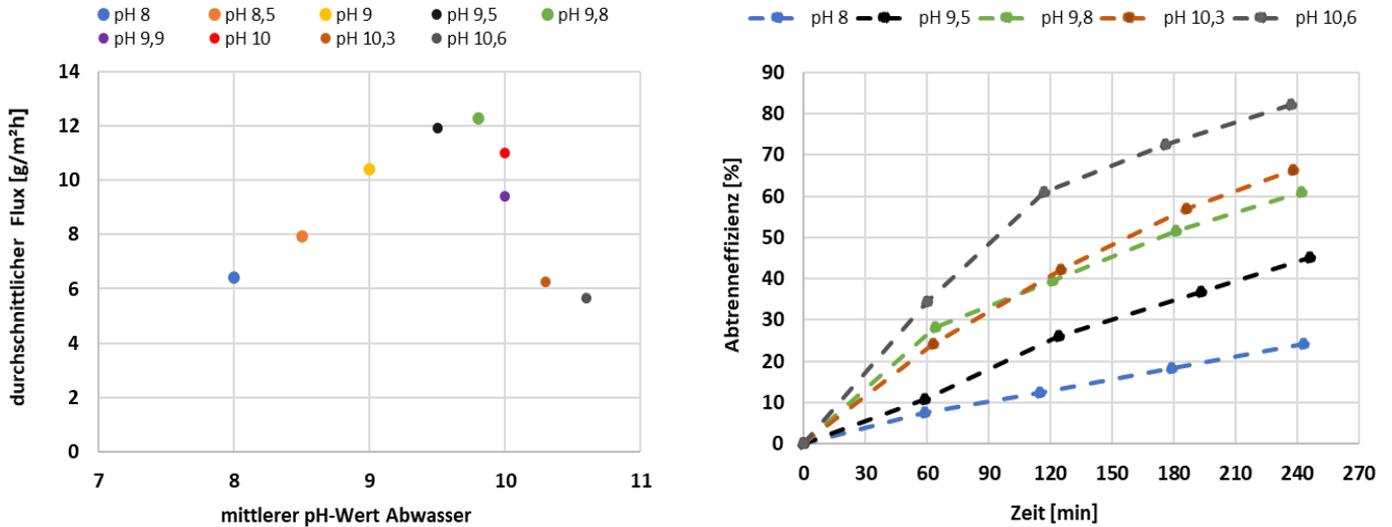


Abbildung 38: Einfluss der pH Änderung auf den Ammoniakflux und die Abtrenneffizienz ($\dot{V}_F = 200 \text{ l/h}$, $\dot{V}_P = 40 \text{ l/h}$, $T_{Vin} = 70^\circ\text{C}$, $T_{Kin} = 40^\circ\text{C}$)

Die leistungstechnischen Vorteile einer pH-Wert Anhebung müssen dem Einsatz der Lauge gegenübergestellt werden. Der Zusammenhang zwischen der Laugenmenge und dem pH-Wert ist nicht linear. Beispielsweise wird für eine Einstellung des pH-Wertes auf pH 9 700 ml 32 %iger Lauge pro m^3 Abwasser benötigt. Für eine pH-Wert Einstellung auf pH 9,5 wird das doppelte Volumen an Lauge, 1400 ml, gebraucht. pH 9 wurde hinsichtlich des Kompromisses zwischen Abtrenneffizienz und Laugeneinsatz als effizienter Betriebspunkt selektiert.

5.4. Einfluss der Säurekonzentration im Produktwasserkreis

Wie bereits in den Laborversuchen in Kapitel 1 gezeigt, wurde in der Pilotierung ebenfalls der Einfluss der Säure im Produktwasserkreislauf untersucht. Mit dem Ziel, eine realistische Endkonzentration an AMS im Produktwasserkreislauf zu erreichen, wurde in allen Messungen mit einer AMS Konzentration von 20 % gestartet.

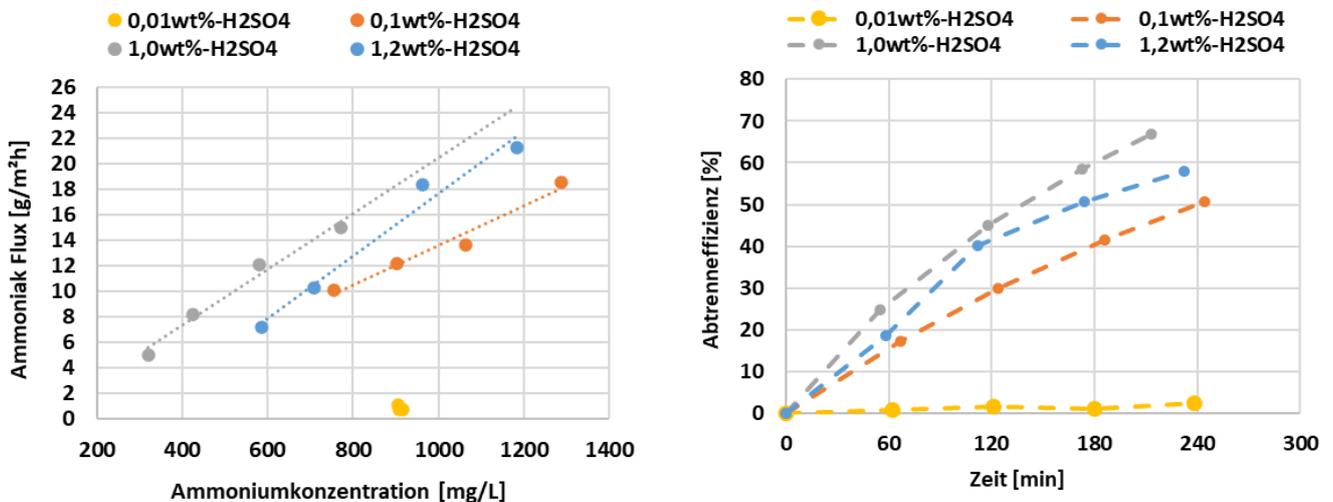


Abbildung 39: Einfluss der H_2SO_4 Konzentration auf die Ammoniumkonzentration und Abtrenneffizienz ($\text{pH}_0 = 9$, $\dot{V}_F = 200 \text{ l/h}$, $\dot{V}_D = 40 \text{ l/h}$)

Abbildung 39 zeigt die Ergebnisse der H_2SO_4 Variation im Produktkreislauf. Die Angaben zur eingestellten Konzentration in Gewichts- % sind in der Legende enthalten und umfassen eine Bandbreite von 0,01 wt% bis 1,2 wt%. Zu erwarten wäre, dass die Leistung des Prozesses hinsichtlich Flux und Abtrenneffizienz nicht sensitive auf die Säurekonzentration reagiert, solange an der Grenzfläche der Membrane jeweils genügend Sulfat-Ionen vorhanden sind um das permeierende Ammoniak vollständig zu binden. Somit wurde explizit der Grenzwert zu finden versucht, ab dem dies nicht mehr der Fall ist. Aus den Graphen in Abbildung 39 wird ersichtlich, dass bei einer Konzentration von 0,01 wt% nicht genug H_2SO_4 vorhanden ist, um einen Ammoniak Flux hervorzurufen. Auch bei 0,1 wt% sind Einbußen zu sehen, zwischen 1,0 und 1,2 wt% tritt andererseits keine Verbesserung ein. Die Werte für 1,0 wt% sind sogar etwas höher, was aber an einer Ergebnisstreuung liegt und nicht als kausaler Zusammenhang gewertet werden muss. Als Standard wurde auf Basis der Ergebnisse eine H_2SO_4 -Konzentration von 0,1 wt% gewählt, was einem pH-Wert von 1 entspricht.

5.5. Einfluss der Temperaturdifferenz auf den Wasserflux

Abhängig von der Dampfdruckdifferenz des Wassers über die Membrane entsteht ein Wasser Flux, der unabhängig von dem Ammoniak Flux ist. Diese Dampfdruckdifferenz wird maßgeblich von der Temperaturdifferenz über die Membrane bewirkt. Eine Untersuchung dieses Effektes in der Pilotanlage ist unerlässlich, da je nach Richtung des Wasserflusses entweder eine Verdünnung oder eine Konzentration des Produktwassers eintritt. In Abbildung 40 ist die jeweilige Wassermenge als Zu- oder Abnahme im Produktlösungskreis zusammen mit den entsprechenden Temperaturprofilen dargestellt. Der dT -Wert kennzeichnet die Temperaturdifferenz zwischen dem Ausgang des Kondensatorkanals und dem Eintritt in den Verdampferkanal des Moduls (siehe Abbildung 26) in Kelvin. Ab einem dT Wert von 12 K tritt ein Wasserflux in Richtung des Abwassers ein. Ein Temperaturprofil von 70 °C am Einlass des Verdampferkanals und 37-40 °C am Einlass des Kondensatorkanals zeigt sich also auch günstig für den Ammoniak Flux sodass in Kombination eine simultane Erhöhung der AMS Konzentration während des Betriebs möglich ist. Eine Einflussnahme auf die AMS Konzentration im Betrieb ist eine wichtige Systemeinstellung, für die das Design des Membrandestillationsmoduls insbesondere ausgewählt wurde.

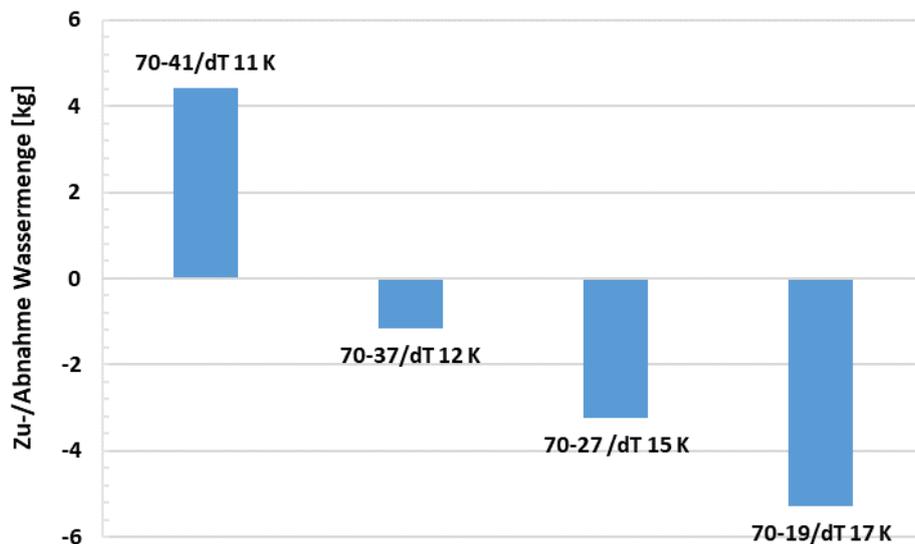


Abbildung 40: Einfluss der Temperaturdifferenz auf die Wassermenge ($pH_0 = 9,7 - 10, \dot{V}_F = 200 \text{ l/h}, \dot{V}_D = 40 \text{ l/h}$)

Zusammenfassend konnte durch die eingehende Analyse der Einflussfaktoren auf den Betrieb ein belastbares Leistungsprofil der Anlage

6. Ganzheitliche ökologische und ökonomische Bilanzierung des Konzepts

Wie bereits im Antrag verdeutlicht, haben die meisten Bestrebungen zur Optimierung von Kläranlagen in den letzten Jahren darauf abgezielt, die Qualität des in die Vorflut abgeleiteten, gereinigten Abwassers zu verbessern. Heutzutage gibt es allerdings neue Herausforderungen, um die Nachhaltigkeit von Kläranlagen langfristig sicher zu stellen. Dazu gehört neben einem wirtschaftlichen Betrieb vor allem auch die Erfüllung stark steigender Umweltauflagen. Hierbei sind der Energieverbrauch sowie der Ausstoß klimaschädlicher Treibhausgase Schlüsselfaktoren. Kläranlagen mit anaerober Schlammstabilisierung (Faulung) produzieren entlang des Reinigungsprozesses direkt Kohlendioxid (CO₂), Methan (CH₄) und Lachgas (N₂O). Zusätzlich wird indirekt CO₂ durch die notwendige Bereitstellung von elektrischer Energie erzeugt. Die elektrische Energie wird vor allem für den Sauerstoffeintrag in die biologische Reinigungsstufe eingesetzt. Des Weiteren ist jeglicher Einsatz von Werkstoffen mit indirekten Emissionen aus der Materialgewinnung verbunden, die minimiert werden können, wenn vorab in Betracht gezogen.

In diesem Kapitel werden die Arbeiten aus Arbeitspaket 7 beschrieben. Es wurden in einer ökologischen und ökonomischen Bilanzierung die Umweltwirkungen als auch die Wirtschaftlichkeit des neuartigen Anlagenkonzepts berechnet und vorab die gesetzlichen Bestimmungen zur Verwertung des rückgewonnenen Ammoniums aus dem Abwasser als Düngemittel analysiert und dokumentiert.

6.1. Abgleich der erzielten Ammoniumsulfat Qualität mit den gesetzlichen Bestimmungen und Grenzwerten zur Verwertung als Düngemittel

Gesetzliche Regulierungen zum Inverkehrbringen eines Düngemittel-Produkts schreiben auf zwei Ebenen Mindestgehalte für erwünschte Nährstoffe und Grenzwerte für Verunreinigungen im Düngemittel vor. Das nationale Recht ist festgelegt in der Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (DÜMV: Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz, 2012), europäisches Recht regelt Verordnung (EU) 2019/1009 (Europäisches Parlament und Rat der europäischen Union, 2019). Die darin festgeschriebenen Grenzwerte, sowie die tatsächlich im Produkt erzielten Gehalte relevanter Stoffe, sind in nachfolgender Tabelle 4 aufgelistet und miteinander abgeglichen. Eine Übersicht über weitere gesetzliche Rahmenbedingungen bietet Klein (Klein, 2015).

Tabelle 4: Abgleich der Erzielten Ammoniumsulfat Qualität mit gesetzlichen Vorgaben auf nationaler und europäischer Ebene; BG = Bestimmungsgrenze, Biuret konnte innerhalb des Projektes nicht bestimmt werden, es ist jedoch keine signifikante Verunreinigung zu erwarten.

		EU	DE	Ermittelte Werte im erzeugten Produkt	Grenzwerte erfüllt?
Mindestgehalt an Nährstoffen für Düngemittel aus Ammoniumsulfat	Feststoff	10% N	20% ± 0.3% N	n/a	n/a
	Flüssig	5% N	5% ± 0.5% N 6% ± 0.5% S	5,99 % 6,39 %	Ja Ja
Cadmium (Cd)		3 mg/kg oder 60 mg/kg P ₂ O ₅	1,5 mg/kg oder 50 mg/kg P ₂ O ₅	0 mg/kg	Ja
6-wertiges Chrom (Cr VI)		2 mg/kg	2 mg/kg	0,06 mg/kg	Ja
Quecksilber (Hg)		1 mg/kg	1 mg/kg	<BG	Ja
Nickel (Ni)		100 mg/kg	80 mg/kg	0 mg/kg	Ja
Blei (Pb)		120 mg/kg	150 mg/kg	0,15 mg/kg	Ja
Arsen (As)		40 mg/kg	40 mg/kg	12,4 mg/kg	Ja
Biuret (C ₂ H ₅ N ₃ O ₂)		12 g/kg	-	n/a	n/a
Perchlorate (ClO ₄ ⁻)		50 mg/kg	-	<BG	Ja
Kupfer (Cu)		600 mg/kg	-	0,14 mg/kg	Ja
Zink (Zn)		1.500 mg/kg	-	0,07 mg/kg	Ja
Thallium (Tl)		-	1 mg/kg	0,3 mg/kg	Ja
Perfluorierte Tenside (PFT)		-	0,1 mg/kg	0,000079 mg/kg	Ja
Summe Dioxine und PCB		-	30 ng/kg	<BG	Ja

Die Prüfung der erzielten Ammoniumsulfat Qualität mit den gesetzlichen Bestimmungen und Grenzwerten zur Verwendung als Düngemittel ist somit erfolgreich. Das Produkt darf in Deutschland in Verkehr gebracht werden und erfüllt EU-weit gültige Regelungen.

6.2. Ökologische Bewertung des Verfahrens zur Identifikation von Optimierungspotenzialen

Ziel des Projekts ist die Entwicklung und Pilotierung eines neuartigen, energieeffizienten, thermisch gestützten Membrankontaktorverfahrens auf Basis der Membrandestillation zur CO₂-minimierten Entfernung von Ammonium (NH₄⁺) aus der Rückbelastung kommunaler und industrieller Kläranlagen mit anaerober Schlammstabilisierung. Das Verfahren ermöglicht gleichzeitig den Ausstoß von Lachgas (N₂O) zu minimieren und das abgetrennte Ammonium in einer Konzentration anzureichern, die eine unmittelbare Weiterverarbeitung zu Düngemittel erlaubt.

Für die ökologische Bewertung der neuen Technologie wird die Pilotanlage angelehnt an die für die Ökobilanz relevanten Normen ISO 14040 und 14044 bilanziert (DIN ISO 14040:2006 + A1:2020, 2006). In der Bewertung der Ergebnisse werden Optimierungspotentiale identifiziert, um diese an die Anlagenentwickler zu kommunizieren und eine Minimierung der Umweltwirkungen zu ermöglichen.

6.3. Ziel und Untersuchungsrahmen

Der Untersuchungsrahmen der Studie wird in den folgenden Abschnitten definiert und gewährleistet eine vollständige Nachvollziehbarkeit und Reproduzierbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse.

Produktsystem

Die Studie analysiert das aktuelle Anlagendesign der Membrandestillationsanlage einschließlich deren Abwasserbehandlung. Diese basiert auf dem Ausbauzustand der funktionsfähigen Pilotanlage im Jahr 2020, wie in Tabelle 5 dargestellt. Durch aus der Analyse abgeleiteten Optimierungsmaßnahmen soll der ökologische Fußabdruck reduziert werden.

In Abbildung 41 ist das allgemeine Produktsystem schematisch dargestellt. Für die geplante Anwendung ist der MD Membranreaktor in die Abwasserbehandlung einer konventionellen, kommunalen Kläranlage eingebunden. Durch die gezielte Prozessführung kann unmittelbar Ammoniumsulfat für die Düngemittelproduktion gewonnen werden und es wird eine Kreislaufführung des Stickstoffs ermöglicht. Weiterhin erfordert das Konzept keine eigene Belüftung, sondern reduziert den Belüftungsbedarf im Belebungsbecken, was dort zu einem reduzierten Stromverbrauch führt.

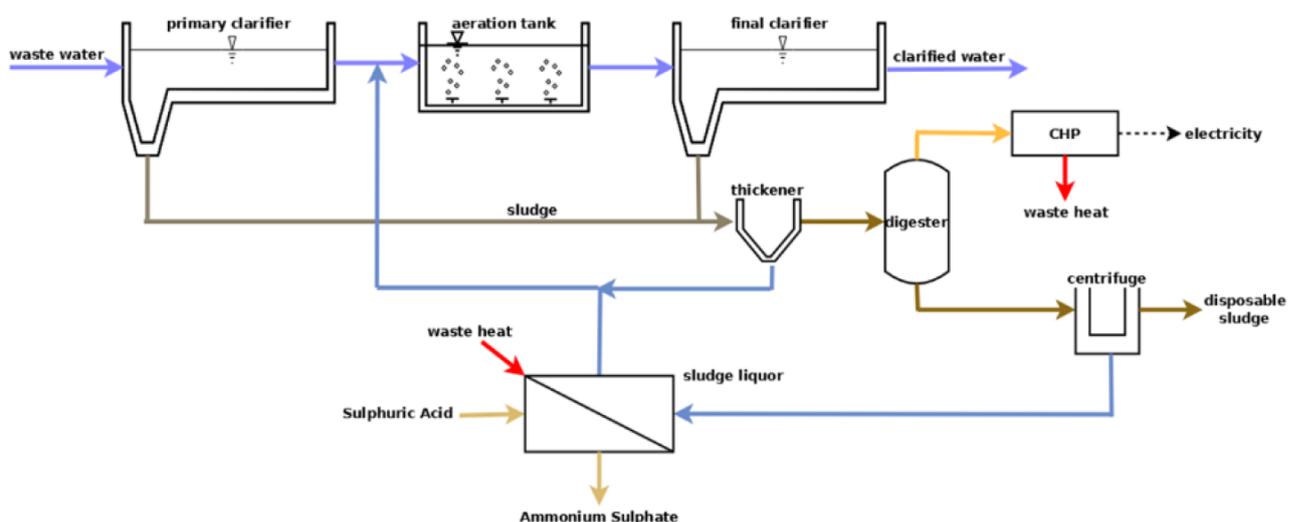


Abbildung 41: Beispielhafte Einbindung des MD Membranreaktors in eine Kläranlage

Abbildung 42 veranschaulicht die Stoffströme der Membrandestillation in vereinfachter Form. Als Input-Ströme hat die MD das NH₃-reiche Abwasser und Schwefelsäure (H₂SO₄) als Produktlösung. Die Outputs sind das NH₃-reduzierte Abwasser und das Ammoniumsulfat ((NH₄)₂SO₄) zur Nutzung als Düngemittel.



Abbildung 42: Vereinfachte Darstellung der Stoffströme der Membrandestillation

Die im Produktsystem verwendeten Materialien der MD-Module wird in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5: Übersicht der verschiedenen Bauteile und Materialverteilung der Pilotanlage

Bauteil Pilotanlage	Material Pilotanlage	m-%
Rahmen- und Anbauteile Modul	PP/HDPE	39,4
Halte- und Modulwagen	Edelstahl	59,9
Membran	PTFE	0,25
Folie	EFTE	0,36
Dichtungen	FKM	0,14

Funktionelle Einheit

Der Untersuchungsgegenstand des Projektes stellt die neuartige Membrandestillationsanlage zur Ammoniumrückgewinnung dar. Das Prinzip der Membrandestillation ist ein thermisch getriebenes Separationsverfahren, bei dem stark hydrophobe, mikroporöse Membranen zur Separation eines Rohwassers von einem Produktstrom eingesetzt werden. Im Falle dieses Projekts wird Ammonium aus dem Abwasser der Abwasserbehandlung einer herkömmlichen Kläranlage zurückgewonnen. Dazu wird als Produktlösung neuwertige Schwefelsäure eingesetzt. Da der Schwefelsäureinsatz einen beträchtlichen Anteil der ökologisch und ökonomisch relevanten Faktoren beeinflusst wird die funktionelle Einheit auf den Einsatz von 1.000 kg Schwefelsäure festgelegt. Alle weiteren Flussgrößen werden entsprechend auf diese Größe bezogen und skaliert.

Systemgrenze

Für die Analyse der Umweltauswirkungen und deren Bewertung zur Ableitung von Optimierungspotentialen ist es wichtig, alle beeinflussten Prozesse und Flüsse zu berücksichtigen. Die Systemgrenze wird in der folgenden Abbildung 43 graphisch dargestellt. Alle im Modell berücksichtigten Prozesse, Materialien und Energieflüsse sind beschrieben.

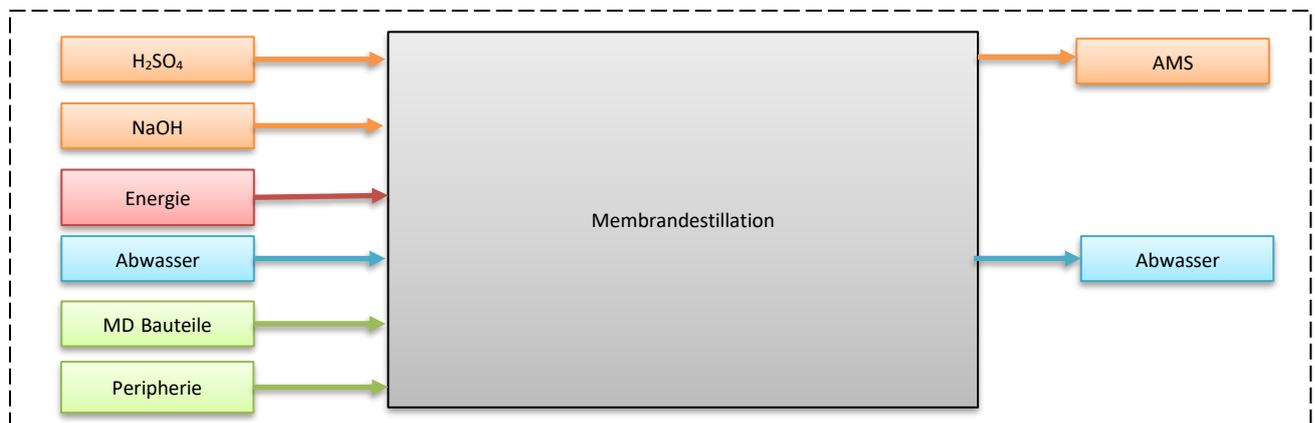


Abbildung 43: Systemgrenze der ökologischen Analyse

Auswahl der Wirkungskategorien

Die ISO-Normen legen nicht fest, welche Wirkungskategorie bei der Durchführung einer Ökobilanz eines Produktsystems zwingend berücksichtigt werden soll. Vielmehr ist die Auswahl der Wirkungskategorien eine individuelle Entscheidung in Bezug auf das Ziel und den Untersuchungsrahmen. Die gewählten Wirkungskategorien sollen die relevanten Emissionen berücksichtigen und den entsprechenden Kontext widerspiegeln.

Um den Ablauf zu standardisieren und die Ergebnisse von Ökobilanzen noch belastbarer zu machen, hat die Europäische Kommission eine Richtlinie zum Durchführen von Produktökobilanzen erstellt. Dieses Vorgehen anhand der PEF-Richtlinien (PEF = **P**roduct **E**nvironmental **F**ootprint) beinhaltet eine Auswertung anhand einer Vielzahl von Umweltindikatoren, wie zum Beispiel der Auswirkungen auf den Klimawandel oder den Verbrauch fossiler Ressourcen (Zampori & Pant, 2019). In der verwendeten Ökobilanzsoftware GaBi ts wird die Richtlinie durch die integrierte Auswertungsmethodik des Environmental Footprint 3.0 (EF 3.0) umgesetzt. Dabei wird, ergänzend zur Auswertung einzelner Wirkungskategorien, eine Normierung und Gewichtung vorgenommen, um einen Single-Score zu erzielen. In diesen Schritten werden die Auswirkungen der Produktsysteme mit jenen eines durchschnittlichen EU-Bürgers im Laufe eines Jahres für jede Wirkungskategorie verglichen und anhand einer auf Umfragen basierenden Gewichtung der unterschiedlichen Wirkpotentiale verknüpft.

In diesem Forschungsprojekt wird die innovative Anlage nach dem beschriebenen Single-Score bewertet. Darüber hinaus werden einzelne, für die Abwasser-Thematik besonders relevante Umweltwirkungskategorien, separat ausgewertet und beispielsweise für die Amortisationsrechnung verwendet. Tabelle 6 gibt eine Übersicht dieser Wirkungskategorien mit Einheit, Gewichtung im PEF und einer Erklärung der repräsentierten Umweltwirkung. Das Ergebnis ist ein alleinstehender Indikatorwert, der die als relevant betrachteten Umwelteinflüsse in sich vereint und eine simple Darstellung ermöglicht.

Tabelle 6: Beschreibung der ausgewählten Wirkungskategorien für die Umweltwirkungsabschätzung nach EF 3.0 (Zampori & Pant, 2019)

Wirkungskategorien	Akronym	Bezugseinheit	Gewichtung	Wirkung
Klimawandel, insgesamt	GWP	kg CO ₂ Äquivalente	21,06 %	Äquivalente Erhöhung der troposphärischen Erwärmung durch anthropogene Treibhausgase.
Ressourcennutzung, fossil	ADP-fossil	MJ	8,32 %	Nicht-erneuerbarer Primärenergiebedarf.
Versauerung	AP	Mol H ⁺ Äquivalente	6,2 %	Äquivalente Senkung des pH-Werts von Regenwasser durch die Auswaschung von versauernden Gasen.
Eutrophierung, Süßwasser	EP_fw	kg P - Äquivalente	2,8 %	Übermäßiger Nährstoffeintrag in Gewässer durch Stoffe wie Phosphor und Stickstoff.
Eutrophierung, Land	EP_te	Mol N - Äquivalente	3,71 %	Übermäßiger Nährstoffeintrag auf Landflächen durch Stoffe wie Phosphor und Stickstoff.

Sachbilanz (LCI)

Für das Projekt wurden detaillierte LCI-Modelle abgeleitet, die alle Input- und Output Flüsse der untersuchten Produktsysteme enthalten, welche in Tabelle 7 gelistet sind

Tabelle 7: Sachbilanz der ökologischen Analyse

Titel	Einheit	Wert
Abwasser	l	99.555
Schwefelsäure, 50%ig	kg	1000
Natronlauge, 32%ig	kg	455

Titel	Einheit	Wert
Abwasser	l	99.555
Energie Kühlung	MJ	40
Energie Heizung (Abwärme)	MJ	40
Ammoniumsulfat	kg	- 1892
Temperaturdifferenz	K	15
Anlage	Stück	1

Wirkungsabschätzung (LCIA)

Das Ökobilanzmodell wurde mit der Software GaBi ts, Version 9.2.1 und der zugehörigen Datenbank CUP2021.01 erstellt und bildet die Grundlage für die Berechnungen der Umweltauswirkungen (gabi.sphera, 2020). Aufgrund der fehlerhaften Gewichtung und Normierung in der Software GaBi ts wurde der Single Score zur Korrektur nachträglich durch den Faktor 100 geteilt. Der Umweltfußabdruck (PEF) der Anlagenherstellung (Grün) und der Betriebsmittel (Gelb) auf den Einsatz von 1000 kg Säure ist in Abbildung 44 dargestellt. Des Weiteren ist für den Vergleich der Düngemittelherstellung der Umweltfußabdruck der konventionellen Bezugsrouten von Ammoniumsulfat (AMS, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) als Co-Produkt von Caprolactam (CL), Acrylnitril (AN) und Acetoncyanhydrin (ACH) abgebildet.

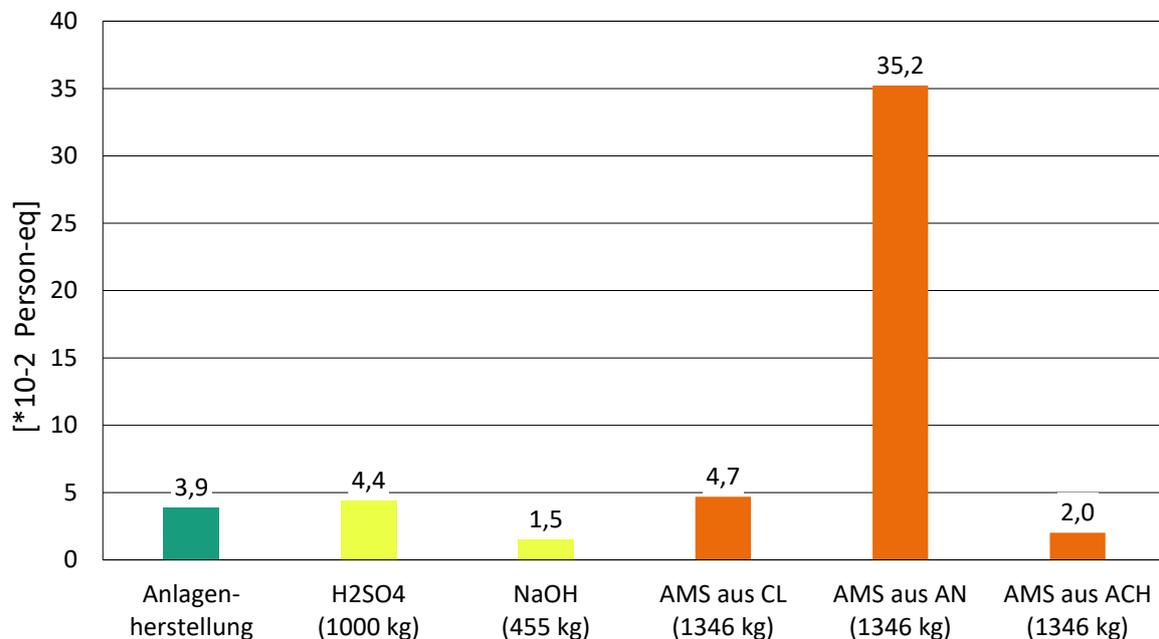


Abbildung 44: Umweltwirkungen der Anlagenherstellung (grün), Betriebsmittel (gelb) und substituierter Herstellungsrouten (orange)

Betrachtet man den Anlagenbau in höherem Detail, lässt sich der ‚Product Environmental Footprint (PEF)‘ auf Bauteilebene für das MD-Modul und die dazugehörige Peripherie darstellen. Dies ist in Abbildung 45 dargestellt.

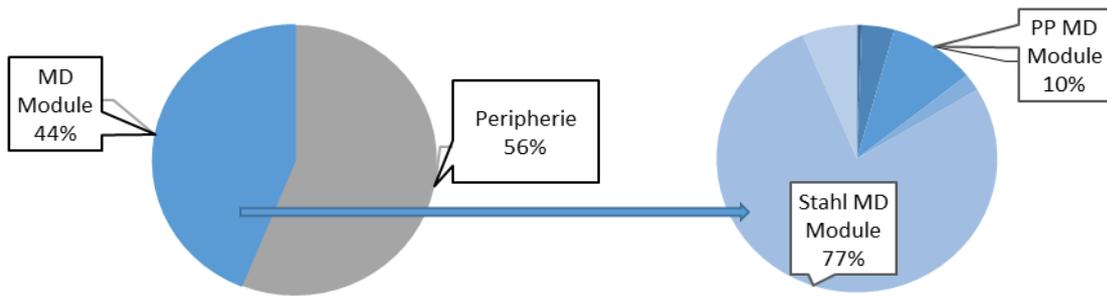


Abbildung 45: Verteilung des PEF auf Bauteilebene

Diskussion und Interpretation

Die Ergebnisse der ökologischen Bilanzierung des Anlagenkonzepts und der daraus abgeleiteten Optimierungspotentiale im Projekttreffen konnten bereits im Projekttreffen Ende 2020 den Projektpartnern vorgestellt werden. Die Diskussion der Ergebnisse wurde von SolarSpring direkt dazu genutzt das Anlagendesign entsprechend anzupassen, um den ökologischen Fußabdruck der Anlagenherstellung zu minimieren. Dieses neue Design konnte im Rahmen von AP7 nochmals analysiert und ausgewertet werden.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse des derzeitigen Anlagendesigns mit einem optimierten Design verglichen. In Tabelle 8 sind die Bauteile und deren Materialien der beiden Anlagendesigns gegenübergestellt. Hierbei ist besonders hervorzuheben, dass es SolarSpring in der Weiterentwicklung der Anlage möglich ist, vor allem auf den Einsatz von Stahl bei der Konstruktion der MD-Module zu vermindern.

Tabelle 8: Optimiertes Anlagendesign basierend auf der ökologischen Analyse der Pilotanlage

Bauteile	Material Pilotanlage 2019/20	Material Anlage optimiert 2021
Rahmenteile Modul	PP/ HDPE	Polyester/ HDPE
Halterahmen Modul	Edelstahl	GFK
Anbauteile für Modul	PP	PP
Modulwagen	Edelstahl	<i>Bauteil entfällt</i>
Membran	PTFE	PTFE
Folie	EFTE	PP
Dichtungen	FKM	<i>Bauteil entfällt</i>

Auswertung

Die Bilanzierung der optimierten Anlage ergibt einen deutlich geringeren PEF für das MD Modul. In Abbildung 46 wird der Umweltfußabdruck der MD-Module der Pilotanlage und des optimierten Ausbaus in ihrer Zusammensetzung betrachtet. Der PEF 3.0 für das Modul kann durch die Materialienreduktion von 0,018 auf 0,0055 Personenequivalänte herabgesenkt werden. Es wird deutlich, dass das meiste ökologische Potential somit in der Reduktion des Stahleinsatzes liegt.

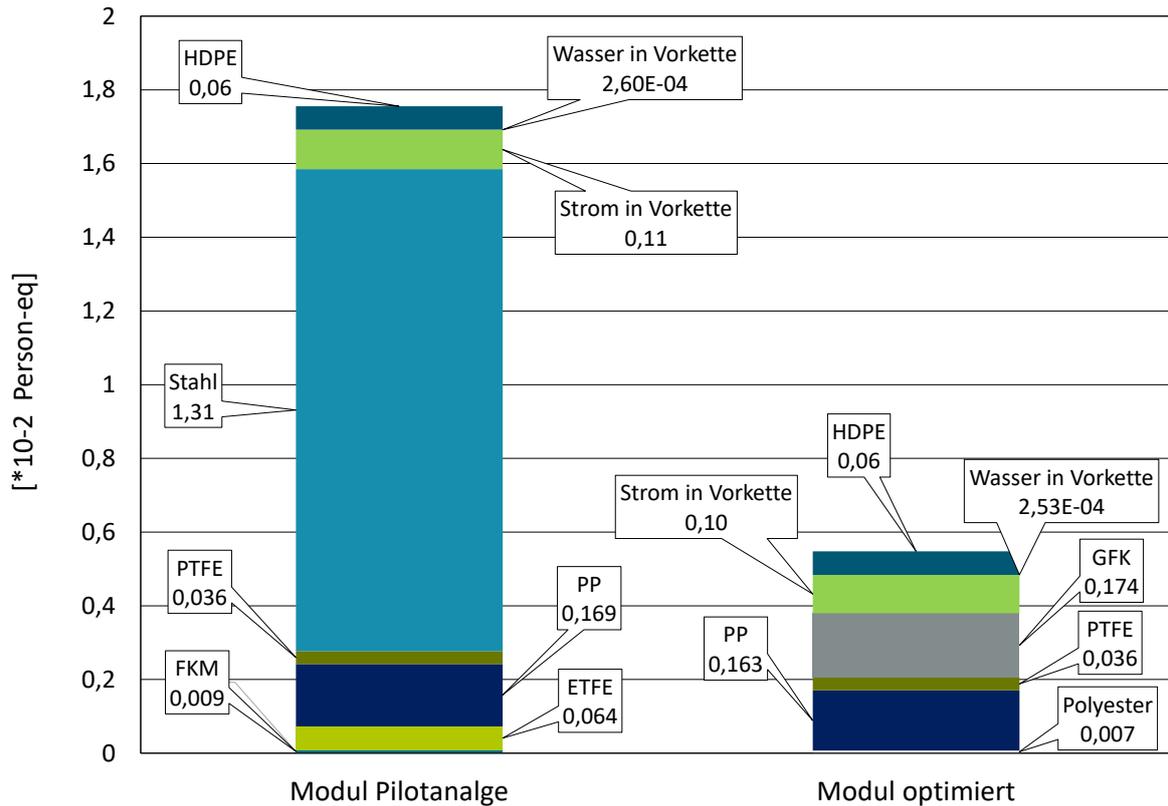


Abbildung 46: Umweltwirkungen der analysierten Pilotanlage und des daraus abgeleiteten optimierten Anlagendesigns

Für die Auswertung der einzelnen Umweltwirkungskategorien nach Tabelle 6 wird zusätzlich zur Anlagenherstellung der Betrieb und der damit verbundene Einsatz der Betriebsmittel sowie das gewonnene AMS bilanziert und ausgewertet. Die Darstellung in Abbildung 47 setzt den Umweltfußabdruck der Anlagenherstellung (nach Abbildung 44) als Basis von 100 % und stellt die Veränderung der verschiedenen Umweltwirkungen im Laufe des Betriebs in Abhängigkeit der eingesetzten Schwefelsäure dar. Ziel dieser Darstellung und Berechnung ist die

Untersuchung der ökologischen Amortisation der Pilotanlage, sowie der optimierten Anlage.

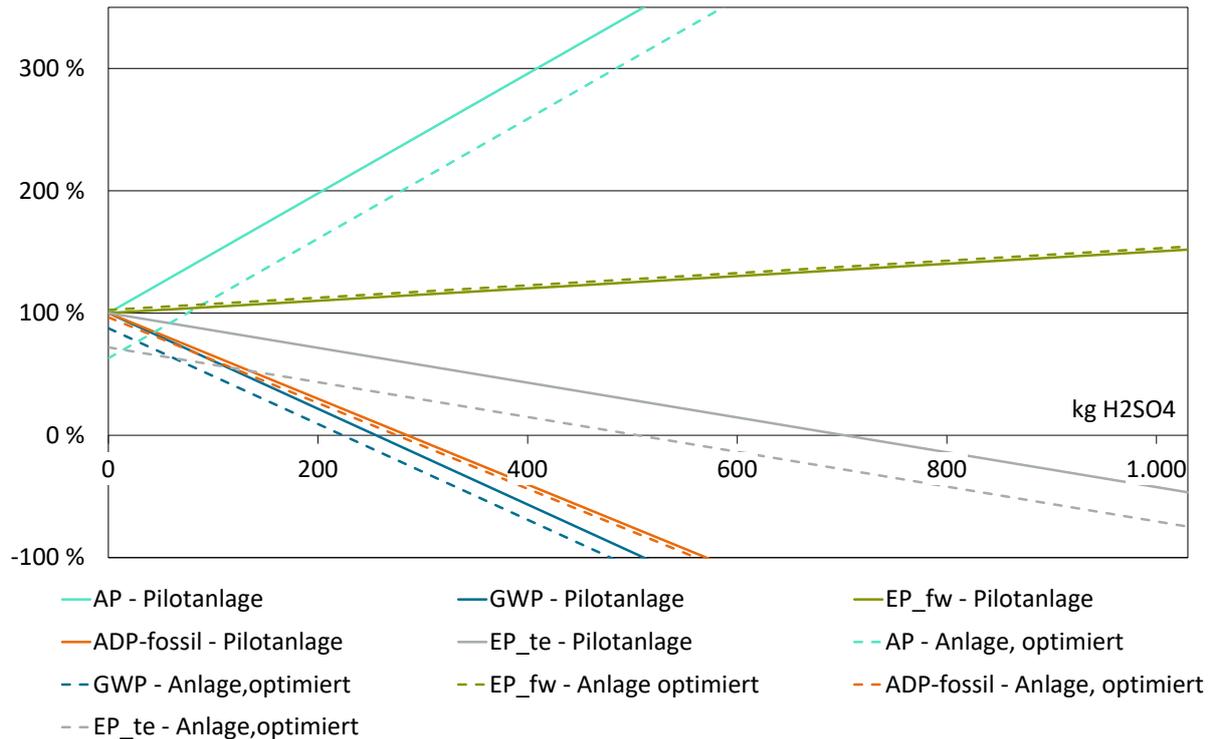


Abbildung 47: Ökologische Amortisation von Anlagenherstellung und Betriebsmittel der Umweltkategorien

Für die Wirkungsabschätzung wird die herkömmliche Produktion von (NH₄)₂SO₄ aus der organischen Synthese von Caprolactam substituiert durch die Gewinnung von Ammoniumsulfat aus der Membrandestillation angenommen. Die Wirkungskategorien ‚Ressourcennutzung, fossil‘, ‚Klimawandel, insgesamt‘ und ‚Eutrophierung, Land‘ amortisieren sich in beiden Fällen, während bei den Wirkungskategorien zu ‚Eutrophierung, Süßwasser‘ und ‚Versauerung‘ keine ökologische Amortisation zu erwarten ist. Der Ausstoß von klimaschädlichen Treibhausgasen, beschrieben durch ‚Klimawandel, insgesamt‘, amortisiert sich für die Pilotanlage nach dem Einsatz von 255 kg H₂SO₄ und kann durch das optimierte Anlagendesign auf 224 kg H₂SO₄ reduziert werden. Der Ressourceneinsatz fossiler Energieträger aus dem Bau der Pilotanlage wird ausgedrückt durch die Wirkungskategorie ‚Ressourcennutzung, fossil‘ und amortisiert sich nach dem Einsatz von 285 kg H₂SO₄. Bei der optimierten Bauweise ist dies bereits ab 275 kg H₂SO₄ der Fall. Für die Wirkungskategorie ‚Eutrophierung, Land‘ ergibt sich eine Amortisation der Pilotanlage ab einem Einsatz von 702 kg H₂SO₄ und durch die optimierte Bauweise bereits ab 505 kg H₂SO₄.

Einfluss der Technik auf Klimagase des Belebungsbeckens

Durch die Entstehung von Lachgas (N₂O) als Nebenprodukt beim biologischen Abbau von Ammonium, wird dieses Lachgas aus dem Boden und von Kläranlagen emittiert. Durch die Rückgewinnung von Stickstoff aus Abwasser mit Membrandestillationssystemen wird der Eutrophierung von Gewässern vorgebeugt. Mit dem Berechnungsmodell nach Daelmann et al. 2013, lässt sich für die Anlage aus dem TKN – Wert (Total Kjeldahl Nitrogen) eine Reduktion der Lachgasemissionen ermitteln. Mit dieser Kennzahl kann das Global Warming Potential (GWP) bestimmt werden.

$$N_2O - N = 2,8 \% \cdot TKN \quad (1)$$

$$GWP = N_2O \cdot 265 \text{ kg} \frac{CO_2}{N_2O} \quad (2)$$

$$m(NH_4) = \frac{TKN}{M(N)} \cdot M(NH_4) \quad (3)$$

Beispielhaft wurde für eine hypothetische Integration der im Projekt entwickelten Pilotanlage zur Ammoniumrückgewinnung in der Kläranlage Breisgauer Bucht vom Projektpartner AZV Breisgau der Effekt auf die Ausgasung klimaschädlicher Gase berechnet. Die Kläranlage Breisgauer Bucht hat einen durchschnittlichen TKN-Wert von 1.695 kg/d. Nach dem Modell von Daelmann et al. (Formel 1) entspricht dies Lachgasemissionen von 47 kg/d. Bereits eine Lachgasreduktion von 3,4 kg/d könnte eine Verminderung des GWPs um 5 % erzielen. Hierfür müssten 100 kg/d Ammonium rückgewonnen werden, was einer Reduktion von 78 kg/d N ins Belebungsbecken entspricht (Formel 3). Mit einer Rückgewinnung von 500 kg/d Ammonium kann dementsprechend sogar zu einer Reduktion von 23 % des GWP erreicht werden.

6.4. Ökonomische Bewertung für die Pilotanlage sowie für einen potenziellen Serieneinsatz der Technologie

Im Rahmen des Projekts wurde eine ökonomische Grobbewertung vorgenommen. Die darin betrachteten Gesamtkosten für die Anlage setzen sich aus zwei Anteilen zusammen: Den Investitionskosten, sowie den Betriebskosten am jeweiligen Standort. Beidem entgegen steht der Ertrag durch den Verkauf von Ammoniumsulfat als Produkt. Nachfolgend wird hierauf näher eingegangen und die erwartete Auswirkung eines potentiellen Serieneinsatzes beschrieben.

Investitionsausgaben

Die Investitionskosten umfassen einmalig anfallende Kosten für Beschaffung, Installation und Inbetriebnahme. Für die im Projekt entwickelte Anlage wurden vom Hersteller SolarSpring Bauteilkosten von 126.450,00 € angegeben. Die ökonomischen Hotspots für die Investitionsausgaben für die Pilotanlage liegen dabei bei den Rahmenteilen des Moduls (52 %) und der Versorgungseinheit (35 %), welche aus Hydraulik, Elektrik, Sensor und Aktor, Gestell, sowie eine Stromaufnahme für 1 kW besteht.

Für eine Skalierung des Anlagenkonzeptes auf einen potentiellen Serieneinsatz wurde das Konzept entsprechend der identifizierten ökonomischen und ökologischen Hotspots überarbeitet. Hierbei werden Bauteile optimiert bzw. entfallen ersatzlos, die im ersten Planungskonzept zusammen 79.000 € umfassen (62 % der ursprünglich veranschlagten Anlagenkosten): Modulwagen und FKM Dichtungen entfallen vollständig und der Ersatz der in Einzelanfertigung hergestellten PP Rahmenteile durch Polyesterbauteile, sowie der Einsatz von Glasfaser-verstärktem Kunststoff (GFK) anstelle von Edelstahl für die Halterahmen tragen zusammen zu einer Kostenreduktion um 43 % bei. Dies entspricht einer absoluten Kostenreduktion von 55.000 € pro eingesetzter Anlage. Durch die Optimierung der Anlage mit dem Ziel eines potentiellen Serieneinsatzes der Technologie wird eine höhere Attraktivität für Betreiber von Kläranlagen erwartet. Eine detaillierte Übersicht der Bauteile und Kosten für die Pilotanlage sowie der vorgesehenen Optimierungen für den Serieneinsatz finden sich in Tabelle 9.

Tabelle 9: Übersicht über Investitionsausgaben für Pilotanlage (Auslegungsleistung: 30 m³/d, Tageslast NH₄⁺: 39.000.000 mg/d)

Bauteil	Material	Pilotanlage		Optimierung des Bauteils	Skalierte Anlage		Optimierung
		Kosten	Anteil		Kosten	Anteil	
Rahmenteile Modul	PP	66.000 €	52 %	<i>Polyester statt PP</i>	22.000 €	31 %	- 67 % Kosten
Halterahmen Modul	Edelstahl	4.000 €	3 %	<i>GFK statt Edelstahl</i>	2.000 €	3 %	- 50 % Kosten
PP-Anbauteile Modul	PP	1.000 €	1 %	-	1.000 €	1 %	<i>Keine</i>
Modulwagen	Edelstahl	4.000 €	3 %	<i>Bauteil entfällt</i>	0 €	0 %	- 100 % Kosten
Membran	PTFE	2.380 €	2 %	-	2.380 €	3 %	<i>Keine</i>
Folie	ETFE	70 €	< 1 %	-	70 €	< 1 %	<i>Keine</i>
Dichtungen	FKM	5.000 €	4 %	<i>Bauteil entfällt</i>	0 €	0 %	- 100 % Kosten
Versorgungseinheit	diverse	44.000 €	35 %	-	44.000 €	62 %	<i>Keine</i>
Gesamtsumme		126.450 €	100 %		71.450 €	100 %	- 42 % Kosten

Die ökonomischen Hotspots für die Investitionsausgaben für die Pilotanlage liegen somit für die optimierte Variante bei den Rahmenteilen des Moduls und der Versorgungseinheit. Neben

den Investitionskosten für die Anlage sind in einer detaillierten Kostenbetrachtung Vorbereitungs- und Installationskosten am jeweiligen Standort zu berücksichtigen. Diese fallen, je nach ortsspezifischen Voraussetzungen, unterschiedlich aus.

Betriebskosten

Die Betriebskosten der Anlage beinhalten alle laufend im Geschäftsjahr anfallenden und wiederkehrenden Kosten zum Betrieb der Anlage. Bei dieser Rechnung wird vorausgesetzt, dass im Laufe der Abschreibungszeit keine Änderungen an den in Tabelle 10 zusammengefassten Grunddaten auftreten. Die dargestellten Daten umfassen Fixkosten (regelmäßig, betriebsunabhängig; z.B. Abschreibungen) und variable Kosten (betriebsabhängig; z.B. Verbrauchsmaterialien) und beziehen sich auf die für einen Serieneinsatz optimierte Anlage.

Tabelle 10: Übersicht über erwartete Betriebskostenanteile für die Anlage

Kennzahl	Kommentar	Einheit	Wert
Investitionskosten	Serieneinsatz	[€]	71.450
Abschreibungszeitraum		[a]	20
Abschreibung	Gesamtanlagenvermögen / Abschreibungszeitraum	[€/a]	3.573
Stillstandszeit		[%/a]	30
Betriebstage	$(100\%/a - \text{Stillstandszeit}) * 356 \text{ d/a}$	[d]	256
Personalkosten *	Annahme: Kein zusätzlicher Personalaufwand, Angabe durch Projektpartner	[€/a]	0
Materialkosten *	$(301 \text{ kg/d H}_2\text{SO}_4 @ 55\text{ct/kg} + 137 \text{ kg/d NaOH} @ 65\text{ct/kg}) * \text{Betriebstage}$ Quellen: H ₂ SO ₄ (Jokora, o.D.) ¹ , NaOH (Jokora, o.D.) ²	[€/a]	65.254
Energiekosten *	Annahme: Abwärmenutzung, z.B. aus Schlamm Trocknung	[€/a]	0
Wartungskosten *	Austausch Membran alle 5 Jahre	[€/Stck]	2.380

* zusätzlich zum Regelbetrieb der Kläranlage anfallend

Wird von einer jährlich leicht erhöhten Abwassermenge bzw. von erhöhter Fracht an Ammonium ausgegangen, steigert sich die abgetrennte Menge von AMS über die Zeit. Hierfür werden in der Bilanz jährliche Steigerungen von 5 % angenommen. Dadurch verändern sich die Materialkosten aufgrund der zusätzlich benötigten Menge an H₂SO₄ und NaOH jährlich. Zusätzlich treten diskontinuierlich Wartungskosten für einen gegebenenfalls nötigen Ersatz der Membran auf. Die jährlichen Betriebskosten als Summe von Abschreibungs-, Personal-, Material-, Energie- und Wartungskosten belaufen sich daher im ersten Jahr auf 68.517 €/a und steigen auf bis zu 173.139 €/a in Jahr 20. Haupttreiber hierbei stellen die hohen Materialkosten für die Verbrauchsmittel H₂SO₄ und NaOH dar.

Umsatz durch den Verkauf von Ammoniumsulfat

Einnahmen aus dem Betrieb der MD Anlage stellen für den Kläranlagenbetreiber einen Zusatzertrag dar und können Betriebskosten decken und Investitionsausgaben amortisieren, sowie ggf. sogar zu Überschuss führen, der reinvestiert oder für die Betriebskosten der gesamten Kläranlage genutzt werden kann. Es wird erwartet, dass durch den Einsatz von MD Technologie kein signifikanter Einfluss auf aktuelle Finanzierungskonzepte von Kläranlagen entsteht. Die zu erzielenden Marktpreise für AMS sind stark abhängig von regionalem Angebot und der Nachfrage an Düngemitteln wie von Raaflaub et al. beschrieben (Raaflaub & Genomi, 2005). Demnach steht AMS besonders in Konkurrenz zu Düngemitteln tierischer Herkunft. Ein entscheidender lokaler Faktor sei daher das Verhältnis zwischen Betrieben mit intensivem Pflanzenanbau (Abnehmer für Düngemittel) und solchen mit intensiver tierischer Veredelung (Konkurrenzanbieter für Düngemittel). Ebenso zeigen die Autoren starke Unterschiede zwischen den Ländern, in denen das Produkt in Verkehr gebracht werden soll auf (hier: Deutschland, Italien, Schweiz).

Die Spanne für den erwarteten Verkaufspreis von AMS kann am Substitutionswert für andere Düngemittel festgemacht werden. Dieser liegt je nach erzeugtem Produkt, dessen Qualität und

¹ H₂SO₄ (50 %): 0,55 €/kg in 1100 kg IBC Container, Stückpreis bei Einzelkauf

² NaOH (33 %): 0,65 €/kg in 1200 kg IBC Container, Stückpreis bei Einzelkauf

der Gebindegröße beim Verkauf zwischen 18,5 ct/kg (Agrarheute, 2019)³ und 79 ct/kg (BayWa, o.D.)⁴. Die von Raaflaub et al. zusammengestellte Übersicht für Deutschland (Raaflaub & Genomi, 2005)⁵ liegt dabei im unteren Erwartungsbereich und zeigt, dass 79 ct/kg einen eher optimistischen Zielwert darstellt. Noch höhere Preise, die im Einzelverkauf an Privatkunden erzielbar scheinen (Raiffeisen-Düngershop, o.D.)⁶, werden aufgrund des erwartbaren Mehraufwands für den Vertrieb in Kleinstgebinden im Folgenden nicht näher betrachtet.

Der Gesamtumsatz wird näherungsweise über Pilotversuche an der Anlage abgeschätzt. Somit scheint ein jährlicher Umsatz im Rahmen von 27.000 €/a bis 115.300 €/a bei der im Projekt entwickelten Anlagenauslegung prinzipiell erreichbar (vgl. Tabelle 11). Dies ist jedoch nur eine erste Näherung, die in der Realität stark vom tatsächlich erzeugten Produkt abhängt. Die erste Betrachtung berücksichtigt zudem Kosten für eventuelle weitere Aufbereitung, Verpackung und Vertrieb des Produktes nicht.

Tabelle 11: Jährlicher Cashflow durch abgetrenntes AMS, optimierte MD Anlage (Auslegung: 30 m³/d mit 39.000.000 mg NH₄⁺/ d)

Kennzahl	Berechnung, falls abgeleitet	Einheit	Wert	
			min	min
Jährliche Produktion AMS	Betriebstage * Tagesproduktion AMS (gem. Anlagenauslegung)	[kg AMS/a]	145.920	
Verkaufspreis AMS		[€/kg]	0,185	0,79
Jährlicher Umsatz	Jahr 1	[€/a]	26.995	115.277
Jährliche Produktionssteigerung		[%]	5,00	

6.5. Bilanz

Die Bilanz über Investitions- und Betriebskosten sowie Erträgen liefert eine Aussage zur ökonomischen Nachhaltigkeit des Einsatzes von MD Technologie. Mit der angenommenen Steigerung der abgetrennten Menge an AMS geht neben steigenden Erträgen eine Fixkostendegression für alle Betriebskosten außer Materialkosten einher, da diese von der stöchiometrischen Umsetzung in chemischen Reaktionen abhängt und sich linear mit der Menge des AMS skaliert. Für die Abschreibungsdauer von 20 Jahren werden folgende Annahmen getroffen: Liquidationserlös der Anlage am Nutzungsende beträgt 0 €; In Jahr 0 erfolgt die Beschaffung, in Jahr 6, 11 und 16 ein Ersatz der Membran.

Aus den in [Abbildung 48](#) aufgezeigten Modellierungen ist ersichtlich, dass bei einem Verkaufspreis von 18,5 ct/kg AMS (linke Darstellung) ein wirtschaftlicher Betrieb der MD Anlage ausgeschlossen scheint (Diskontierter kumulierter Cashflow nie > 0). Die Gesamtkosten über 20 Jahre betragen 829.708 €. Beim maximal erwarteten Verkaufspreis von 79 ct/kg AMS (rechte Darstellung), ist die Anlage dagegen bereits nach drei Jahren amortisiert. Nach 20 Jahren kann sogar ein Kapitalwert von 770.625 € verbucht werden. Durch die Annahme, dass kein zusätzliches Personal für den Betrieb notwendig ist, weist die MD Anlage für den hohen Verkaufspreis bereits im ersten Betriebsjahr eine positive Gesamtbilanz aus und kann somit wirtschaftlich profitabel betrieben werden. Alle Überlegungen basieren auf einer eher optimistisch scheinenden Stillstandszeit von 30 % pro Jahr, die dringend im Betrieb zu verifizieren ist.

Generell wird etwa ab einem Verkaufspreis von 47 ct/kg AMS eine Kostendeckung im Jahresbetrieb erwartet. Diese hängt von mehreren Faktoren wie eventuellen Steigerungen der Abtrennleistung, tatsächlich auftretenden Wartungskosten, sowie Verbrauchsmengen und Beschaffungskosten von NaOH und H₂SO₄ ab. Zudem sind zugrunde gelegte Investitionen für Anlage inkl. Installation, sowie Personalkosten für jeden Einzelfall zu prüfen. Insgesamt

³ 18,5 bis 29 ct/kg (Bezugsjahr 2021): Einkaufspreise der Erzeuger für lose Ware; arithm. Bundesmittel der Einzelmeldungen (keine Terminware);

min. 3 t bzw. volle Fahrzeugzelle; Preisfeststellung der Landwirtschaftskammern jeweils zur Monatsmitte, ohne MwSt

⁴ Ammoniumsulfat 21/24; Granulat, 25kg Sack, Einzelverkauf

⁵ 17,6 bis 20,9 CHF/kg (2005): Ammoniumsulfat 21/24; pro 100 kg Dünger, lose, abgeholt landw. Detailhandel, exkl. MwSt

⁶ 2,93 €/kg (2021); Ammoniumsulfat 21/24; pro 1kg Dünger, Nettopreis exkl. MwSt

scheint die ökonomische Amortisierung der Anlage erreichbar. Bestenfalls erfolgt der Verkaufspreis dabei als ökonomische Vorzugsvariante zu etablierten Produkten, um Käufern einen Anreiz zum Umstieg zu bieten (Klein, 2015).

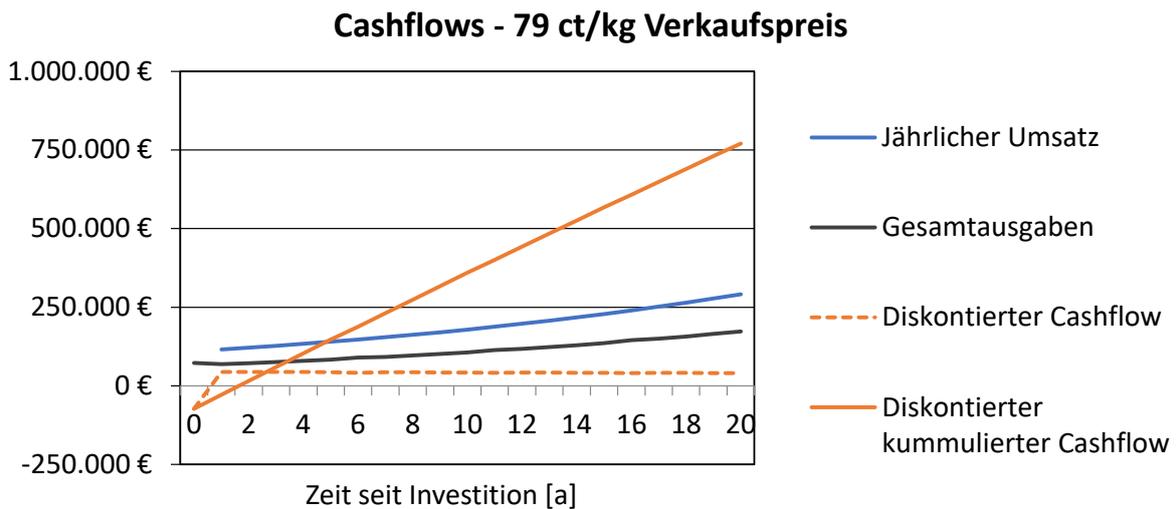
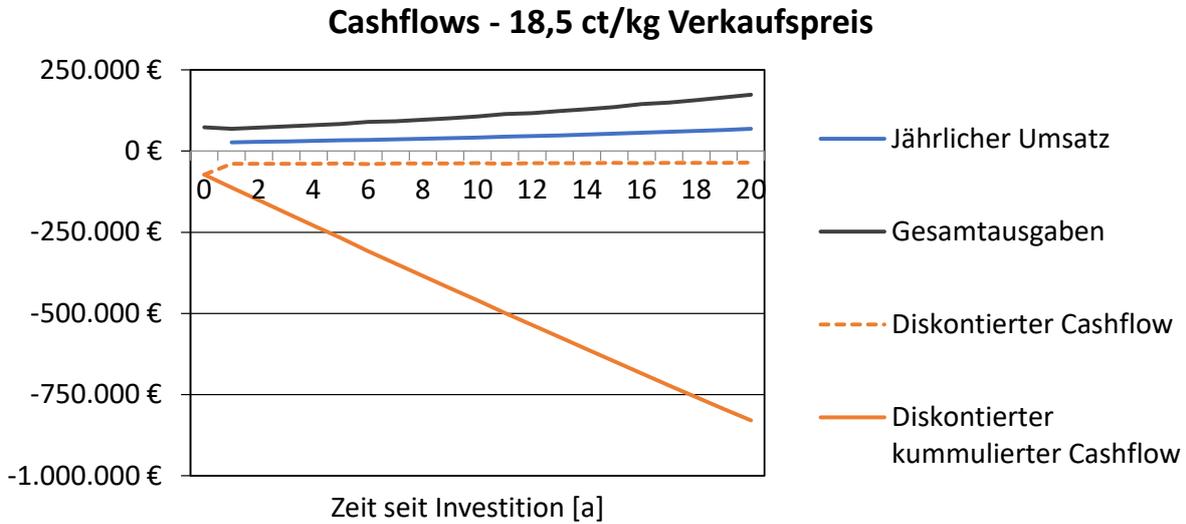


Abbildung 48: Cashflows minimaler (oben) und maximaler erwarteter Verkaufspreis für Ammoniumsulfat (unten), optimierte MD Anlage

6.6. Ökonomischer Vergleich mit Alternativverfahren zur Ammoniumentfernung

Im Rahmen eines ökonomischen Vergleichs soll abschließend die entwickelte MD Technologie gegen Alternativverfahren für die Entfernung von Ammonium aus dem anfallenden Abwasser geprüft werden. Die hierfür identifizierten Verfahren sind in Tabelle 12 dargestellt. Verschiedene Verfahren zur Behandlung von Schlammwasser auf Kläranlagen sollten immer in Zusammenhang mit dem Gesamtkonzept der jeweiligen Kläranlage beurteilt werden (Baumgartner, Svardal, Parravicini, & Kramp, 2018). Daher bieten die folgenden Untersuchungen lediglich eine Diskussionsgrundlage und müssen auf die jeweilige Situation vor Ort angepasst werden.

Tabelle 12: Betrachtete Alternativverfahren für die Abtrennung von Ammonium-Stickstoff aus Abwasser

Biologische Nitrifikation-Denitrifikation (Nitri/Denitri)	Anaerobe Ammoniumoxidation (Anammox)	Luftstrippung
---	--------------------------------------	---------------

(Sudarno, 2011) (Klein, 2015)	(Strous, et al., 2006) (Daims, 2018)	(Baumgartner, Svardal, Parravicini, & Kramp, 2018) (Klein, 2015) (Huang & Shang, 2006)
Biologische Nitrifikation-Denitrifikation ist das derzeit gängigste Verfahren zur Stickstoffelimination in einem zweistufigen Prozess. Zunächst wird mit Hilfe der Nitrifikanten <i>Nitrosomonas</i> und <i>Nitrobacter</i> Ammonium (NH_4^+) über Nitrit (NO_2^-) zu Nitrat (NO_3^-) oxidiert, bevor die mikrobiologische Reduktion zu Luftstickstoff (N_2) unter aeroben Bedingungen erfolgt. Besonders der Sauerstoffbedarf für die Nitrifikation erfordert hierbei einen energie- und somit kostenintensiven Eintrag von Luft für eine stabile aerobe Prozessführung. Der Prozess bietet keine Möglichkeit der stofflichen Nutzung der Stickstofffracht als Düngemittel.	Anaerobe Ammonium-Oxidation ist ein biologischer Oxidationsvorgang, der im Abwasser enthaltenes Ammonium (NH_4^+) mit Nitrit (NO_2^-) anaerob zu molekularem Stickstoff (N_2) synproportioniert. Der dafür eingesetzte Mikroorganismus <i>Brocadia anammoxidans</i> reduziert den benötigten Energieaufwand durch das Entfallen einer Belüftung und setzt zusätzlich in seinem Stoffwechsel Kohlenstoffdioxid um. Anammox Verfahren werden derzeit untersucht, sind allerdings kaum im Serieneinsatz. Darüber hinaus bieten sie nicht die Möglichkeit einer stofflichen Nutzung der Stickstofffracht als Düngemittel.	Luftstrippung bezeichnet einen Prozess in dem eine Flüssigkeit und Luft im Gegenstrom in direkten Kontakt gebracht werden, wodurch in der Flüssigphase gelöste Stoffe durch einen Phasenübergang in die Gasphase abgetrennt werden. Die Abtrennung von Ammonium durch Luftstrippung ist ein etablierter Ansatz, der jedoch die Einstellung eines sehr hohen pH Levels (pH 10 bis 12) benötigt. Im Anschluss wird die NH_3 -beladene Gasphase in der Regel chemisch mit verdünnter Schwefelsäure oder HNO_3 gewaschen. Dabei entsteht AMS-Lösung, die nach Aufkonzentration als Flüssigdünger verwendet werden kann.

Vergleich der Investitionskosten

Die Investitionskosten für eine Anlage stellen ein erhebliches Kriterium für die Entscheidung für oder gegen technologisch gleichberechtigte Alternativen zur Ammoniumentfernung dar. Hierbei ist darauf zu achten, dass zahlreiche Faktoren die Investitionskosten beeinflussen können. Dazu zählen beispielsweise lokale bauliche und geographische Gegebenheiten der bereits existierenden Kläranlage, ihre Auslegungsgröße, sowie die auftretenden Stickstofffrachten in den zu behandelnden Strömen. Im Folgenden soll dennoch eine erste Einordnung vorgenommen werden, die zwingend vor jedem Einsatz auf die spezifische Situation der Kläranlage überprüft und gegebenenfalls angepasst werden müssen. Dies kann in der Regel nur durch ein Planungsbüro erfolgen (Klein, 2015).

Bei der ersten Einschätzung der Investitionskosten in Tabelle 13 zeigt sich deutlich, dass die MD Technologie trotz kleinerer Auslegung eine attraktive Alternative zu anderen Behandlungsverfahren darstellen kann. Insbesondere, da sich die Investitionskosten typischerweise nicht linear mit den EW skalieren (Arnold, et al., 2005). Aufgrund der unterschiedlichen Datenlage zu den betrachteten Verfahren (angeschlossene EW, Fracht, etc.) sollte die Aussage allerdings nicht pauschal übernommen werden und eine Prüfung im Einzelfall wird dringend angeraten. Außerdem muss beachtet werden, dass die Kosten für Installation und Inbetriebnahme für MD Anlagen bisher nicht bekannt ist. Aufgrund der kompakten modularen Bauweise ist jedoch zu erwarten, dass die Investitionskosten insgesamt weiterhin besser abschneiden als für die untersuchten Alternativverfahren.

Tabelle 13: Ökonomischer Vergleich von Alternativverfahren zur Entfernung von Ammonium: Investitionskostenabschätzung

Verfahren	Kosten [€]	Referenz	Methodik	Quelle
Nitri/Denitri	1,4 - 2,6 Mio	300.000 EW, ohne Angabe der Fracht, ohne Angabe des Durchflusses	Auswertung großtechn. Anlagen & theor. Abschätzungen durch Grömping und Seyfried 2003	(Arnold, et al., 2005)
Anammox	ca. 800.000	Kläranlage Sindelfingen 250.000 EW, 841 mg $\text{NH}_4^+\text{-N}$ / l	Eigene Berechnung anhand von Sekundärquellen und Richtlinien	(Metzger, Pinnekamp, & Neumüller, 2003)
Luftstrippung	2 - 2,5 Mio	Klärwerk Steinhof / Braunschweig 350.000 EW, 1080 mg $\text{NH}_4^+\text{-N}$ / l, 154 m ³ /d	Vergleich verschiedener Berechnungen anderer Autoren	(Klein, 2015)

MD	< 100.000	1100 mg NH ₄ ⁺ -N / l im Zentratwasser, 30 m ³ /d	Reine Anlagenkosten gemäß Projektdaten, ohne Vorbereitung, Installation und Inbetriebnahme	Kapitel 6.4
----	-----------	--	--	-------------

Vergleich der Betriebskosten

Besonders die Jahreskosten der in Frage kommenden Varianten sollten maßgeblich die Entscheidung für oder gegen bestimmte Technologien begründen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Kosten nur ein Argument darstellen und vielmehr die effektive Abscheidung von Stickstoff aus dem Abwasser im Fokus steht. Dennoch werden für den Vergleich der gesamten Betriebskosten im Folgenden die Elemente Energiekosten, Betriebsmittelkosten, sowie Kosten für Reststoffe, inklusive potentieller Erträge aus dem Verkauf zunächst getrennt und später in der Bilanz berücksichtigt. Diese basieren auf dem Arbeitsbericht der DWA-Arbeitsgruppe AK-1.3 „Rückbelastung aus der Schlammbehandlung“ im DWA-Fachausschuss AK-1 „Allgemeine Fragen“ (Arnold, et al., 2005). In hellblau sind dabei für alle Verfahren außer der MD Minimalwerte dargestellt, in hellgrau Maximalwerte. Darüber hinaus werden aktuelle Marktpreise für die Verbrauchsmittel wie in Tabelle 14 dargestellt herangezogen. Die Werte für den MD Einsatz sind in Dunkelgrau dargestellt und beruhen auf Projektdaten.

Tabelle 14: Übersicht über die angesetzten Preise für Verbrauchsmaterial und Energie mit Quellen

Posten	Preis	Einheit	Spezifikation	Quelle
Strom	0,23	€/kWh	23,03 ct/kWh (Gewerbekunde), Stand: 01.04.2020	(Statista1, 2021)
Wärme	0,05	€/kWh	4,52 ct/kWh (Gewerbekunde)	(Statista2, 2021)
Methanol	0,40	€/kg	~ 400 €/t, durchschn. europ. Markt, Stand: 05.2021	(Statista3, 2021)
Natronlauge 32%	0,65	€/kg	0,65 €/kg in 1200 kg IBC Container	siehe S.50
Schwefelsäure 50%	0,55	€/kg	0,55 €/kg in 1100 kg IBC Container	siehe S.50
Überschussschlamm	0,37	€/kg	120 – 375 € / Tonne TS	(Umweltbundesamt, 2012)
AMS	0,185	€/kg	Minimal erwarteter Verkaufspreis	Siehe S. 51

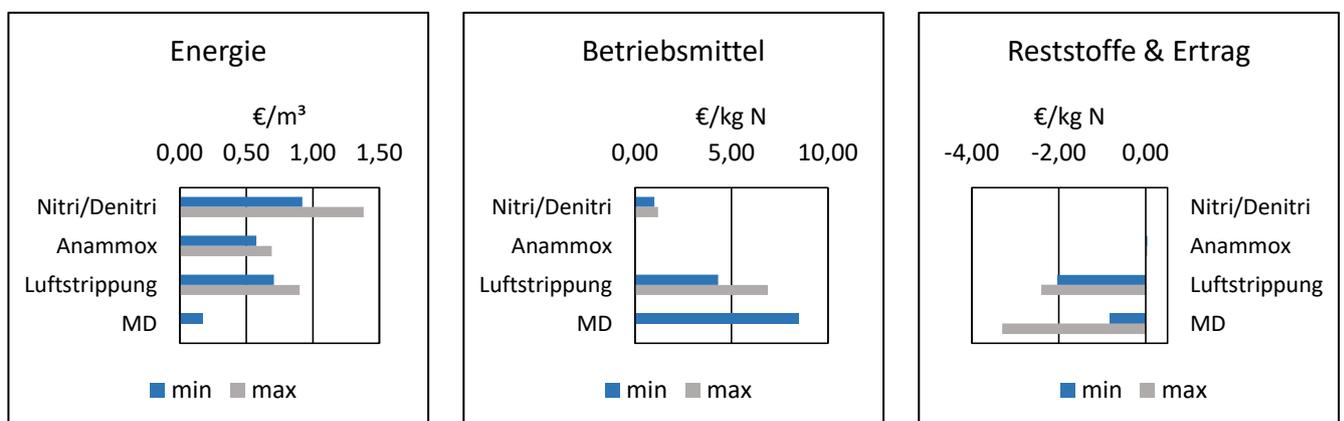


Abbildung 49: Ökonomischer Vergleich von Alternativverfahren zur Entfernung von Ammonium: Energie- & Betriebsmittelkosten, sowie Kosten für die Entsorgung von Reststoffen und potentieller Erträge; jeweils bezogen auf 1 m³ behandlungsbedürftiges Abwasser bzw. 1 kg N Fracht im Abwasser; basierend auf (Arnold, et al., 2005)

Aus dem Vergleich der Betriebskosten in **Abbildung 49** lässt sich ablesen, dass die MD Anlage die deutliche Vorzugsvariante bezüglich Energiekosten darstellt. Zudem werden gute Erträge durch den Verkauf von Ammoniumsulfat erzielt. Hierdurch können in Teilen die sehr hohen Betriebsmittelkosten (bedingt durch den Einsatz von NaOH und H₂SO₄) ausgeglichen werden. Die beiden stark abweichenden Werte beziehen sich auf die in Kapitel 6 dargestellten erwarteten Verkaufspreise, welche großer Unsicherheit unterliegen. Aufgrund des unklaren Verkaufspreises für AMS stellen die Betriebsmittelkosten nach aktueller Auslegung das kritischste Risiko für einen potentiellen Serieneinsatz der Technologie dar.

Insgesamt zeigt sich, dass kein Verfahren in allen Bereichen die Vorzugsvariante darstellt. Eine Bilanz pro Kubikmeter behandeltem Abwasser findet sich daher in **Abbildung 50**. Hierbei ist besonders die Verrechnung der abweichenden Bezugseinheiten (pro m³ oder pro kg N) zu beachten, die bei einer anderen NH₄⁺ Fracht zu abweichenden Ergebnissen führt.

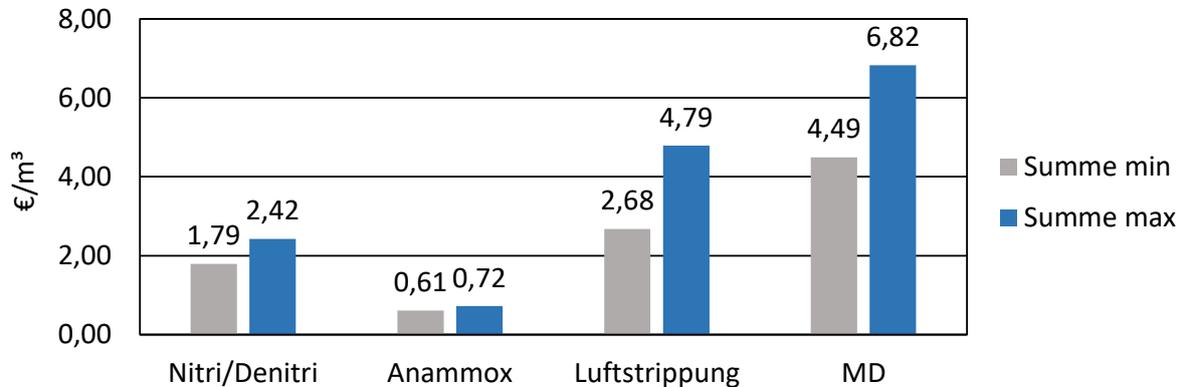


Abbildung 50: Ökonomischer Vergleich von Alternativverfahren zur Entfernung von Ammonium: Gesamtkosten pro behandeltem m³ Abwasser unter beschriebenen Randbedingungen, bei 1300 mg NH₄⁺ pro Liter im Zulauf

Die dargestellten Berechnungen zu Betriebskosten werden in weiten Teilen von der Literatur bestätigt, (Metzger, Pinnekamp, & Neumüller, 2003) geben für Anammox Kosten von 0,63 €/kg N_{eliminiert} (eliminiertem Stickstoff) an und verweisen auf van Dogen et al., die 0,70 bis 1,10 €/kg N_{eliminiert} ansetzen. Für die Nitrifikation mit Methanol und anschließende Denitrifikation seien 0,90 bis 1,40 €/kg N_{eliminiert}, bzw. für klassische Nitri/Denitri 2,30 bis 4,50 €/kg N_{eliminiert} anzusetzen. Allerdings geben die Autoren die bedingte Vergleichbarkeit aufgrund unterschiedlicher Randbedingungen bei der Auslegung zu bedenken.

Bilanz

Die Alternativtechnologien wurden im Projekt bezüglich Investitions- und Betriebskosten untersucht. Die Ergebnisse davon sind in Tabelle 15 zusammengefasst und ermöglichen eine erste Einordnung. Zusammenfassend überzeugt die untersuchte MD Technologie durch sehr geringe Investitionskosten, kann durch ihre aktuell hohen Betriebsmittelkosten aber als nur bedingt konkurrenzfähig angesehen werden. Allerdings erfordert die Anlage nach Aussage der beteiligten Projektpartner keinen Personalmehraufwand. Für andere Verfahren ist dieser jedoch notwendig und beträgt z.B. für Nitrifikation/Denitrifikation +0,5 MAa und für Luftstrippung +1 bis +1,5 MAa (Arnold, et al., 2005). Sollte sich die Erwartung bezüglich der MD Anlage bestätigen, ergibt sich daraus eine ökonomisch interessante Perspektive.

Tabelle 15: Einordnung der vorgestellten Investitions- und Betriebskosten für verschiedene Anlagenkonzepte zur Abtrennung von Ammonium aus Abwasser unter den betrachteten Randbedingungen

Posten	Details	Nitri/Denitri	Anammox	Luftstrippung	MD
Investitionskosten	Einmalig, Abschreibung über Betrieb: ca. 100.000 bis 2,5 Mio €	moderat bis sehr hoch	gering	hoch bis sehr hoch	sehr gering
Betriebskosten, abzgl. Ertrag (ohne Personal)	Laufend pro Jahr: 0,61 bis 6,82 €/m ³ bei 1300 mg NH ₄ ⁺ pro Liter Zulauf	gering	sehr gering	gering bis hoch	moderat bis sehr hoch
Personalmehrkosten	Laufend pro Jahr: 0 bis +1,5 MAa	moderat	<i>unbekannt</i>	hoch	keine

Die Einordnung der Gesamtkosten muss jedoch dringend hinsichtlich ihrer Übertragbarkeit auf Einzelfälle geprüft werden. Besonders die Zusammenstellung der Informationen aus verschiedenen Quellen und der damit nicht eindeutige Bezug auf Bemessungsszenarien, erfordert eine vertiefte Auseinandersetzung und Zusammenarbeit mit Anbietern der

Alternativverfahren. Der anschließende finale Vergleich sollte dann ausschließlich anhand von Jahreskosten basierend auf Invest & Betrieb anhand der LAWA Leitlinien erfolgen (Arnold, et al., 2005).

Fazit

In einer ganzheitlichen ökologischen und ökonomischen Bilanzierung des entwickelten Anlagenkonzepts konnten wichtige Hotspots identifiziert und Optimierungspotentiale abgeleitet werden. Durch den Einsatz der MD Ammonium Technologie lässt sich durch das Destillationsverfahren Ammonium aus dem Abwasser rückgewinnen und zu Ammoniumsulfat (AMS) umwandeln. Dies kann, solange die gesetzlichen Grenzwerte eingehalten werden, als Düngemittel weitergenutzt werden und andere Herstellungsrouten von AMS ersetzen, die potentiell deutlich höhere Umweltwirkungen mit sich bringen. Zudem ergibt sich die Möglichkeit, hierdurch den Stickstoffkreislauf zwischen Abwasser, Düngung und Lebensmittelproduktion zu schließen.

Eine Ökobilanzrechnung der Anlage zeigt, dass eine Amortisation von Bau und Betrieb der Anlage hinsichtlich der klimawandelrelevanten Gase bereits nach dem Einsatz von 255 kg Schwefelsäure (H_2SO_4) möglich ist. Dies entspricht einer Produktion von 482 kg AMS. Betrachtet man den ökologischen Fußabdruck der Anlagenherstellung im Detail, lassen sich verschiedene Optimierungspotentiale erkennen. Knapp 80 % des ökologischen Gesamtfußabdrucks (PEF, nach EF 3.0) des MD-Moduls ist durch den Einsatz von Stahl verursacht. Eine Optimierung in der Anlagenauslegung führte zu einer Reduzierung auf etwa 30 % der Umweltwirkungen. Das ausschlaggebende Optimierungspotential im Betrieb ist ein verringerter Einsatz an Natronlauge. Dies wird vom Projektpartner und Anlagenhersteller in weiteren Versuchsreihen erforscht um den Einsatz zu minimieren.

Die Rückgewinnung des Stickstoffs vor dem Eintrag ins Belebungsbecken hat zudem direkten Einfluss auf die dort entstehenden Stickstoffemissionen, welche den ausschlaggebenden Beitrag der Treibhausgasemissionen einer Kläranlage hat. Die Berechnung im Rahmen der ökologischen Analyse zeigen einen möglichen deutlichen Effekt der MD Technologie auf diese Gase. Eine tägliche Rückgewinnung von 100 kg Ammonium würde in der Kläranlage Breisgauer Bucht eine Reduktion von ca. 5 % der aktuellen Lachgasemissionen pro Tag zur Folge haben. Bei der Betriebsdauer von 256 Tagen im Jahr summiert sich das auf eine jährliche Einsparung von 166 Tonnen CO_2 -Äquivalenten klimaschädlicher Gasemissionen. Das entspricht etwa dem verträgliche Jahresbudget von ca. 110 Menschen (Atmosfair, o.D.). Darüberhinausgehend beinhaltet eine solche Reduktion im Falle einer Bepreisung von Treibhausgasemissionen (Stichwort „ CO_2 -Steuer“) auch einen erheblichen wirtschaftlichen Aspekt. Bei einem Preis von 25 € pro Tonne CO_2 -Äq. hat die berechnete Einsparung von 166 Tonnen/Jahr einen Wert von knapp 9.952 €. Dieser Faktor wurde in der aktuellen ökonomischen Analyse nicht betrachtet, da zum derzeitigen Stand (2021) Kläranlagen keiner CO_2 -Bepreisung unterliegen (Bundesregierung, 2019).

Aus der durchgeführten ökonomischen Betrachtung ist ersichtlich, dass der Einsatz von MD Technologie auch wirtschaftlich nachhaltig erfolgen kann, wenn entsprechende Nachfrage am erzeugten Produkt Ammoniumsulfat besteht und dadurch entsprechende Preise erzielt werden können. Dies wird in der Realität stark von der jeweiligen Kläranlage, für die der Einsatz vorgesehen ist, und der lokalen Angebots- und Nachfragesituation an Düngemitteln abhängen. Erwartet wird, dass etwa 47 ct/kg AMS zur vollständigen Deckung der Kosten nötig wären. Berücksichtigt sind dabei sämtliche Betriebskosten, Wartung und die Investitionskosten für die Anlage ohne Installation und Inbetriebnahme. Größter Kostenpunkt und damit Risikofaktor sind wiederum die Betriebsmittel NaOH und H_2SO_4 . Daher sollte, wie aus ökologischer Sicht beschrieben, möglichst eine Reduktion angestrebt werden. Auch eine wirtschaftliche Konkurrenzfähigkeit gegenüber Alternativtechnologien scheint zumindest unter gewissen Rahmenbedingungen gegeben. Gegenüber den Verfahren Nitrifikation/Denitrifikation, Anammox und Luftstrippung sind die Investitionskosten deutlich geringer, wobei die Betriebskosten aufgrund der Verbrauchsmittel hoch ausfallen. Dennoch ist zu berücksichtigen, dass kein Personalmehraufwand anfällt und somit Einsparungspotential gegenüber den

Alternativverfahren besteht. Daher ist in Zukunft unbedingt im Einzelfall zu prüfen, ob und in welchem Umfang die im Projekt angestellten Überlegungen auf andere Anlagen übertragen werden können. Dazu sind insbesondere Installations- und Inbetriebnahme-Kosten, Personalmehraufwand und der Bedarf an Verbrauchsmitteln im Betrieb entscheidend. Ein Anschlußprojekt im Rahmen der Fördermaßnahme EFRE Bioökonomie des Ministeriums für Umwelt ist zum Zeitpunkt dieses Berichts bewilligt und startete zu Ende 2021.

Literaturverzeichnis

- Agrarheute*. (2019). Abgerufen am 12. Juli 2021 von <https://markt.agrarheute.com/duengemittel-4/stickstoffduenger-20>
- Arnold, E., Jardin, N., Beier, M., Grömping, M., Kolisch, G., Kühn, V., . . . Otte-Witte, R. (2005). Rückbelastung aus der Schlammbehandlung – Verfahren zur Schlammwasserbehandlung. In D.-F. A.-1. Fragen“, *Arbeitsbericht der DWA-Arbeitsgruppe AK-1.3 „Rückbelastung aus der Schlammbehandlung“*.
- Atmosfair*. (o.D.). Abgerufen am 11. Juli 2021 von https://www.atmosfair.de/de/gruenreisen/persoennesliches_klimabudget/
- Baumgartner, T., Svoldal, K., Parravicini, V., & Kramp, J. (2018). Vergleich von Verfahren der Trübwasserbehandlung. In I. f. Abfallwirtschaft, *Aktuelle biologische Methoden und Verfahren in der Wassergütewirtschaft, Wiener Mitteilungen Band 247* (S. 271-288). Riegelnik.
- BayWa*. (o.D.). Abgerufen am 11. Juli 2021 von www.baywa.de/de/konventioneller-pflanzenbau/duenger/mehrnaehrstoffduenger/ns-duenger/domogran-45/-p-000000000000139463/
- Bundesregierung*. (19. Dezember 2019). Abgerufen am 11. Juli 2021 von <https://www.bundesregierung.de/breg-de/themen/klimaschutz/co2-bepreisung-1673008>
- Daelman, M., Voorthuizen, E. M., Dongen, L. v., & E.I.P Volcke, M. v. (2013). *Methane and nitrous oxide emissions from municipal wastewater treatment – results from a long-term study*.
- Daims, H. (2018). Stickstoffkreisläufe in der Abwasserreinigung - neue und bewährte Wege. In R. u. Institut für Wassergüte, *Aktuelle biologische Methoden und Verfahren in der Wassergütewirtschaft, Wiener Mitteilungen Band 247* (S. 31-46). Riegelnik.
- DIN ISO 14040:2006 + A1:2020. (2006). *Umweltmanagement - Ökobilanz - Grundsätze und Rahmenbedingungen*. Berlin: Beuth-Verlag.
- DÜMV: Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz. (2012). *Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemittel, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln*.
- Europäisches Parlament und Rat der europäischen Union. (2019). *VERORDNUNG (EU) 2019/1009 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES*.
- gabi.sphera*. (2020). Abgerufen am 11. Julia 2021 von <https://gabi.sphera.com/support/gabi-version-history/gabi-ts-version-history/>
- Garstenauer, T. (2018). *Bewertung von Verwertungspfaden für Stickstoff in Abwasserströmen und Anwendung der Ergebnisse zur Beurteilung neuartiger Klärnagenkonzepte*. Graz: Bachelorthesis.
- Guinée, J., Gorrée, M., Heijungs, R., Huppes, G., Kleijn, R., Koning, A. d., . . . Huijbregts. (2002). *Handbook on life cycle assessment. Operational guide to the ISO standards*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

- Huang, J.-C., & Shang, C. (2006). Air Stripping. In W. L.K., H. YT., & S. N.K., *Advanced Physicochemical Treatment Processes. Handbook of Environmental Engineering*. Humana Press.
- Jokora. (o.D.). Abgerufen am 19. August 2021 von <https://www.jokora.de/biogasanlagen/schwefelsaeure/schwefelsaeure-78-tech-kombinations-ibc-a.-1000-kg>
- Jokora. (o.D.). Abgerufen am 19. August 2021 von <https://www.jokora.de/anorganik/natronlauge/natronlauge-50-en-896-1300kg-ibc-container>
- Klein, D. (2015). *Bewertung der Stickstoff- und Phosphorrückgewinnung im Gesamtsystem aus Abwasserreinigung und Landwirtschaft*. Braunschweig: Gesellschaft zur Förderung des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft an der Technischen Universität Braunschweig e. V.
- Metzger, J. W., Pinnekamp, J., & Neumüller, B. (2003). *Untersuchungen zur autotrophen Stickstoffentfernung aus ammoniumreichem Filtratwasser der Schlammwässerung mit großtechnischer Realisierung in Tropfkörpern*.
- Raaflaub, M., & Genomi, M. (2005). *Preise für Produktionsmittel in der Schweiz und in der EU*.
- Raiffeisen-Düngershop. (o.D.). Abgerufen am 12. Juli 2021 von <https://www.raiffeisenduengershop.de/produkt/garten/schwefelsaures-ammoniak/>
- Saffarini, R., Mansoor, B., Rinku, T., & Arafat, H. (2013). Effect of temperature-dependent microstructure evolution on pore wetting in PTFE membranes under membrane distillation conditions. *Journal of Membrane Science* 429, S. 282-294.
- Statista1. (28. Januar 2021). Abgerufen am 21. Juni 2021 von <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/154902/umfrage/strompreise-fuer-industrie-und-gewerbe-seit-2006/>
- Statista2. (28. Januar 2021). Abgerufen am 21. Juni 2021 von <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/168528/umfrage/gaspreise-fuer-gewerbe--und-industriekunden-seit-2006/>
- Statista3. (Juni 2021). Abgerufen am 21. Juni 2021 von <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/730823/umfrage/durchschnittlicher-preis-fuer-methanol-auf-dem-europaeischen-markt/>
- Strous, M., Pelletier, E., Mangelot, S., Rattei, T., Lehner, A., Taylor, M. W., . . . David Vallenet, B. S. (2006). Deciphering the evolution and metabolism of an anammox bacterium from a community genome. *Nature*.
- Sudarno. (2011). *Nitrification in Fixed Bed Reactors Treating Saline Wastewater*. Institut für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwasser Karlsruher Institut für Technologie.
- Umweltbundesamt. (2012). *Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland*. Bonn.
- Universität Leiden, Institut für Umweltwissenschaften. (2001). *CML method characterisation factors*.
- Zampori, L., & Pant, R. (2019). *Vorschläge zur Aktualisierung der Methode zur Berechnung des Umweltfußabdrucks von Produkten (PEF)*. Europäische Union.

Anhänge

Tabelle 16: Sensoren und Komponentenliste der Pilotanlage

	Bauteil	Hersteller	Bezeichnung/ Herstellerangaben
Sensoren	Temperatursensor	TC direkt	PT100
	Leitfähigkeitssensor	SI Analytics	LF 71 T1X
	Drucksensor	BD Sensors	LMK 809
	pH Sensor	SI Analytics	PH 70 T1X
Komponente	Feed Kanal Membranpumpe	Wilo	Smart A-25/4-130
	Produktkanal Membranpumpe	KNF	PML14169-NF 300
	Dosiereinheit Schlauchpumpe	Concept	-
	Wärmetauscher 1	Kelvion	GNS 220H-10XCR
	Wärmetauscher 2 (Kühler)	Kelvion	GBS 200H-24
	Heizstab	Conti Elektron	TYPCEL837
	Magnetrührer	2mag	MIX 1 XL
	Waage	Soehnle Professional	9391
	Volumenstrommesser Feed Kanal	Krohne	Optiflux 4300
	Volumenstrommesser Produktkanal	MIB	FlowMax FM42i
	Tauchpumpe	Brawig	Typ 03

Tabelle 17: Sensorliste der Pilotanlage

Sensorart	Messstelle	Bezeichnung	Bedeutung im Prozess	Einheit
Volumenstrom	FCR-001	\dot{V}_F	Volumenstrom im Feed	l/h
	FCR-002	\dot{V}_P	Volumenstrom im Produktkanal	l/h
Temperatur	TR-003	$T_{cold\ in,K}$	Eintrittstemperatur Kondensator kanal	°C
	TR-004	$T_{cold\ out,K}$	Austrittstemperatur Kondensator kanal	°C
	TCR-001	$T_{hot\ in,V}$	Eintrittstemperatur Verdampfer kanal	°C
	TR-002	$T_{hot\ out,V}$	Austrittstemperatur Verdampfer kanal	°C
	TCR-007	T_K	Austrittstemperatur Kühlung	°C

	TR-005	$T_{in,P}$	Eintrittstemperatur Produktkanal	°C
	TR-006	$T_{out,P}$	Austrittstemperatur Produktkanal	°C
Druck	PCR-001	$P_{hot\ in,V}$	Eintrittsdruck Verdampferkanal	mbar
	PCR-002	$P_{cold\ in,K}$	Austrittsdruck Kondensatorkanal	mbar
	PCR-003	$P_{in,P}$	Eintrittsdruck Produktkanal	mbar
Leitfähigkeit	CCR-001	C_P	Leitfähigkeit Produkt Tank	mS/cm
	CCR-002	C_F	Eintrittsleitfähigkeit Feed Tank	mS/cm
pH-Wert	pHCR-001	PH_P	pH-Wert Produkt Tank	-
Gewicht	WCR-001	W_P	Gewicht Produkt Tank	kg
Füllstand	LCR-001	L_F	Füllstand Feed Tank	m

Tabelle 18: Membraneigenschaften der im MD Modul eingesetzten Membrane

	Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Gore- L32233 Membran	Fläche	A_M	3	m ²
	Dicke	δ_M	~60	µm
	Nomineller Porendurchmesser	d_m	~0,2	µm
	Porosität	ε_M	70-80	%
	Turtosität	τ	1,3	-