



KompaGG-N

Komplettaufbereitung von Gülle und Gärresten:

Verfahrensentwicklung unter Berücksichtigung
regionaler Stoffstromkonzepte für Nähr- und
Schadstoffe

Gemeinsamer Abschlussbericht

Förderkennzeichen: 02WQ1516A-D

Laufzeit: 01.08.2019 – 28.02.2023

KMU-innovativ

Vorfahrt für Spitzenforschung
im Mittelstand

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Informationen zum Gesamtprojekt

Das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderte Verbundvorhaben „Komplettaufbereitung von Gülle und Gärresten: Verfahrensentwicklung unter Berücksichtigung regionaler Stoffstromkonzepte für Nähr- und Schadstoffe“ (KompaGG-N) wurde vom 01. August 2019 bis 28. Februar 2023 von folgenden Projektpartnern bearbeitet:

Abkürzung

BIORESTEC

E&P

Industriepartner

BIORESTEC GmbH

E&P Anlagenbau GmbH

Wissenschaftliche Partner

ISAH

Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Leibniz Universität Hannover

DVGW-EBI

DVGW Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut, Wasserchemie und Wassertechnologie

Autor*innen

BIORESTEC GmbH

Dr.-Ing. Paul Stopp

Jakub Krajewski

Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Hannover

Dr.-Ing. Maike Beier

Johannes Reiter

DVGW Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut, Wasserchemie und Wassertechnologie

Prof. Dr. Harald Horn

Dr.-Ing. Florencia Saravia

Dr.-Ing. Prantik Samanta

Zitervorschlag für den vorliegenden Abschlussbericht:

BEIER, MAIKE; HORN, HARALD; KRAJEWSKI, JAKUB; REITER, JOHANNES; SAMANTA, PRANTIK; SARAVIA, FLORENCIA; STOPP, PAUL: *Abschlussbericht des BMBF-Forschungsprojekts Komplettaufbereitung von Gülle und Gärresten. Verfahrensentwicklung unter Berücksichtigung regionaler Stoffstromkonzepte für Nähr- und Schadstoffe – KompaGG-N, FKZ 02WQ1516A-D.*

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) unter dem Förderkennzeichen 02WQ1516A-D gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Kurzzusammenfassung

Das Ziel des Forschungsprojekts KompaGG-N war die Untersuchung verschiedener Techniken zur Aufbereitung von Gülle und Gärrest, wodurch eine Basis zur Ableitung robuster und wirtschaftlicher Verfahrensempfehlungen geschaffen werden sollte. In dem Verbundprojekt bestehend aus wissenschaftlichen Einrichtungen und Industrieunternehmen standen folgende Technologien im Fokus, die sowohl als Verfahrenskette als auch zum Teil als Stand-Alone-Verfahren untersucht wurden:

- Fraktionierte Eindampfung (BIORESTEC)
- Deammonifikation (ISAH, E&P)

Untersucht wurden im Rahmen der Verfahrens(-ketten)-Bewertung neben der N-elimination bzw. -rückgewinnung auch der Einfluss der Feststoffabtrennung durch Membranfiltration (MF) und der Rückhalt von Antibiotika und Antibiotikaresistenzgene (ARG) durch die verschiedenen Verfahren (DVGW-EBI).

Die fraktionierte Eindampfung der Fa. BIORESTEC stellt ein innovatives Verfahren zur Aufbereitung der Flüssigphase von separiertem Gärrest oder Gülle dar. Im Vergleich zu konventionellen Eindampfungsverfahren besteht der innovative Kern aus der Erzeugung von Kondensaten mit unterschiedlichem Ammoniumgehalt, welche jeweils einer bedarfsgerechten Verwertung oder Behandlung zugeführt werden können. Infolge des im Vergleich zu Wasser niedrigeren Dampfdrucks von Ammoniak wird zu Beginn der Eindampfung eine wässrige Ammoniaklösung mit einem Gehalt von etwa 2 – 6 % N hergestellt (Fraktion 1), welche zur Düngemittelherstellung oder auch außerhalb der Landwirtschaft eingesetzt werden kann (z.B. chemische Industrie, Rauchgasreinigung). Im weiteren Verlauf resultieren Kondensate, welche in Bezug auf den Stickstoff bereits deutlich abgereichert sind. Im Rahmen des Forschungsprojekts wurde zur halbtechnischen Untersuchung der fraktionierten Eindampfung eine mobile Versuchsanlage aufgebaut und mit Gülle und Gärresten unterschiedlicher Herkunft betrieben. Darüber hinaus wurden Versuche zur weiteren Aufkonzentrierung der stickstoffreichen Fraktion mittels Rektifikation durchgeführt. Im Ergebnis konnten in der 1. Fraktion Konzentrationen zwischen 20 – 50 g NH₄-N/l erzielt, bei der anschließenden Rektifikation der Gehalt auf bis zu 240 g NH₄-N/l gesteigert werden. Bei einer 50 %-igen Volumenreduzierung wurden dabei mehr als 95 % der ursprünglichen Ammoniumfracht in das Kondensat überführt. Mit den ermittelten betrieblichen Kenndaten wurde ein Berechnungsmodell für Anlagen in industrieller Größe erstellt, welches außerhalb des Projektes bereits erfolgreich bei der Projektierung eingesetzt werden konnte. Das Verfahren eignet sich zur Vollaufbereitung stickstoffhaltiger Schlämme in Kombination mit einer Umkehrosmose. Ergebnis der Forschungsprojekts ist, dass die Betriebskosten und CO₂e-Footprint weiter gesenkt werden können, wenn anstelle der Umkehrosmose eine biologische Behandlung des Kondensats per Deammonifikation erfolgt. Bei der Deammonifikation ist allerdings der erhöhte Platzbedarf zu berücksichtigen.

Die Deammonifikation (als TERRAMOX®-Verfahren der Fa. E&P im Projekt umgesetzt) ist ein biologisches Stickstoffeliminationsverfahren, das gegenüber der klassischen Nitrifikation/Denitrifikation 65% Sauerstoff einspart und keinen organischen Kohlenstoff zur Umsetzung benötigt. Im Forschungsprojekt konnte über labor- und halbtechnische Untersuchungen gezeigt werden, dass die Verfahrenstechnik aus dem Abwasserbereich auf die Direktbehandlung von Gülle und Gärrest übertragen werden kann und die Deammonifikation auch für das aus der Eindampfung resultierende Kondensat mit geringen CSB-Gehalten gut einsetzbar ist. Im Rahmen des Substratscreenings wurden keine substratspezifischen Hemmungen der ammoniumoxidierenden Bakterien (AOB) festgestellt. Die hohen Stickstoffgehalte der Substrate führen bei angepasster Betriebsführung und Regelungsstrategie zu keinen Problemen. Auch zeigte sich, dass der Belebtschlamm (besonders AOB) grundsätzlich in der Lage ist, sich an

hohe NH_3 -Konzentrationen zu adaptieren. Im Projekt wurde die Deammonifikation a) zur Stickstoffminderung von Schweinegülle als Stand-Alone-Modul erfolgreich betrieben und im Einsatz b) zur Nachbehandlung der bei der fraktionierten Eindampfung anfallenden, nicht verwertbaren Kondensatfraktionen. Für beide Anwendungsfälle wurden Verfahrenskonzepte entwickelt und erfolgreich erprobt. Aufgrund des in den Güllen je nach Abtrenngrad, Aufstallung und Speicherung z.T. noch in deutlichen Mengen vorhandenen CSBs sieht das verfahrenstechnische Konzept der Teilentfrachtung von Gülle drei Verfahrensstufen vor. Die Ausführung der Nitritionsstufe als Ausschwemmreaktor hat sich als vorzugswürdig erwiesen. Für die Auslegung einer Teilentfrachtung können Raumumsatzraten von $1,1 \text{ kg NH}_4\text{-N}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ angesetzt werden. Eine Abreicherung auf Einleiterqualität ist möglich, aber aufgrund der benötigten Beckenvolumen nicht wirtschaftlich. Für die Behandlung des aus der Eindampfung resultierenden Kondensats ist die einstufige Verfahrensausführung als Sequencing-Batch-Reaktors (SBR) vorzugswürdig. Mit der Deammonifikation konnte für das Kondensat eine N-Elimination von 88 % erreicht werden, allerdings ist eine Stützung der Säurekapazität erforderlich. Der gelöste CSB wurde im Mittel um 90 % gesenkt und lag im Ablauf konstant bei etwa 40 mg/l, sodass keine Einschränkungen in der Einleitfähigkeit durch refraktären CSB zu erwarten sind. Im Rahmen des Projektes konnte nicht mehr untersucht werden, in wie weit das bei der Deammonifikation entstehende Nitrat (ca. 10% des Stickstoffumsatzes) in den unbelüfteten Phasen noch denitrifiziert wird (endogene Atmung und gezielte Zulaufbeschickung über SBR-Zyklen). Dies muss vor dem Einsatz zur Direkteinleitung geklärt werden. Zur Reduzierung der Gesamtvolumina kann das Verfahrenskonzept auch als Reaktorkaskade realisiert werden.

Die Deammonifikation zeigte keine Beeinflussung in der Umsatzrate durch Feststoffe im Zulauf, sodass hier die bereits heute eingesetzten Verfahren der mechanischen Abtrennung ausreichen. Auch für die Stufeneindampfung gaben die untersuchten Taumelsiebe keinen Vorteil gegenüber Pressschnecken. Die im Projekt untersuchte weitergehende Feststoffabtrennung mittels keramischer und polymerer MF-Membranen zur Vorbehandlung von Gülle und Gärresten zeigte, dass die feste von der flüssigen Phase effektiv getrennt wird, was zu einer Nährstoffrückgewinnung und Volumenreduzierung führte. Die keramische MF-Membran im Pilotmaßstab erreichte hier eine Reduktion von über 98 % des Gesamtfeststoffgehalts, 82 % Phosphatrückhaltung und 80 % CSB-Reduktion. Der Vorteil in der Gesamtkette ist jedoch vernachlässigbar.

Über eine modellbasierte Szenarienanalyse wurden zum Abschluss die verschiedenen Verfahrensketten verglichen und bewertet. Hierbei zeigte sich, dass die Teilentfrachtung durch Anpassung des N:P-Verhältnisses einen wichtigen Beitrag zum Ressourcenschutz leisten kann (Verzicht auf mineralischen P-Dünger) und die Deammonifikation als nachgeschaltetes Verfahren die Betriebskosten und CO_2e -Emissionen im Vergleich zur Umkehrosmose senken kann. Als dominante Treiber des CO_2e -Footprints sind bei den biologischen Verfahren die N_2O -Emissionen zu nennen, bei der fraktionierten Eindampfung der Energieverbrauch und Bau. Mit Abschluss des Projekts stehen Verfahrensmodule als Werkzeug für eine angepassten Anlagenprojektierung und -bewertung zur Verfügung.

Bei der Kombination aus MF- und Vakuum eindampfung von Schweinegülle konnte eine Reduktion der ARG-Konzentrationen um das 100- bis 104-fache beobachtet und mehr als 99,99 % der ARGs entfernt werden. Auch bei der fraktionierten Eindampfung und der Deammonifikation konnte eine Reduktion der ARG nachgewiesen werden. Zusätzliche Behandlungsprozesse sind jedoch erforderlich, um das Vorhandensein von taxonomischen ARGs im Endprodukt weiter zu reduzieren.

Inhaltsverzeichnis

Bildverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	vii
Abkürzungsverzeichnis	viii
1 Motivation und Projektziel	1
2 Charakterisierung der Substratströme Gülle und Gärrest	4
2.1 Substratscreening	4
2.1.1 Physikochemische Eigenschaften	4
2.1.2 Nährstoffverhältnisse (CSB _{fil} :NH ₄ -N, SK:NH ₄ -N)	7
2.1.3 Saisonale Schwankungen	9
2.1.4 Biologische Hemmung	9
2.2 Probenahme und Charakterisierung von Gülle als Ausgangssubstrat für die Untersuchungen zum Einsatz von Membranverfahren zur Feststoffabtrennung (DVWG-EBI).....	10
2.3 Abtrennung grober Feststoffabtrennung	12
2.3.1 Viskositätsbestimmung	13
2.3.2 Weitergehende Feststoffabtrennung mittels Vibrationstaumelsiebmaschine	14
3 Einsatz und Bewertung der feinen Feststoffabtrennung	16
3.1 Auslegung und Betriebsweisen der MF und NF-Membrananlage	17
3.1.1 Auslegung und Betriebsweisen der MF-Membrananlage.....	17
3.1.2 Auslegung und Betriebsweisen der NF-Membrananlage	18
3.2 Leistungs- und Betriebskennzahlen	19
3.2.1 Abtrennleistung	19
3.2.2 Permeabilität	20
4 Einsatz und Bewertung der fraktionierten Eindampfung	22
4.1 Beschreibung des Verfahrens und Einsatzbedingungen	22
4.2 Leistungs- und Betriebskennzahlen	23
4.2.1 Landwirtschaftliches Substrat (Gärrest/Gülle) nach mechanischer Separation.....	23
4.2.1.1 Vorversuche im Labor	23
4.2.1.2 Halbtechnische Versuche zur fraktionierten Eindampfung	24
4.2.1.3 Halbtechnische Versuche zur Rektifikation	26
4.2.1.4 Bilanzierung des CSB	27
4.2.2 Gärrest nach weitergehender Feststoffseparation mittels Vibrationstaumelsiebmaschine	28
4.2.3 Stoffströme nach Membranfiltration	29
4.3 Prozessausführung und -auslegung	30
4.3.1 Leitfähigkeit als wichtiger Betriebsparameter	33

4.3.2	Bemessung der fraktionierten Eindampfung	33
4.3.3	Nährstoffbilanz und Phosphorrückgewinnung	35
4.4	Konzeptkonsolidierung	36
4.4.1	Verfahrensketten.....	36
4.4.2	Betrachtung der Wirtschaftlichkeit	37
4.5	Fazit der fraktionierten Eindampfung	38
5	Einsatz und Bewertung der Deammonifikation	40
5.1	Beschreibung des Verfahrens und spezifische Verfahrensanpassung für die Behandlung von Gülle und Gärrest.....	40
5.1.1	Behandlung von Schweinegülle.....	42
5.1.2	Behandlung von Kondensat der fraktionierten Eindampfung	43
5.2	Stand-Alone-Modul zur Teilelimination von Stickstoff aus feststoffabgereicherter Gülle (bedarfsgerechte Teilentfrachtung)	44
5.2.1	Einfluss von Feststoffen im kontinuierlichen Betrieb	45
5.2.2	Leistungs- und Betriebskennzahlen Stand-Alone-Modul	45
5.2.3	Prozessüberwachung und Regelstrategie	47
5.2.4	Adaption des Belebtschlammes	50
5.2.5	Fazit des Stand-Alone-Moduls.....	50
5.3	Nachgeschaltete Verfahrensstufe – Deammonifikation zur Nachbehandlung von Kondensaten aus der fraktionierten Eindampfung (Direkteinleitung)	51
5.3.1	Leistungs- und Betriebskennzahlen nachgeschaltete Deammonifikation	52
5.3.2	Prozessüberwachung und Regelstrategie	54
5.3.3	Fazit der Deammonifikation als nachgeschaltetes Verfahren	55
5.4	Treibhausgasemissionen beim Betrieb der Deammonifikation.....	55
6	Bewertung der Verfahrensketten im Hinblick auf Antibiotika- und ARG- Reduzierungspotential	57
6.1	Messverfahren/Methodik.....	57
6.2	Antibiotika-Vorkommen und Reduzierungspotential der Nanofiltration (NF)	57
6.3	ARG-Vorkommen und Reduzierungspotentiale der Verfahren.....	58
6.4	Vorkommen und Reduktion bakterieller/taxonomischer ARGs.....	60
7	Zusammenfassung der Projektergebnisse	62
	Literaturverzeichnis	66
	Anhang A Fraktionierte Eindampfung (BIORESTEC)	
	Anhang B Biologische Behandlung und modellbasierte Szenarienanalyse (ISAH)	
	Anhang C Membranverfahren zur Feststoffabtrennung und Bewertung von ARG- und ARB-Reduktionspotential (DVGW-EBI)	

Bildverzeichnis

Bild 1	Schematische Darstellung des technischen Projektrahmens mit den Verfahren zur Feststoffabtrennung, Stickstoffelimination und -rückgewinnung sowie den betrachteten Stoffströmen A-D	3
Bild 2	Schematische Darstellung der im Projekt betrachteten Verfahrensketten beginnend mit der einfachen Feststoffabtrennung von Gülle und/oder Gärrest	3
Bild 3	Gemessene CSB-Konzentrationen (homogenisiert und filtriert) von Schweinegülle und Gärresten mit dem in der Literatur gefundenen Bereich (grau hinterlegt) und den Messwerten der DVGW-EBI (orange). Literaturquellen Schweinegülle: CSB _{hom} (Magrí et al. 2012; Massé et al. 2007), CSB _{fil} (Kalyuzhnyi et al. 2000; Masse et al. 2005); Literaturquellen Gärrest: CSB _{hom} (Akhiar et al. 2017; Bayard et al. 2015), CSB _{fil} (Zielińska et al. 2022; Abu Hajar et al. 2016).....	6
Bild 4	Gemessene Stickstoff-Konzentrationen (N _{ges} und NH ₄ -N) von Schweinegülle und Gärresten mit dem in der Literatur gefundenen Bereich (grau hinterlegt) und den Messwerten der DVGW-EBI (orange). Literaturquellen Schweinegülle: N _{ges} (Pizzul et al. 2018; Chadwick et al. 2000), NH ₄ -N (Ahn et al. 2010; LAZBW 2020); Literaturquellen Gärrest: N _{ges} und NH ₄ -N (Yamamoto et al. 2011; Czekala 2022).....	6
Bild 5	Gemessene Säurekapazität von Schweinegülle und Gärresten mit dem in der Literatur gefundenen Bereich (grau hinterlegt). Literaturquellen Schweinegülle: (Masse et al. 2005; Mondor et al. 2008); Literaturquellen Gärrest: (Akhiar et al. 2017).....	6
Bild 6	Gemessener pH-Wert von Schweinegülle und Gärresten mit dem in der Literatur gefundenen Bereich (grau hinterlegt). Literaturquellen Schweinegülle: (Raby et al. 2013; Choi et al. 2005); Literaturquellen Gärrest: (Barampouti et al. 2020; Bayard et al. 2015)	6
Bild 7	Gemessener TR von Schweinegülle und Gärresten mit dem in der Literatur gefundenen Bereich (roh: grau hinterlegt, flüssige Phase: blau hinterlegt). Literaturquellen Schweinegülle: Rohsubstrat (Møller et al. 2002; Pizzul et al. 2018), flüssige Phase (Thygesen et al. 2012; Ahn et al. 2010); Literaturquellen Gärrest: Rohsubstrat und flüssige Phase (Akhiar et al. 2017)	7
Bild 8	CSB _{fil} :NH ₄ -N-Verhältnis in den gemessenen Proben. Die rote Linie markiert den für eine Nitrifikation/Denitrifikation empfohlenen Mindestwert von 5,8.....	8
Bild 9	SK:NH ₄ -N-Verhältnis in den gemessenen Proben. Die rote Linie markiert den Wert von 0,078, der für eine optimale Deammonifikation benötigt wird	8
Bild 10	(A) Standort und (B) Probenahme der Schweinegülle bei Probenahmestelle Nr. 1 (Eisingen).....	11
Bild 11	(A) Standort und (B) Probenahme der Schweinegülle bei Probenahmestelle Nr. 2 (Neibsheim)	11
Bild 12	(A) Standort und (B) Probenahme der Schweinegülle bei Probenahmestelle Nr. 3 (Hohenheim).....	12
Bild 13	Viskosität im Konzentrat nach Eindampfung	14
Bild 14	Viskosität bei unterschiedlichem Trockenrückstand.....	14
Bild 15	Vibrationstaumelsiebmaschine zur Untersuchung einer weitergehenden Feststoffseparation von Gärrest	15
Bild 16	(A) Foto und (B) Fließbild der Membrananlage. (B1: Membran, B2: Arbeitstank, B3: Rückspültank, B4: Reinigungsmitteltank, LC: Füllstandkontrolle, TC: Temperatursensor, FC: Rotameter/Durchflussmessung, PC: Drucksensor)	18

Bild 17	(A) Keramische Membranmodule mit 7 Kanälen und einer Porengröße von 0,2 μm und (B) keramische Membranmodule mit 19 und 7 Kanälen und einer Porengröße von 0,05 μm . Die Module sind jeweils 1 m lang.	18
Bild 18	Dead-End-Filtrationssystemen	19
Bild 19	Rückhalt während der kontinuierlichen 0,2 μm MF-Filtration bei Schweinegülle (Standort 1).....	20
Bild 20	Permeatfluss und Druck während der kontinuierlichen 0,2 μm MF-Filtration bei Schweinegülle (Standort 1)	21
Bild 21	Resultierende $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen nach fraktionierter Eindampfung von Gärrest und Gülle im Labormaßstab	24
Bild 22	$\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen und -Frachten nach fraktionierter Eindampfung von Gärrest einer Co-Fermentationsanlage	25
Bild 23	Stoffstrombilanz Rektifikation	27
Bild 24	Leistung der Rektifikation in Abhängigkeit des Rücklaufverhältnisses	27
Bild 25	CSB-Bilanz der fraktionierten Eindampfung (A) und Rektifikation (B)	28
Bild 26	Resultierende $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen nach fraktionierter Eindampfung der Flüssigphase nach Vibrosieb.....	29
Bild 27	Resultierende $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen nach fraktionierter Eindampfung der Stoffströme nach Membranfiltration im Labormaßstab	30
Bild 28	Fließschema und Massenbilanz einer Modellanlage zur fraktionierten Eindampfung.....	32
Bild 29	$\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration in Abhängigkeit der Leitfähigkeit.....	33
Bild 30	Nährstoffbilanz der Gärrestbehandlung für N und P am Beispielstandort	35
Bild 31	Fließschema des TERRAMOX®-Verfahrens	42
Bild 32	Verfahrensschema des Stand-Alone-Moduls zur Teilentfrachtung von Gülle	43
Bild 33	Verfahrensschema der nachgeschalteten Deammonifikation zur Behandlung des Kondensats aus der fraktionierten Eindampfung	44
Bild 34	Zu- und Ablaufkonzentrationen der halbtechnischen Nitritation als Ausschwemmreaktor	47
Bild 35	Zusammenbruch der Nitritation durch HNO_2 -induzierte Hemmung der AOB	48
Bild 36	Wiederherstellen der Nitritation nach Hemmung der AOB, der Zeitraum mit gestoppter Beschickung ist grau hinterlegt	49
Bild 37	Leitfähigkeit in Abhängigkeit der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration während des Betriebs der halbtechnischen Anlage mit Korrelationsgerade und Bestimmtheitsmaß (R^2).....	50
Bild 38	Auf das Volumen bezogene Stickstoffzu- und -ablauffrachten im labortechnischen Betrieb	52
Bild 39	CSB_{fil} -Konzentrationen im Zu- und ABlauf der labortechnischen Versuchsanlage...	53
Bild 40	Einflussfaktoren auf die autotrophe N_2O -Bildung (Vogel 2018; Beier et al. 2021)....	55
Bild 41	Rückhalt von Antibiotika in filtrierter Gülle (Standort 1). Nanofiltration mit den Membranen NF270, HC50 und NTR7450.	58
Bild 42	Gesamtzahl von gemessenen ARG in unbehandelter Gülle und Permeat aus der Nanofiltration (NF270). S1: Standort 1; S2: Standort 2; S3: Standort 3 (gemessen im Dezember 2020).	59
Bild 43	Bakterielle/taxonomische ARGs in Rohgülle (MF-Feed), MF-Konzentrat, MF-Permeat, VE-Konzentrat, VE-Kondensat der Probenahmestelle Ort 1 (gemessen im Dezember 2022).	61

Tabellenverzeichnis

Tab. 1	Messergebnisse des Substratscreenings (ausgewählte Parameter, Mittelwerte (AM), Standardabweichung (SD)).....	5
Tab. 2	Maximale SOUR der Versuchsansätze und ihre Abweichung zur Referenz	10
Tab. 3	Substrateigenschaften und Ergebnisse der Viskositätsbestimmungen	13
Tab. 4	Resultierende Feststoffgehalte nach Vibrationstaumelsiebmaschine.....	15
Tab. 5	Eigenschaften der MF-Membrananlage	17
Tab. 6	Eigenschaften der verwendeten NF-Membranen.....	19
Tab. 7	Stickstoff- und Feststoffgehalte der im Labormaßstab eingedampften Substrate	24
Tab. 8	Versuchsergebnisse der fraktionierten Eindampfung im halbtechnischen Maßstab	26
Tab. 9	CSB-Konzentrationen im Kondensat nach Rektifikation	28
Tab. 10	Charakterisierung der Flüssigphase nach Feststoffabtrennung mittels Vibrosieb	29
Tab. 11	NH ₄ -N-Konzentrationen im Input zur fraktionierten Eindampfung der Stoffströme nach Membranfiltration	30
Tab. 12	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der untersuchten Verfahren.....	37
Tab. 13	Mittlere Zu- und Ablaufwerte der einstufigen Deammonifikation von Kondensat aus der fraktionierten Eindampfung mit ihrer Standardabweichung	53
Tab. 14	Potentielle durch das Forschungsprojekt realisierbare CO ₂ e.-Einsparungen, verändert nach Martsch (2018)	63

Abkürzungsverzeichnis

AB	Antibiotika
AbwV	Abwasserverordnung
AM	Arithmetisches Mittel (Mittelwert)
AnAOB	Anaerob Ammonium-oxidierende Bakterien
Anammox	Anaerobe Ammonium-Oxidation
AOB	Ammonium-oxidierende Bakterien
ARG	Antibiotikaresistenzgene
AwSV	Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CSBhom	Homogenisierter Chemischer Sauerstoffbedarf
CSBfil	Filtrierter Chemischer Sauerstoffbedarf
DOC	Gelöster organisch gebundener Kohlenstoff (engl. Dissolved Organic Carbon)
DüG	Düngegesetz
DüV	Düngeverordnung
FM	Frischmasse
GK	Größenklasse
GV	Glühverlust
KMU	Kleine und mittlere Unternehmen
LF	Leitfähigkeit
MF	Mikrofiltration
NF	Nanofiltration
N_{ges}	Gesamtstickstoff
NH₄-N	Ammonium-Stickstoff
NO₂-N	Nitrit-Stickstoff
NO₃-N	Nitrat-Stickstoff
NOB	Nitrit-oxidierende Bakterien
N_{org}	Organischer Stickstoff
oTR	Organischer Trockenrückstand
oTS	Organische Trockensubstanz
P_{ges}	Gesamt-Phosphor
PO₄-P	Orthophosphat-Phosphor
RO	Umkehrosmose (engl. Reverse Osmosis)
SBR	Sequencing-Batch-Reactor
SCR	Selektive katalytische Reduktion
SD	Standardabweichung (engl. Standard Deviation)
SK	Säurekapazität (KS4,3)
SOUR	Spezifische Sauerstoffzehrungsrate (engl. Specific Oxygen Uptake Rate)
TC	Gesamter Kohlenstoff (engl. Total Carbon)
THG	Treibhausgas
TN	Gesamtstickstoff (engl. Total Nitrogen)
TR	Trockenrückstand
TSS	Suspendierte Feststoffe (engl. Total Suspended Solids)
UF	Ultrafiltration

Im Bericht verwendete Formelzeichen sind im jeweiligen Kapitel erläutert und aufgeführt.

1 Motivation und Projektziel

Die aktuelle Anpassung des Düngegesetzes, die Novellierung der Düngeverordnung (DüV) sowie u.a. die pauschale Einstufung von Gärresten als wassergefährdend (siehe AwSV, „Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen“, 8`17), erzeugt in landwirtschaftlich geprägten Regionen zunehmenden Flächen- und Kostendruck, sodass die Bedeutung des Managements und Aufbereitung von Gülle und Gärresten in der Nutztierhaltung und der Biogasbranche signifikant an Bedeutung gewinnt. Auch im Hinblick auf die Ressourcenbewirtschaftung stellen die Rohstoffe Gülle und Gärrest eine wichtige Rolle im nationalen Nährstoffhaushalt dar. Grundsätzlich stehen dabei zahlreiche Verfahren zur Elimination und Wiedergewinnung von Stickstoff zur Verfügung, von denen sich bisher aber noch keines in der Landwirtschaft als alternative Aufbereitung der Teilströme etabliert hat. Als wesentliche Hemmnisse sind hier u.a. zu nennen

- die geringe Preisspanne im Kontrast zur Komplexität der Verfahrensaufgabe
- die starke Diversität der Anlagenkäufer*innen und -betreiber*innen
- Unklarheit der Planungssituation (veränderliche Peripherie, wechselnde Substrate und Mengen und Anforderungen an die Aufbereitung)

Daraus resultiert eine erheblich wirtschaftliche Unsicherheit bei der Vermarktung von Behandlungsverfahren, sodass bisher kapitalstarke Unternehmen aus der Biogas-, Abwasser- und Abfallbranche keine wesentlichen Investitionen in diesem Bereich getätigt haben. Die beiden verfahrensgebenden KMU, BIORESTEC GmbH (fraktionierte Eindampfung) und E&P Anlagenbau (biologische N-Elimination TERRAMOX®), sehen in diesem Umfeld Chancen für innovative Verfahrenskonzepte für Gülle und Gärreste am neuen Aufbereitungsmarkt zu partizipieren. Gleichzeitig wird erwartet, durch den Vor-Ort-Betrieb unter praxisüblichen Bedingungen und Einbeziehung regional-lokaler Rahmenbedingungen Vorbehalte bei der Umsetzung durch Transparenz und an betriebliche Belange angepasste Verfahrenslösungen deutlich zu reduzieren.

Das Gesamtziel des Vorhabens war die Entwicklung einer wettbewerbsfähigen Komplettaufbereitung von Gülle und Gärresten sowie als Alternative für den Einzelbetrieb eine Stickstoff-Teilentfrachtung zur optimalen pflanzen- und bodenangepassten regionalen Verwertung. Im Fokus standen dabei die beiden Verfahrensinnovationen *sequentielle Eindampfung SEQUESTA* (Vertrieb und Weiterentwicklung durch die BIORESTEC GmbH) und die *Deammonifikation* (Vertrieb und geplante Weiterentwicklung durch E&P, die mit dem TERRAMOX®-Verfahren in den letzten Jahren gemeinsam mit dem ISAH die Deammonifikation für die Teilstrombehandlung von Schlammwasser verfahrenstechnisch umgesetzt haben). Für beide Verfahrensinnovationen ist das Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Hannover (ISAH) wissenschaftlicher Verfahrens-Know-How-Träger. Der Antragsverbund sieht den Schlüssel zur Umsetzung und damit Vermarktung der Verfahren im landwirtschaftlichen Anwendungssektor in der Entwicklung weitgehend vorkonfektionierter Behandlungsmodule. Über die Ermittlung prozessrelevanter Kenndaten in halbtechnischen Versuchen, wie Einfluss der Feststoffabtrennung auf Dimensionierung und Betrieb, erreichbare Umsatz- und Rückgewinnungsraten etc. wurden im Projekt großtechnische Dimensionierungsansätze entwickelt. Evaluierung betrieblicher Robustheit und Betriebsanforderungen im Dauerbetrieb ermöglichen die Auswahl praxisrelevanter Umsetzungskonzepte.

Wesentliches Projektziel war damit die Entwicklung wirtschaftlicher und robuster Verfahrensketten für die Umsetzung am Markt, die sich zur verfahrenstechnischen Implementierung im landwirtschaftlichen Betrieb eignen.

Untersucht wurden hierbei die folgenden Verfahrensketten und Betriebsziele (vgl. auch Bild 1):

SEQUESTA: Das Verfahren basiert auf der sogenannten fraktionierten Eindampfung. Durch eine Weiterentwicklung am ISAH ist es gelungen die fraktionierte Eindampfung speziell an die Anforderungen der Gärrest- und Güllebehandlung anzupassen. Mit dem SEQUESTA -Verfahren lässt sich nun im Gegensatz zum Stand der Technik Stickstoff aus den Inputstoffen in transport- und vermarktungsfähiger Form (Ammoniakwasser) ausschleusen. Mit der Kopplung des SEQUESTA-Verfahrens mit einer Umkehrosmose wurde eine Vollaufbereitung durch die BIORESTEC konzipiert. Die Umkehrosmose ist jedoch ein sehr Energie- und Wartungsintensives Verfahren, so dass durch die Kopplung mit dem TERRAMOX®-Verfahren ein potentiell deutlich effizienteres Gesamtkonzept untersucht wurde. Die Untersuchungsergebnisse sind in Kapitel 4 „Einsatz und Bewertung der fraktionierten Eindampfung“ zusammengefasst.

TERRAMOX®: Das Verfahren ist ein biologisches N-Eliminationsverfahren (Deammonifikation). Durch die Trennung der beiden Teilschritte Nitritation und Anammox steht ein gegenüber Feststoffen und Schwankungen in der Zulaufqualität sehr robustes Verfahrenssystem zur Verfügung, das im Rahmen des Projekts für die Anwendungsfälle i) Schwachlaststrom Ablauf SEQUESTA-Verfahren, ii) Abreicherung Teilstrom Gärrest (Teilelimination) und iii) Vorbehandlung Schweinegülle zur Indirekteinleitung erprobt und als passendes Anlagenmodul weiterentwickelt werden sollte. Die Entwicklung einer modularen Deammonifikationseinheit (weitgehend vorkonfektioniert, transportabel in Containerbauweise) zum Einsatz bei landwirtschaftlichen Betrieben zur Gülle- und Gärrestbehandlung ist neu und an die Anforderungen des Sektors ausgerichtet. Überlegungen die Deammonifikation dabei lediglich zur Teilabreicherung des Stickstoffgehalts einzusetzen, um den Flächenbedarf für bestimmte Zeiträume oder regional zu reduzieren, ist ebenfalls innovativ. Die einfache Bau- und Betriebsweise könnte gerade für kleinere landwirtschaftliche Betriebe aufgrund der geringen Komplexität ein hohes Umsetzungspotential beinhalten. Die Untersuchungsergebnisse sind in Kapitel 5 „Einsatz und Bewertung der Deammonifikation“ für die zwei relevanten Anwendungsbereiche Stand-Alone (Kapitel 5.2) und als nachgeschaltete Stufe (Kapitel 5.3) zusammengefasst.

Membranfiltration: Zur Ergänzung der Gesamtverfahrenskette wurde die am DVGW-EBI im Rahmen des BMBF-Vorhabens AG-HiPreFer entwickelte Feststoffabtrennung mit keramischen Membranen als Vorbehandlungsstufe für die fraktionierte Eindampfung und die Deammonifikation etabliert. Das DVGW-EBI hat als erstes den Einsatz von keramischen Membranen zur Feststoffabtrennung für die Behandlung von Hydrolysaten aus der ersten Stufe einer Biogasanlage realisiert und nun im beantragten Vorhaben die Technik entsprechend für die Flüssigphase von Gülle und Gärresten erprobt. Die Untersuchungsergebnisse zur weitergehenden Feststoffabtrennung sind in Kapitel 3 „Einsatz und Bewertung der weitergehenden Feststoffabtrennung“ zusammengefasst. Die Ergebnisse der Verfahrensketten und einzelnen Verfahren im Hinblick auf ihr Antibiotika- und ARG-Reduzierungspotential sind in Kapitel 6 zu finden.

In Bild 1 sind die im Projekt betrachteten Verfahren und ihre technischen Zusammenhänge zu sehen. Im Fokus der Untersuchungen standen neben der Verfahrensentwicklung die Qualitäten der Ausgangsströme sowie der erzeugten Stoffströme. Über ein Screening wurden A) die Qualitäten von Gülle und Gärresten ermittelt und anschließend B) die flüssige Phase nach einer groben Feststoffabtrennung und die Potentiale einer Membranfiltration zur weitgehenden Abtrennung aller Feststoffe untersucht. Bei der Direktbehandlung von Gülle mit der Deammonifikation spielt C) die Zusammensetzung des Ablaufs der Anlage mit Hinblick auf Düngewirksamkeit und Stickstoffminderung eine zentrale Rolle. Neben dem erzeugten Ammoniakstarkwasser fallen bei der fraktionierten Eindampfung noch ein Konzentrat und

eine zu behandelnde Kondensatfraktion an. Hierbei bildet die D) nicht verwertbare Kondensatfraktion den Eingangsstrom für die nachgeschaltete Deammonifikation zur Vollreinigung auf Einleiterqualität. Die Verschaltung der Verfahren, wie sie im Projekt betrachtet wurden ist in Bild 2 schematisch dargestellt.

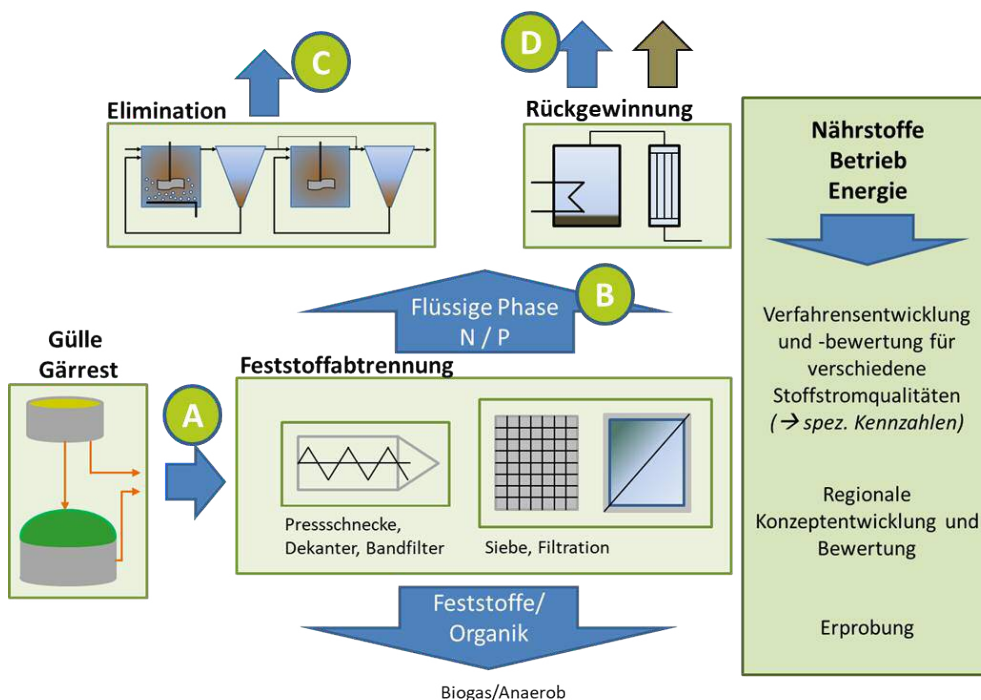


Bild 1 Schematische Darstellung des technischen Projektrahmens mit den Verfahren zur Feststoffabtrennung, Stickstoffelimination und -rückgewinnung sowie den betrachteten Stoffströmen A-D

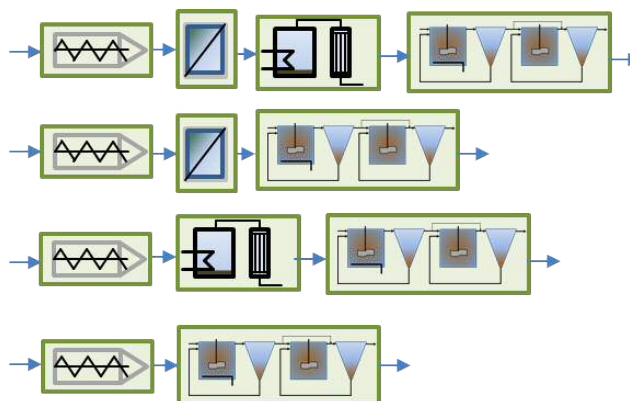


Bild 2 Schematische Darstellung der im Projekt betrachteten Verfahrensketten beginnend mit der einfachen Feststoffabtrennung von Gülle und/oder Gärrest

Die Projektbearbeitung erfolgte in einem Verbund aus dem Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik (Leibniz Universität Hannover), der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (Bereich Wasserchemie und Wassertechnologie) sowie den beiden KMU BIORESTEC GmbH und E&P Anlagenbau GmbH. Während die verfahrensspezifischen Ergebnisse im nachfolgenden Schlussbericht zusammengefasst sind, enthalten die Anhänge A bis C detaillierte Einzelergebnisse der Partner zu den bearbeiteten Schwerpunkten.

2 Charakterisierung der Substratströme Gülle und Gärrest

Im Folgenden wird auf die generelle Charakteristik von Schweinegülle und Gärresten und eine Veränderung der Stoffströme durch eine grobe Feststoffabscheidung eingegangen.

2.1 Substratscreening

Ausgangspunkt für alle Verfahrensweisen bilden die rohe Gülle und die rohen Gärreste, die in Bild 1 mit (A) gekennzeichnet sind. Hierbei können die Gärreste auch teilweise aus Gülle erzeugt sein. Beide im Projektfokus stehenden Stoffströme, Güllen und Gärreste, sind durch hohe Stickstoffkonzentrationen und hohe Feststoffgehalte charakterisiert, die die nachfolgende Verfahrenstechnik vor Probleme stellen kann. Daher werden die Rohsubstrate generell einer Feststoffabtrennung unterzogen. Dies kann über einfache Absetzbecken erfolgen oder elaboriertere Verfahren wie Pressschnecken, Taumelsiebe oder Filtrationsaggregaten. Hierbei entsteht zum einen eine feststoffreiche Phase, die besonders im Falle der Gülle ein erhebliches Biogaspotenzial aufweist und anaerob behandelt werden kann. Die flüssige Phase, in Bild 1 mit (B) markiert, weist je nach Abtrennverfahren einen teils deutlichen Unterschied in ihrer Zusammensetzung auf, denn mit den Feststoffen wird auch ein Großteil des gesamten Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB_{hom}), der Großteil des Gesamtphosphors (P_{ges}) und des organischen Stickstoffs (N_{org}) der flüssigen Phase entzogen. Der gelöste CSB (CSB_{fil}), der Ammonium-Stickstoff ($NH_4\text{-N}$), Nitrat-Stickstoff ($NO_3\text{-N}$) und Nitrit-Stickstoff ($NO_2\text{-N}$) sowie der gelöste Orthophosphatphosphor ($PO_4\text{-P}$) verbleiben fast vollständig in der flüssigen Phase (Hjorth et al. 2010). Während eine Siebung oder Fest-Flüssig-Trennung per Pressschnecke die Feststoffe und deren assoziierten Parameter zwar deutlich reduziert (vgl. Kapitel 2.3), hält eine Membranfiltration nicht nur so gut wie alle Feststoffe zurück, sondern auch Bakterien und teilweise antibiotika-resistente Gene (ARG) (vgl. Kapitel 6). Diese flüssige Phase wird im Anschluss entweder einer Stickstoffelimination – der Deammonifikation – oder einer Stickstoffrückgewinnung – der fraktionierten Eindampfung – zugeführt.

Für die Charakterisierung der Substrate sind zum einen die Feststoffe von großer Bedeutung. Für eine biologische Behandlung spielt allerdings vor allem der CSB als Summenparameter für die enthaltene Organik und $NH_4\text{-N}$ eine besondere Rolle. Bei der biologischen Stickstoffelimination spielt zudem die Säurekapazität (SK) eine wichtige Rolle, da während der Nitrifikation Protonen abgegeben werden und somit Säurekapazität gezehrt wird. Im Rahmen eines Substratscreenings wurden 12 Schweinegülle und 7 Gärreste sowie 2 Kondensate aus der Gärresteindampfung untersucht und der Literatur gegenübergestellt. Gemessen wurde in allen Proben der Trockenrückstand (TR), der organische Trockenrückstand (oTR), der pH, CSB_{hom} , CSB_{fil} , Gesamtstickstoff (N_{ges}), $NH_4\text{-N}$, $NO_2\text{-N}$, $NO_3\text{-N}$, P_{ges} , $PO_4\text{-P}$ und SK. Die Messmethoden des Screenings sind im Anhang B in Kapitel B.1 zu finden. Die vom DVGW-EBI verwendeten Proben für die Untersuchungen zur Membranfiltration werden zusammen mit den Probenahmestellen in Kapitel 2.2 beschrieben und sind im Kapitel 2.1.1 in den Abbildungen orange dargestellt.

2.1.1 Physikochemische Eigenschaften

Die Bandbreite an Werten, die in der Literatur für den CSB, N_{ges} und $NH_4\text{-N}$ von Schweinegülle und Gärresten genannt wird ist groß. Während sich die Werte bei Gülle und Gärresten stark ähneln, weisen Gärreste tendenziell höhere Konzentrationen auf. Dies ist gut an den Mittelwerten des Substratscreenings zu erkennen (siehe Tab. 1). Die Konzentrationen der Gärreste liegen beim CSB um einen Faktor

von etwa 2,5 höher als bei der Gülle während sich die Konzentrationen bei den Nährstoffen ähneln. Säurekapazität und pH liegen bei den Gärresten im Mittel über denen der Güllen. Beide liegen aber im basischen Bereich und bieten mit einem mittleren SK:NH₄-N-Verhältnis 0,10 für die Nitrifikation günstige Rahmenbedingungen (vgl. Kapitel 5).

Tab. 1 Messergebnisse des Substratscreenings (ausgewählte Parameter, Mittelwerte (AM), Standardabweichung (SD))

	pH	CSB _{hom}	CSB _{fil}	N _{ges}	NH ₄ -N	SK
	[-]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mmol/l]
Gülle AM	7,64	24.858	4.555	4.204	2.190	208,9
Gülle SD	0,34	26.631	5.313	2.108	862	88,2
Gärrest AM	8,2	61.158	11.582	5.403	3.317	357,2
Gärrest SD	0,2	8.893	8.893	1.246	1.353	136,3

Zur Einordnung der Messwerte geben die nachfolgenden Grafiken (Bild 3 bis Bild 7) einen Überblick über die Bandbreite der gemessenen Parameter und der in der Literatur gefundenen Bandbreite, die als grauer Balken hinterlegt ist.

CSB (Bild 3): Bis auf eine Messung des CSB_{fil} befinden sich alle Werte innerhalb der in der Literatur genannten Spannweite. Die betrachteten Proben zeigen sehr deutlich den Unterschied, der zwischen den Konzentrationen von CSB_{hom} und CSB_{fil} liegt. Dies ist auf den hohen Gehalt an Feststoffen in beiden Substraten zurückzuführen. Bei den Güllen bedeutet der große Unterschied zwischen CSB_{hom} und CSB_{fil} zudem ein hohes Biogaspotential, das über die Nutzung der abgetrennten Feststoffe in einer Biogasanlage erschlossen werden kann. Die Abtrennung der Feststoffe und der damit verbundenen CSB-Abtrennung ist auch für das CSB_{fil}:NH₄-N-Verhältnis, das für eine Deammonifikation als optimal gilt (vgl. Kapitel 5), vorteilhaft.

Stickstoff (Bild 4): Auch die Messwerte für N_{ges} und NH₄-N der Schweinegülle und Gärreste decken sich mit den Angaben in der Literatur. Dass die Konzentrationen von N_{ges} deutlich über denen von NH₄-N liegen ist auch hier an den hohen Feststoffgehalt der Substrate geknüpft. Während eine Feststoffabtrennung den N_{ges}-Gehalt deutlich senken kann, verändert sich die NH₄-N-Konzentration hierdurch nicht, da Ammonium gezwungenermaßen in der flüssigen Phase vorliegt.

Säurekapazität (Bild 5): Die Messwerte der Säurekapazität erstrecken sich sowohl bei der Schweinegülle als auch bei den Gärresten über die gesamte Spanne der Literatur. Eine Gärrestprobe weist zudem eine unerwartet hohe Säurekapazität auf. Die Säurekapazität ist besonders in Verbindung mit der NH₄-N-Konzentration für die Nitrifikation relevant (vgl. Kapitel 5).

pH-Wert (Bild 6): Am deutlichsten unterscheiden sich die untersuchten Güllen und Gärreste im pH-Wert, auch wenn die Bandbreite in der Literatur erhebliche Überschneidungen vermuten lässt.

TR (Bild 7): Sowohl bei den untersuchten Güllen und Gärresten zeigt sich im TR eine große Bandbreite, die sich auch in den Werten unbehandelter Güllen und Gärreste in der Literatur wiederfindet. Erst nach einer Feststoffabtrennung engt sich der immer noch recht große Bereich etwas ein. Beim Blick auf den TR gilt es zu beachten, dass erhöhte TR-Gehalte tendenziell auch mit erhöhten CSB_{hom}-, N_{ges}- und P_{ges}-Konzentrationen einhergehen.

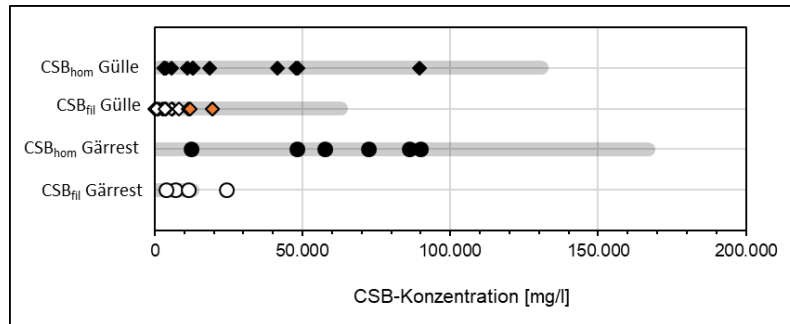


Bild 3 Gemessene CSB-Konzentrationen (homogenisiert und filtriert) von Schweinegülle und Gärresten mit dem in der Literatur gefundenen Bereich (grau hinterlegt) und den Messwerten der DVGW-EBI (orange). Literaturquellen Schweinegülle: CSB_{hom} (Magrí et al. 2012; Massé et al. 2007), CSB_{fil} (Kalyuzhnyi et al. 2000; Masse et al. 2005); Literaturquellen Gärrest: CSB_{hom} (Akhiar et al. 2017; Bayard et al. 2015), CSB_{fil} (Zielińska et al. 2022; Abu Hajar et al. 2016)

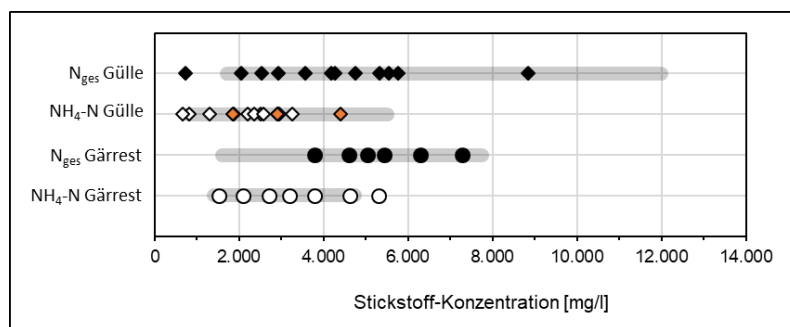


Bild 4 Gemessene Stickstoff-Konzentrationen (N_{ges} und NH_4-N) von Schweinegülle und Gärresten mit dem in der Literatur gefundenen Bereich (grau hinterlegt) und den Messwerten der DVGW-EBI (orange). Literaturquellen Schweinegülle: N_{ges} (Pizzul et al. 2018; Chadwick et al. 2000), NH_4-N (Ahn et al. 2010; LAZBW 2020); Literaturquellen Gärrest: N_{ges} und NH_4-N (Yamamoto et al. 2011; Czekala 2022)

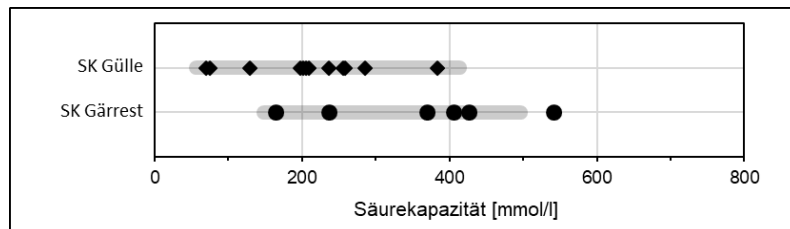


Bild 5 Gemessene Säurekapazität von Schweinegülle und Gärresten mit dem in der Literatur gefundenen Bereich (grau hinterlegt). Literaturquellen Schweinegülle: (Masse et al. 2005; Mondor et al. 2008); Literaturquellen Gärrest: (Akhiar et al. 2017)

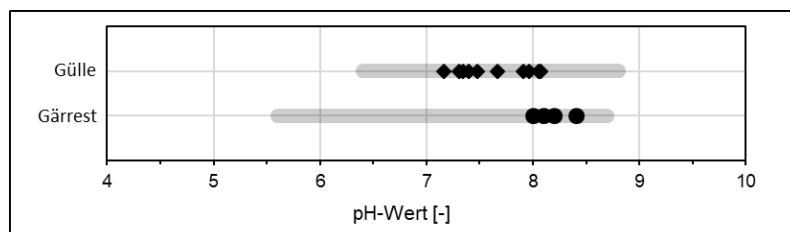


Bild 6 Gemessener pH-Wert von Schweinegülle und Gärresten mit dem in der Literatur gefundenen Bereich (grau hinterlegt). Literaturquellen Schweinegülle: (Raby et al. 2013; Choi et al. 2005); Literaturquellen Gärrest: (Barampouti et al. 2020; Bayard et al. 2015)

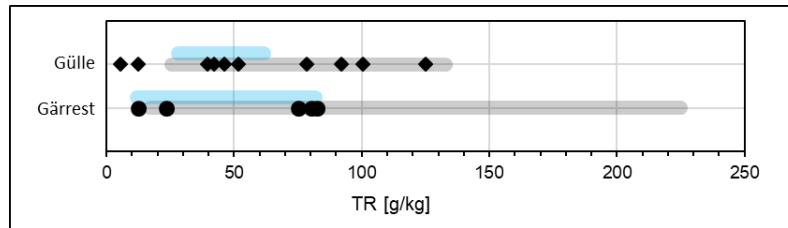


Bild 7 Gemessener TR von Schweinegülle und Gärresten mit dem in der Literatur gefundenen Bereich (roh: grau hinterlegt, flüssige Phase: blau hinterlegt). Literaturquellen Schweinegülle: Rohsubstrat (Møller et al. 2002; Pizzul et al. 2018), flüssige Phase (Thygesen et al. 2012; Ahn et al. 2010); Literaturquellen Gärrest: Rohsubstrat und flüssige Phase (Akhiar et al. 2017)

2.1.2 Nährstoffverhältnisse (CSB_{fil}:NH₄-N, SK:NH₄-N)

Das Verhältnis von verfügbarem Kohlenstoff, in diesem Fall über den CSB_{fil} abgeschätzt, zu Ammoniumstickstoff spielt eine besondere Rolle, da

- zum einen ein Teil des Stickstoffs in den Zellen der Bakterien gebunden und über den Schlammanfall, der von den CSB-abbauenden heterotrophen Bakterien dominiert wird, aus dem Abwasser entfernt wird und
- zum anderen für die Elimination des Stickstoffs aus dem Wasser (Reduktion des bei der Nitrifikation des Ammonium-Stickstoffs gebildeten Nitrats zu elementarem Stickstoff (N₂) = Denitrifikation) CSB benötigt wird (Denitrifikation: CSB_{fil}:NH₄-N-Verhältnis von ca. 5,8 benötigt, Deammonifikation < 2 (siehe auch Kapitel 5).

Das Verhältnis von 5,8 erreicht bzw. überschreitet nur eine Gülleprobe mit einem Verhältnis von 6,6. Der Großteil der Proben (10 von 18) erreicht nur ein CSB_{fil}:NH₄-N-Verhältnis zwischen 1,9 und 4,5. Die restlichen 7 Proben liegen unterhalb von 1,1. Eine Probe (Gülle 5) erreicht sogar lediglich ein CSB_{fil}:NH₄-N-Verhältnis von 0,03. Die beiden Kondensate aus der habtechnischen und großtechnischen Anlage zur Gärresteindampfung bleiben auch beide mit 0,2 und 0,1 weit unter den empfohlenen 5,8 für eine Umsetzung über die Denitrifikation (vgl. Bild 8). In der Literatur werden für Schweinegülle sowohl Werte unterhalb von 5,8 genannt, wie 2,1 (Boursier et al. 2005), 3,9 und 4,6 (Choi et al. 2005), als auch Werte deutlich darüber, wie 8,5 (Choi et al. 2005) oder 12,4 (Ahn et al. 2006). Der Vergleich der für das Kondensat ermittelten Werte mit der Literatur ist schwierig, da in der Praxis bei der Eindampfung der Gärreste häufig die Volumenreduktion im Vordergrund steht. Durch eine Versäuerung wird der Ammoniumstickstoff im Konzentrat gehalten und findet sich somit nicht in den Kondensaten wieder. Nur in einer Veröffentlichung wurde ein Wert von 0,03 über die Annahme von Mittelwerten aus der Literatur errechnet (Guercini et al. 2014). Auch bei Kondensaten aus der Klärschlamm-trocknung, die als Vergleich herangezogen werden können, überschreitet das CSB:NH₄-N selten einen Wert von 2 (Reiter und Beier 2023).

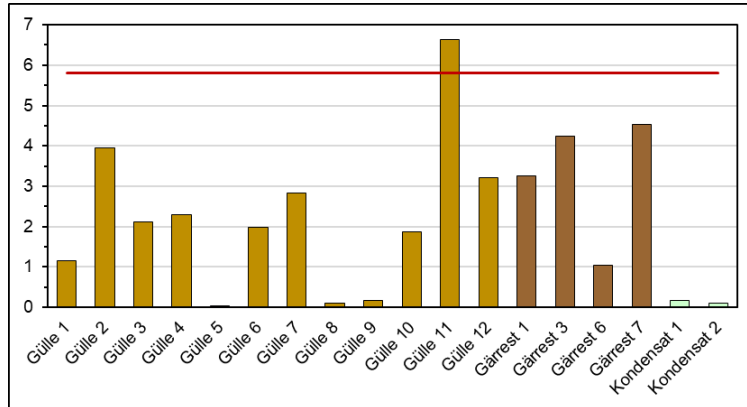


Bild 8 CSB_{fil}:NH₄-N-Verhältnis in den gemessenen Proben. Die rote Linie markiert den für eine Nitrifikation/Denitrifikation empfohlenen Mindestwert von 5,8

Neben dem Verhältnis von CSB_{fil} zu NH₄-N ist das Verhältnis von NH₄-N zur Säurekapazität entscheidend für eine erfolgreiche Deammonifikation. Die Säurekapazität ist für die Oxidation von Ammonium zu Nitrit ausschlaggebend. Das optimale Verhältnis von NH₄-N zu NO₂-N in der Anammox liegt bei 1:1,32 wodurch sich eine nötige Oxidation von gut 56 % des enthaltenen NH₄-N zu NO₂-N ergibt. Hierfür werden für 1 mg NH₄-N stöchiometrisch 0,14 mmol SK benötigt. Aus diesen beiden Anforderungen ergibt sich ein für die Deammonifikation optimales SK:NH₄-N-Verhältnis von 0,078, das in Bild 9 als rote Linie dargestellt ist. Eine vergleichsweise hohe Säurekapazität bietet zwar aufgrund des Puffersystems eine erhöhte pH-Stabilität, sorgt allerdings für eine Oxidation von mehr als 56 % des Ammoniums. Das Verhältnis von NH₄-N zu NO₂-N muss daher in der Anammoxstufe über einen Bypass mit frischem Substrat eingestellt werden.

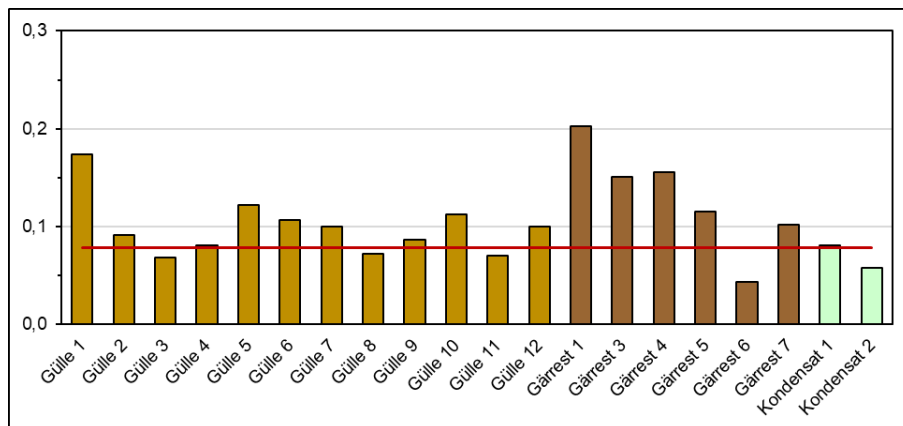


Bild 9 SK:NH₄-N-Verhältnis in den gemessenen Proben. Die rote Linie markiert den Wert von 0,078, der für eine optimale Deammonifikation benötigt wird

Die Säurekapazität wird leider selten in Kombination mit Ammoniumstickstoff in den Veröffentlichungen mit angegeben, weshalb hier nicht viele Literaturwerte herangezogen werden können. Für Schweingülle konnten nur Werte in drei Veröffentlichungen ermittelt werden. Dies sind Verhältnisse von 0,03 (Zhang et al. 2011), 0,1 und 0,11 (Magrí et al. 2012), und 0,23 (Ahn et al. 2010). Für Gärreste konnten in der Literatur keine SK/NH₄-N-Verhältnisse ermittelt werden, da entweder nur der NH₄-N-Gehalt ohne Säurekapazität oder umgekehrt angegeben war. Für Kondensate aus der Gärresteindampfung gilt das gleiche. Bei Kondensaten aus der Trocknung von Klärschlämmen sind SK/NH₄-N-Verhältnisse von 0,04 – 0,19 (Reiter und Beier 2023) und 0,02 – 0,09 (Beier et al. 2018) bekannt.

2.1.3 Saisonale Schwankungen

Bei dem Betrieb landwirtschaftlicher Biogasanlagen treten saisonale Schwankungen der Zusammensetzung der Gärreste selten auf, da die Anlagen in der Regel aus einer vorgehaltenen Substratmiete beschickt werden. Das bedeutet, dass das Substrat, das zwar Saisonal geerntet wird, in vergleichmäßiger Menge und Zusammensetzung zugegeben wird. Bei der modernen Schweinezucht, bei der die Ferkelproduktion weitestgehend von der natürlichen saisonalen Schwankung entkoppelt ist, bleibt die Zusammensetzung der Tiere (Alter, Geschlecht, Anzahl) über den Verlauf des Jahres ebenfalls recht konstant (Lindermayer et al. 2013). Saisonale Schwankungen in der Zusammensetzung der Gülle sind daher gering. Einen dominanten Einfluss auf die Güllequalität haben die Stallung, die Fütterung oder mögliche anaerobe Prozesse während der Lagerung wie eine Versäuerung oder die Hydrolyse des organischen Stickstoffs (Møller et al. 2002). Im Hinblick auf die Konzentration sind die genutzte Menge an Waschwasser zum Reinigen der Ställe oder mögliche Futterreste, die während der Reinigung in der Gülle landen die dominanten Einflussfaktoren (Choi et al. 2005). Um einen Einblick über die Schwankungen in der Güllequalität über einen längeren Zeitraum zu bekommen, wurde an einem landwirtschaftlichen Standort die Schweinegülle über einen Zeitraum von 9 Monaten regelmäßig (alle 3 – 14 Tage) untersucht. Die Ergebnisse des Monitorings sind in dem Artikel veröffentlicht, der unter anderem aus dem Projekt KompaGG-N heraus veröffentlicht wurde (Reiter und Beier 2023). Obwohl es zu teils erheblichen Schwankungen bei allen Parametern kam, konnte kein saisonales Muster erfasst werden. Jedoch beschreiben $\text{NH}_4\text{-N}$, SK und Leitfähigkeit (LF) in etwa den gleichen Verlauf über den Beobachtungszeitraum. Der CSB_{hom} scheint dem Verlauf des TR zu folgen, was allerdings aufgrund der wenigen Messpunkte beim TR weiter beobachtet werden muss. Der CSB_{fil} schwankt unabhängig vom CSB_{hom} . Am stärksten korrelieren $\text{NH}_4\text{-N}$ und LF ($r = 0,65$) sowie LF und pH ($r = 0,55$).

2.1.4 Biologische Hemmung

Bestimmte Stoffe im Abwasser, wie bspw. Schwermetalle, haben einen Einfluss auf die an der Abwasserreinigung beteiligten Mikroorganismen. Dies kann sich in einer reversiblen Hemmung des Umsatzes zeigen oder aber in einem irreversiblen Umsatzzusammenbruch aufgrund von Toxizität. Zu Beginn der Planung einer biologischen Abwasserreinigung gilt es also zu prüfen, ob ein Abwasser dafür überhaupt geeignet ist. Im Rahmen des Projektes wurde eine mögliche Hemmung der Nitrifikation (bzw. Nitritation) durch die Zugabe von Gülle, Gärrest und Kondensat aus der fraktionierten Eindampfung untersucht. Zum einen führt eine Hemmung dieses ersten Schritts der Deammonifikation durch das verringerte Nitritangebot direkt auch zu Umsatzeinbußen in der nachfolgenden Anammoxstufe zum anderen ist die Konzentration an möglichen Hemmstoffen in der ersten Stufe und vor möglichen Oxidationsprozessen am höchsten einzustufen. Verglichen wurden die bei Substrateinsatz (100 %) maximal erreichten Aktivitäten, gemessen anhand der spezifischen Sauerstoffzehrungsrate (engl. Specific Oxygen Uptake Rate, SOUR), im Vergleich zu einem verdünnten Ansatz (50 %) und einem Referenzansatz. Der detaillierte Versuchsaufbau und -ablauf ist im Anhang B in Kapitel B.3 ausgeführt. Bei der Durchführung der Hemmversuche wurde darauf geachtet, dass nur in den Substraten enthaltene Stoffe, die prozesstechnisch nicht angepasst werden können, evaluiert werden. Das heißt im Einzelnen: Besonders bei den hohen $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt und pH-Wert liegt ein großer Teil des Ammoniums als Ammoniak (NH_3) vor. Bei einer starken Nitritbildung ist zudem mit hohen Konzentrationen an Salpetriger Säure (HNO_2) zu rechnen. Das Vorkommen beider Stoffe ist allerdings an den herrschenden pH-Wert gebunden, sodass hemmende Konzentrationen umgangen werden können. Daher wurde für die Versuche der pH-Wert angepasst, um eine Stickstoffhemmung zu verhindern.

Bei den untersuchten Proben konnte keine unmittelbare Hemmung durch in ihnen enthaltenen Stoffen beobachtet werden¹. Häufig übersteigt die Aktivität der Ansätze mit (verdünntem) Substrat diejenige der Referenz, wie in Tab. 2 zu sehen ist.

Tab. 2 Maximale SOUR der Versuchsansätze und ihre Abweichung zur Referenz

	Ansatz	Maximale SOUR [mgO₂/(g_{oTS}*h)]	Abweichung zur Ref. [%]
Gülle Nr. 1	A (100 %)	14,0	-2,3
	B (50 %)	18,4	28,0
	D (Ref.)	14,4	-
Gülle Nr. 2	A (100 %)	63,4	-4,2
	B (50 %)	66,5	0,4
	D (Ref.)	66,2	-
Gülle Nr. 3	A (100 %)	55,3	12,7
	B (50 %)	66,0	34,5
	D (Ref.)	49,0	-
Gärrest	A (100 %)	19,6	22,1
	B (50 %)	19,4	21,2
	D (Ref.)	16,0	-
Modellkondensat	A (100 %)	68,2	22,6
	B (50 %)	55,7	0,2
	D (Ref.)	55,6	-

Für die Anammox sind hohe Nitrit-Konzentrationen NO₂ und Sauerstoffgehalte als den Umsatz einschränkende Substrate bekannt. Wobei eine Hemmung der Anammox durch Sauerstoff im Gegensatz zu NO₂ leicht reversibel ist (DWA 2019; Joss et al. 2011; Huang et al. 2022). Vom DVGW-EBI wurde ein Hemmversuch zur Anammox durchgeführt (vgl. Anhang C, Kapitel 3.5). Die Versuche sind hier nicht weiter aufgeführt, da die Prozessbedingungen – im Besonderen die Kontrolle des pH als wichtige Kenngröße – nicht mit einem großtechnischen Betrieb vergleichbar sind. Auch die Wichtigkeit des pH-Werts wird in Kapitel 5.2.3 eingegangen. Die Ergebnisse weisen allerdings bereits auf die bekannte Konkurrenz von schnell-wachsenden heterotrophen Denitrifikanten mit den für den Anaeroben Ammoniumoxidation verantwortlichen Bakterien um das NO₂ hin, was bei erhöhten Konzentrationen von organischem Kohlenstoff den Umsatz der Anammox mindert (Molinuevo et al. 2009).

2.2 Probenahme und Charakterisierung von GülLEN als Ausgangssubstrat für die Untersuchungen zum Einsatz von Membranverfahren zur Feststoffabtrennung (DVGW-EBI)

Da die Untersuchungen der Membranverfahren mit ausgewählten Proben von Schweinegülle aus durchgeführt wurden, werden nachfolgend die Probenahmestellen gesondert beschrieben. Die GülLEN des Substratscreenings sind in Anhang B näher beschrieben.

Probenahmestelle Nr. 1 – Eisingen (Standort 1):

¹ Da in biologischen Systemen immer natürliche Schwankungen auftreten können, wurde erst ein negatives Abweichen zur Referenz von mehr als 5 % als Hemmung gewertet.

Auf dem Bauernhof in Eisingen werden 150 bis 200 Tiere gehalten. Die Gülle fließt in einen außenliegenden Behälter. Der Behälter hat einen Durchmesser von ca. 15 m und die Gülle wird in diesem Behälter über einige Monate gesammelt. Die Gülle wird dann als Düngemittel verwendet.

Bedingt durch die Lagerung bildet sich auf der Oberfläche eine feste Schicht aus, die die Probenahme erschwert. Die Schicht kann mittels eines Rührers (bereits vor Ort installiert) nach ca. 30 Minuten aufgebrochen werden, so dass die flüssige Gülle entnommen werden kann. Bild 10 zeigt die Stelle der Probenahme.



Bild 10 (A) Standort und (B) Probenahme der Schweinegülle bei Probenahmestelle Nr. 1 (Eisingen)

Probenahmestelle Nr. 2 – Neibsheim (Standort 2)

Der Hof in Neibsheim hat im Durchschnitt 450 bis 500 Schweine, entsprechend ist der außenliegende Gülle-Behälter größer dimensioniert als in Eisingen. Es handelt sich hier um einen Bio-Bauernhof.

Im Schweinestall befinden sich Güllekanäle, die in einen unterirdischen Zentralkanal münden. Vom Zentralkanal aus fließt die Gülle in den außenliegenden Behälter. Man kann am Zentralkanal durch ein Abdeckgitter am Boden die Proben entnehmen, sodass frische Gülle entnommen werden kann, die sich noch in flüssiger Form befindet, bevor sie in den Gülle-Behälter gelangt. Bild 11 zeigt die Stelle der Probenahme in Neibsheim.



Bild 11 (A) Standort und (B) Probenahme der Schweinegülle bei Probenahmestelle Nr. 2 (Neibsheim)

Probenahmestelle Nr. 3 – Hohenheim (Standort 3)

Die dritte Probenahmestelle befindet sich an der Versuchsstation der Universität Hohenheim „Unterer Lindenhof“. Der Schwerpunkt der Forschungsaktivitäten des Unteren Lindenhofs, einer Außenstelle der Versuchsstation Agrarforschung, liegt auf der Nutztierhaltung und Tierzucht speziell von Rindern, Schweinen, Schafen und Kleintieren.

Die Anzahl an Tiere im „Unterer Lindenhof“ ist gering (ca. 20) und die Gülle ist eine Mischung der Gülle von Sauen und Ferkeln. Außerdem wird die Güllegrube oft und intensiv gereinigt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Gülle verdünnt ist. Die Probenahmestelle 3 wurde aufgrund der besonderen Randbedingungen final nicht berücksichtigt, da mit Blick auf die praxisorientierte Verfahrensbeurteilung nur Proben von realen Mastbetrieben in die Untersuchung aufgenommen wurden.

Bild 12 zeigt die Probenahme in Hohenheim.



Bild 12 (A) Standort und (B) Probenahme der Schweinegülle bei Probenahmestelle Nr. 3 (Hohenheim)

Die durch das EBI durchgeführte Charakterisierung der entnommenen Schweinegülle-Proben erfolgte für die nachfolgend gelisteten Parameter, die Analysemethodik ist dem Anhang C zu entnehmen.

- suspendierten Feststoffe (engl. Totals Suspended Solids, TSS)
- DOC (gelöster organisch gebundener Kohlenstoff, engl. Dissolved Organic Carbon)
- TC (gesamter Kohlenstoff, engl. Total Carbon)
- Chemische Sauerstoffbedarf (CSB)
- niedermolekulare organische Säuren
- TN (gesamter Stickstoff, engl. Total Nitrogen),
- Ammonium-N ($\text{NH}_4\text{-N}$) und Nitrat-N
- Ausgewählte Kationen und Anionen

2.3 Abtrennung grober Feststoffabtrennung

Grobe Feststoffe können für die Verfahrenstechnik der Gülle- und Gärrestbehandlung Probleme darstellen. Bei der fraktionierten Eindampfung stellen sie hinsichtlich der maximalen Volumenreduzierung einen limitierenden Faktor dar. Einerseits muss das resultierende Konzentrat nach der Eindampfung pumpfähig bleiben, um die anschließende Förderung in das Gärrestlager sicherzustellen, andererseits können zu hohe Feststoffkonzentrationen zu Anhaftungen an den Wärmetauschern führen und somit die Wärmeübertragung beeinflussen und damit einen erhöhten Wartungs- und Reinigungsaufwand verursachen. Bei der Deammonifikation gilt es Verstopfungen und Zöpfe zu vermeiden. Die fraktionierte Eindampfung stellt aber im Hinblick auf Feststoffe das deutlich sensiblere Verfahren dar. Zur Ermittlung

eines möglichen Zusammenhangs zwischen den Substrateigenschaften und dem nach der Eindampfung resultierenden Fließverhalten des Konzentrats wurden im Labormaßstab Viskositätsbestimmungen durchgeführt. Das Ziel war dabei die Identifizierung einer Korrelation der Feststoffparameter mit der Viskosität, welche ggf. auf weitere Substrate angewendet und somit zur zukünftigen Abschätzung einer maximal möglichen Volumenreduzierung genutzt werden kann. Darüber hinaus wurden halbtechnische Versuche mit einer Vibrationstaumelsiebmaschine zur Untersuchung einer weitergehenden Feststoffabtrennung durchgeführt und die dabei erzeugte Flüssigphase anschließend eingedampft. Das Ziel war hierbei die Ermittlung eines ggf. positiven Einflusses auf die Stickstoffrückgewinnung und Volumenreduzierung.

2.3.1 Viskositätsbestimmung

Die Eigenschaften der untersuchten Substrate (Input und Konzentrat) sind in Tab. 3 zusammengefasst. Bild 13 enthält die im Konzentrat gemessenen Viskositätswerte in Abhängigkeit des Glühverlusts. Mit zunehmendem Glühverlust und damit höherem organischen Anteil ist tendenziell eine höhere resultierende Viskosität zu beobachten. Für Substrat 3 war in der Probe zudem noch ein hoher Anteil an Strohresten enthalten, was in einer Viskosität von 40.000 mPa*s resultierte und damit deutlich oberhalb der übrigen Werte lag. Dies verdeutlicht die hohe Beeinflussung der Viskosität neben dem oTR auch durch die Partikelzusammensetzung und vor allem dem Anteil an faserhaltigen Partikeln. Laut Herstellerangaben können zwar Schlämme mit einer Viskosität bis zu 3 Millionen mPa*s gefördert werden, allerdings geht dies mit einer zum Teil deutlichen Erhöhung der erforderlichen Antriebsleistung einher.

Zur Ermittlung eines Zusammenhangs zwischen der Viskosität und dem Trockenrückstand wurde zudem während der Eindampfung von Substrat 1 und Substrat 2 über die Versuchsdauer Konzentrat bei unterschiedlicher Volumenreduzierung entnommen. Die in den Konzentraten gemessenen Viskositätswerte sind in Bild 14 dargestellt. Im Vergleich beider Substrate ist bereits vor der Eindampfung eine deutliche Abweichung der jeweiligen Viskositätswerte festzustellen. Im Verlauf der Eindampfung resultiert für Substrat 1 nach einer 65%-igen Volumenreduzierung und einem TR von 11,1 % eine Viskosität von 5.500 mPa*s, während Substrat 2 bereits vor der Eindampfung bei einem TR-Gehalt von 6,1 % mit 7.000 mPa*s eine höhere Viskosität aufweist. Damit lässt sich kein direkter Zusammenhang zwischen Trockenrückstand und Viskosität feststellen.

Tab. 3 Substrateigenschaften und Ergebnisse der Viskositätsbestimmungen

	Volumenreduzierung [%]	TR [% FM]	oTR [% FM}	Glühverlust [%]	Viskosität [mPa*s]
Substrat 1	0	5,4	3,9	72	65
	65	15,5	11,1	72	5.500
Substrat 2	0	7,8	6,1	78	7.000
	30	11,1	8,7	78	13.000
Substrat 3	0	8,3	6,3	76	7.000
	40	14,0	10,6	76	40.000
Substrat 4	0	8,1	5,7	70	950
	50	17,4	12,2	70	4.500
Substrat 5	0	7,5	4,7	64	170
	60	20,1	12,9	64	4.400

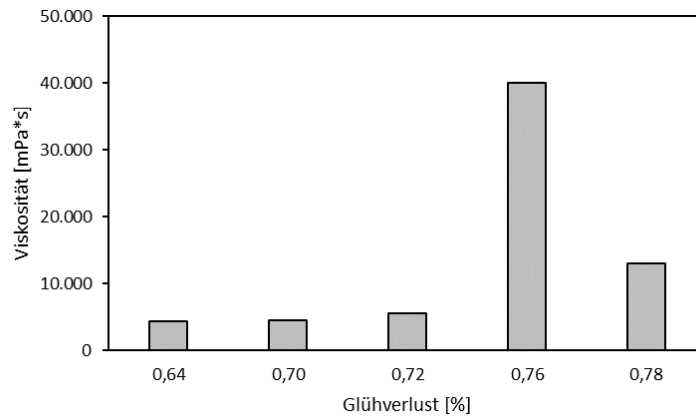


Bild 13 Viskosität im Konzentrat nach Eindampfung

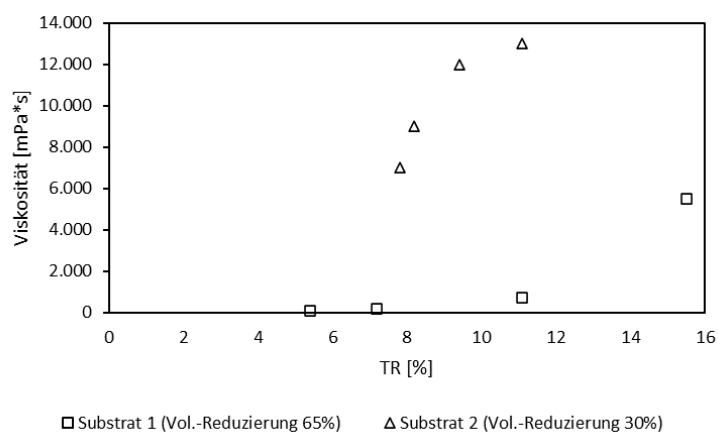


Bild 14 Viskosität bei unterschiedlichem Trockenrückstand

2.3.2 Weitergehende Feststoffabtrennung mittels Vibrationstaumelsiebmaschine

Zur Untersuchung einer weitergehenden Feststoffseparation wurde eine Vibrationstaumelsiebmaschine angemietet und hinsichtlich der resultierenden Volumina und Feststoffgehalte erprobt (siehe Bild 15). Als Substrat wurde Gärrest einer in der Nähe zum Versuchsstandort befindlichen Biogasanlage (Mais, Schweinegülle, Schmutzwasser) eingesetzt. Die Eigenschaften des untersuchten Gärrests sowie die Versuchsergebnisse sind in Tab. 4 zusammengefasst. Insgesamt konnte durch den Einsatz des Siebs das Volumen um etwa 23 % reduziert werden. Bezogen auf den Feststoffgehalt konnte eine Reduzierung von 4,7 % TR im Input auf 3,2 % TR in der Flüssigphase erzielt werden, was einer Feststoffabscheidung von 42 % entspricht. Im Anschluss an die Untersuchung zur Feststoffabtrennung erfolgte die Eindampfung der produzierten Flüssigphase (siehe Kapitel 4.2.1.3). Zusammengefasst ist festzuhalten, dass im Hinblick auf die Feststoffabtrennung eine Vibrationstaumelsiebmaschine als vorgeschaltete Stufe zur mechanischen Separation bspw. mittels Pressschneckenseparator durchaus in Betracht zu ziehen ist, um die für die Eindampfung erforderlichen Feststoffgehalte von etwa 4 – 6 % TR zu erreichen. Hinsichtlich der Stickstoffrückgewinnung sind allerdings keine Vorteile gegenüber der üblichen mechanischen Separation erkennbar.

Tab. 4 Resultierende Feststoffgehalte nach Vibrationstaumelsiebmaschine

V_{Input}	TR_{Input}	$V_{\text{Flüssigphase}}$	$TR_{\text{Flüssigphase}}$	$V_{\text{Feststoff}}$	$TR_{\text{Feststoff}}$	Feststoffabscheidung
[l]	[%]	[l]	[%]	[l]	[%]	[%]
920	4,7	710	3,2	210	8,6	42



Bild 15 Vibrationstaumelsiebmaschine zur Untersuchung einer weitergehenden Feststoffseparation von Gärrest

3 Einsatz und Bewertung der feinen Feststoffabtrennung

Die Tierhaltung in Deutschland wirft aufgrund der großen Menge an Gülle, die dort produziert wird, Umweltbedenken auf. Die Gülle ist reich an Nährstoffen wie Stickstoff, Phosphor und Kalium, die bei unsachgemäßer Entsorgung die Umweltkompartimente (Wasser, Boden, Luft) gefährden. Diese Verschmutzung kann durch die Freisetzung von Ammoniak und Lachgas in die Atmosphäre und die Auslaugung von Nitrat ins Grundwasser auftreten, was zur Eutrophierung von Oberflächengewässern führt. Überschüssige Nährstoffe in der Gülle können auch toxische Algenblüten und Sauerstoffmangel in aquatischen Ökosystemen verursachen. Als Antwort auf dieses Problem hat die Europäische Union Leitlinien zur Regulierung des Grundwasserschutzes umgesetzt (Haneklaus et al. 2016; Giola et al. 2012; Wick et al. 2012; Petersen et al. 2007; Ledda et al. 2013; Clarisse et al. 2009).

Die Gülle hat jedoch aufgrund ihrer für Pflanzen essentiellen Nährstoffe und ihres Potenzials für die Produktion von Biogas immer noch einen hohen Wert in der Landwirtschaft. Es wurden mehrere Nährstoffrückgewinnungsverfahren aus Gülle entwickelt, darunter die Calciumphosphatfällung, Struvitfällung und Ammoniakstrippung. Diese Verfahren erfordern jedoch den Einsatz von Chemikalien und Energie. Konventionelle mechanische Verfahren wie Sedimentation, Zentrifugation und Druckfiltration sind ebenfalls begrenzt (Riaño et al. 2011).

Ein alternativer Ansatz ist die Verwendung von Membranen, die nährstoffreiche, partikel- und pathogenfreie getrennte Ströme aus Schweinegülle mit vergleichsweise niedrigeren Betriebs- und Wartungskosten produzieren können. Mikrofiltration (MF) und Ultrafiltration (UF) sind zwei Membranverfahren, die feste Partikel bzw. gelöste Nährstoffe aus der Gülle abtrennen können. MF kann Partikel im Bereich von 0,1 bis 10 μm zurückhalten, während UF Partikel im Bereich von 5 bis 200 nm zurückhält. Daher eignet sich MF gut zur Entfernung von Partikel-bezogenen Nährstoffen wie P, während UF gelöste Nährstoffe wie N und K im Permeat sammeln kann (Gerardo et al. 2013).

Es lässt sich jedoch allein mit der MF-Technologie keine konzentrierte Nährstoffströmung produzieren, welche für die Nachfrage des Düngemittelmarktes notwendig wäre. Bisher wurden keine Studien zur Weiterbehandlung von MF-Permeaten mit einer bekannten Vakuum-Evaporationstechnik durchgeführt. Diese energiesparende, vakuumgestützte Technik erzeugt ein reineres und konzentrierteres Produkt. Mit einem Stickstoffgehalt von 6% w/w kann die konzentrierte Ammoniumsulfatlösung zu einem Preis von € 0,35 pro kg^{-1} N verkauft werden, was es zu einer profitablen und nachhaltigen Lösung für die Landwirtschaft macht (Masse et al. 2007).

Weiterhin sind Membranfiltrationsprozesse wie UF, Nanofiltration (NF) und Umkehrosiose (RO) wirksame ARG-Entfernungstechniken, die dazu beitragen können, den ARG-Eintrag in die Umwelt zu minimieren. Der Prozess entfernt dann nicht nur ARGs, sondern reduziert auch das Abfallvolumen und kann auch eine stickstoffreiche Konzentratströmung erzeugen, die als Dünger verwendet werden kann (Ledda et al. 2013).

Die Ziele des DVGW-EBI im Rahmen des KompaGG-N-Projekts lauteten wie folgt:

- Auslegung und Betrieb der Mikrofiltrations-Membrananlage (MF) (AP2.1)
- Auswahl geeigneter Schweinemast-Bauernhöfe in Baden-Württemberg und Probenahme von Gülle (AP2.1)
- Charakterisierung der Gülleproben (AP2.1)
- Untersuchungen zur Behandlung von Gülle durch Anammox-Verfahren (AP 2.2).
- Erste Schritte zur Entwicklung der Messmethode zur Messung von Antibiotika in Gülle (AP3.6)

- Versuche mit der Kombination von MF und Nanofiltration NF zur Entfernung von ARGs aus Gülle (AP 3.6).
- Prüfung des Rückhalts relevanter ARGs/ Antibiotikaresistenter Bakterien (ARBs) in allen geplanten Behandlungsschritten (AP 3).
- Bereitstellung eines Instruments zur Optimierung der Prozesskette entsprechend der Bedürfnisse des Betreibers und der Region (AP 4).

Im aktuellen Kapitel des Gesamtberichts sind die Ergebnisse der Verfahrenserprobung und Optimierung der Mikrofiltrations-Membrananlage (AP 2.1, 3.6 und AP 4) beschrieben. Die Auswahl und Charakterisierung der hierfür verwendeten Gülleproben (AP 2.1) ist in Kapitel 2.2 zu finden, Ergebnisse zur Keimreduzierung finden sich in Kapitel 6. Die ausführliche Zusammenstellung aller Versuche und Methoden ist im Anhang C zu finden.

3.1 Auslegung und Betriebsweisen der MF und NF-Membrananlage

3.1.1 Auslegung und Betriebsweisen der MF-Membrananlage

Eine Laboranlage (Cross-Flow Betrieb) wurde zusammen mit der Firma Atec Automatisierungstechnik GmbH für die MF-Membranfiltration (Bild 16) zur Festflüssig-Trennung von Schweinegülle ausgelegt und erworben. Die wichtigsten Eigenschaften des Cross-Flow Membransystem sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tab. 5 Eigenschaften der MF-Membrananlage

	Überströmungs- geschwindigkeit	Ziel-Flux	Arbeitsdruck	Filtrationsdauer
Einheit	[m/s]	[L/h m ²]	[bar]	[Wochen]
Betriebsbedingungen	2 – 3	20-30	1	2 – 4

Die MF-Membrananlage besitzt zwei Membrangehäuse für Rohrmembranen (1 m x 25 mm) (B1). Verschiedene Behälter (Arbeitstank (B2), Rückspültank (B3) und Reinigungsmitteltank (B4)) sind ebenfalls in die Anlage integriert. Aus dem Feedtank (B2) (Fassungsvermögen von circa 130 L) wird die Gülle kontinuierlich mit einer Pumpe auf Betriebsdruck gebracht und gelangt in die zwei parallelgeschalteten Membrangehäuse/Membranmodule. Die Anlage ist mit verschiedenen Sensoren (z.B. Druck in Feed und Konzentrat, Feedfluss, Temperatur) ausgestattet. Die nachfolgend beschriebenen Betriebskonzepte wurden im Laufe der Untersuchungen verwendet:

Batch Betrieb mit Feed-/Arbeitstank B2:

Der Arbeitstank (B2) wird mit der Gülle gefüllt. Nach der Membranfiltration (B1) verlässt das Permeat die Anlage kontinuierlich über den Rückspültank (B3) in Richtung Permeattank. Das Konzentrat in B1 (Filtrationstank) wird zu B2 (Feed/Arbeitstank) zurückgepumpt. Die Zusammensetzung der Lösungen in den Behältern B1 und B2 ist damit sehr ähnlich. Das Konzentrat bleibt in der Anlage. Nachdem die erforderliche Menge an Permeat produziert wurde, wird die Filtration automatisch oder manuell gestoppt und das Konzentrat aus der Anlage entleert.

Kontinuierlicher Betrieb mit Feed-/Arbeitstank B2:

Die Membrananlage kann ebenso mit einem direkten Zulauf ohne Aufkonzentrierung arbeiten. Bei dieser Einstellung wird gleichzeitig Permeat und Konzentrat produziert. In diesem Fall bleibt das Ventil MV1.12 offen, um das Konzentrat von der Anlage abzuziehen. Für den kontinuierlichen Betrieb sind zusätzliche Tanks (ca. 1000 L) und ein kontinuierlicher Feed-Fluss notwendig. Diese zusätzlichen Tanks

für den kontinuierlichen Betrieb sind in Abbildung 5 rechts in "rot" dargestellt.

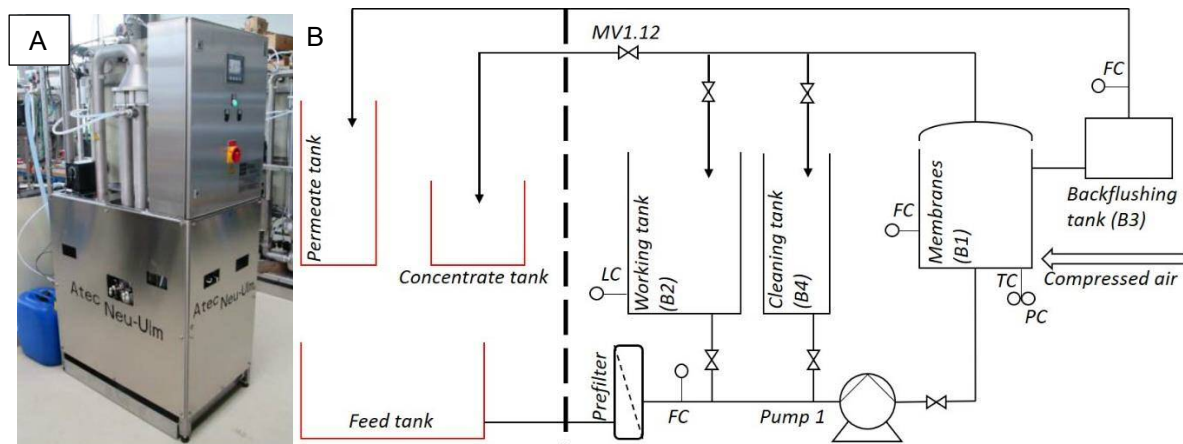


Bild 16 (A) Foto und (B) Fließbild der Membrananlage. (B1: Membran, B2: Arbeitstank, B3: Rückspültank, B4: Reinigungsmitteltank, LC: Füllstandkontrolle, TC: Temperatursensor, FC: Rotameter/Durchflussmessung, PC: Drucksensor)

Aufgrund der Eigenschaften der Gülle (Partikel führen zu einer Verblockung der Membranen) und der Erfahrungen der Arbeitsgruppe DVGW-WCT mit der Filtration von Hydrolysat-Lösungen aus dem von BMBF finanzierten Projekt „Autogenerative Two-Phase High Pressure Fermentation (AG-HiPreFer), Integrative Biogaserzeugung und Aufbereitung zur Einspeisung in Hochdruck-Erdgasnetze (Förderkennzeichen: 03EK3526B), wurden für die Filtrationsversuche keramische Membranen der Fa. Inopor mit 0,2 µm Porengröße (Bild 17A) erworben. Die Keramikmembranen wurden gegenüber den Polymermembranen aufgrund ihrer Robustheit gegen Partikelabrieb, ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Verschmutzung/Biofouling und Chemikalien und ihrer Langlebigkeit ausgewählt.

Flüssigschweinegülle wurde im Dauerbetrieb filtriert. Die Filtration wurde bei 2,2 bar und einer Überströmungsgeschwindigkeit von ca. 1 m/s durchgeführt.

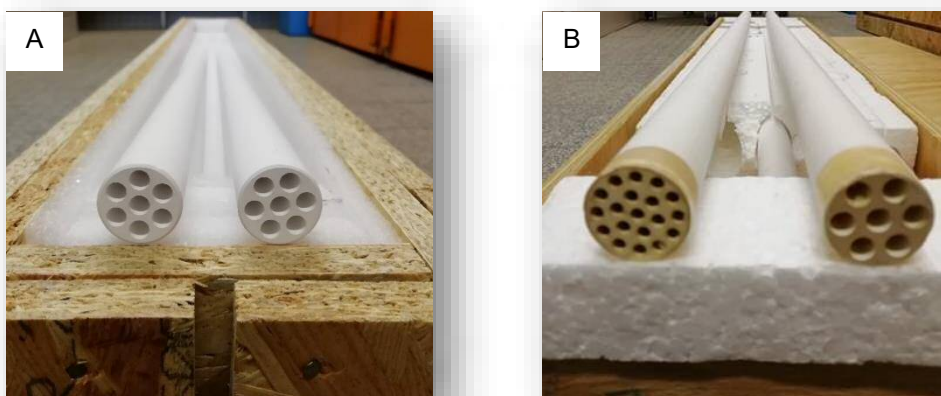


Bild 17 (A) Keramische Membranmodule mit 7 Kanälen und einer Porengröße von 0,2 µm und (B) keramische Membranmodule mit 19 und 7 Kanälen und einer Porengröße von 0,05 µm. Die Module sind jeweils 1 m lang.

3.1.2 Auslegung und Betriebsweisen der NF-Membrananlage

Nach der MF wurde das Permeat als Feed-Volumen für die NF-Experimente verwendet, die mit Dead-End-Filtrationssystemen (Bild 18) durchgeführt wurden. Die Eigenschaften von NF-Membranen sind in

Tab. 6 aufgeführt. Der Innendurchmesser der Membran betrug 14 cm und die effektive Membranfläche wurde mit 154 cm² in der Filtrationszelle berechnet. Die NF-Experimente wurden bei 6,5 bar (N₂-Gas, Air-Liquid) durchgeführt, da das System einen Druck von maximal 7 bar aushalten konnte. In ähnlicher Weise wurde die Durchlässigkeit von reinem Wasser (Merck Millipore, Darmstadt, Deutschland) Permeabilität (PWP) bei 6,5 bar Druck vor und nach jedem NF-Experiment gemessen. Jedes Experiment wurde zweimal wiederholt und die Temperatur wurde auf 25 °C gehalten.

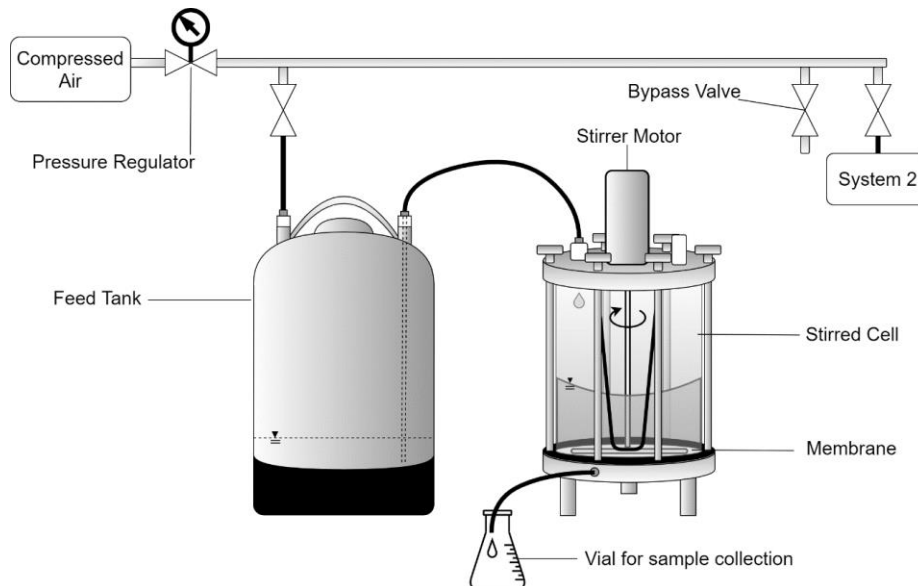


Bild 18 Dead-End-Filtrationssystemen

Tab. 6 Eigenschaften der verwendeten NF-Membranen

Membran	Hersteller	Material	MWCO [Da]	Permeabilität [L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹]
NF270	DuPont	Polyamide	300	13,5
HC50	Nitto	Sulfonated polyethersulfone	1000	7,5
NTR7450	Nitto-Denko	Sulfonated polyethersulfone	2000-3000	9,2

3.2 Leistungs- und Betriebskennzahlen

3.2.1 Abtrennleistung

Die Hauptziele der Vorbehandlung von Gülle und Gärrest durch keramische und polymere MF-Membranen waren die Trennung der festen von der flüssigen Phase, gefolgt von der Nährstoffrückgewinnung und der daraus resultierenden Volumenreduzierung. Bild 19 zeigt beispielhaft die Abtrennleistung und die mit der Feststoffabtrennung verbundene Nährstoff- bzw. CSB-Reduktion.

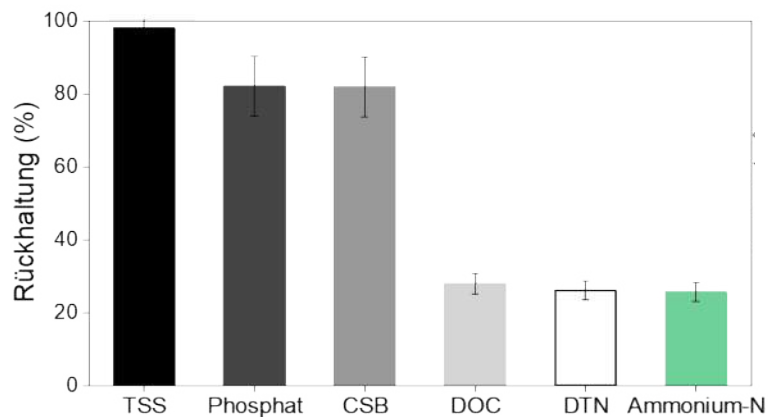


Bild 19 Rückhalt während der kontinuierlichen 0,2 µm MF-Filtration bei Schweinegülle (Standort 1)

Die keramische MF-Membran im Pilotmaßstab erreichte eine TSS-Verringerung von mehr als 98 %. Die Ergebnisse der Mikrofiltration zeigten dabei einen Phosphatrückhalt von 82 %. Wie oben bereits erwähnt, ist der überwiegende Anteil des Phosphors bei Schweinegülle im Feststoff gebunden. Dadurch lässt sich der Zusammenhang zwischen TSS- und Phosphatrückhalt erklären.

Die CSB-Reduktion durch die MF betrug ca. 80 %. Frühere Studien ergaben eine ähnliche CSB-Retention während der MF-Membranfiltration. Da die DOC-Retention durch die MF nur etwa 26 % betrug, geht der hohe Rückhalt organischer Stoffe im MF-Experiment hauptsächlich auf die Abtrennung von TSS zurück (Zielińska et al. 2017). Ein DOC-Rückhalt von 15 bis 30 % wurde bereits in früheren Studien benannt (Zhang et al. 2013).

Die DTN- und NH_4^+ -N-Retention betrug in diesen Untersuchungen 26 %. Literaturdaten zeigen eine große Streuung von 15 bis 66 % für die DTN-Retention durch MF-Membranen (Bhattacharya et al. 2013).

Fazit: Die keramischen und polymeren MF-Membranen zur Vorbehandlung von Gülle und Gärresten können die feste von der flüssigen Fraktion effektiv trennen, was zu einer Nährstoffrückgewinnung und Volumenreduzierung führt. Die keramische MF-Membran im Pilotmaßstab erreichte eine Reduktion von über 98% des Gesamtfeststoffgehalts (TSS), 82% Phosphatrückhaltung und 80% COD-Reduktion.

3.2.2 Permeabilität

Die Filtration mit der keramischen Cross-Flow Membran zeigte eine schnelle Abnahme der Permeabilität während der ersten Stunde der Filtration. Die anfänglich sehr hohe Permeabilität von ca. $80 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ nahm nach ca. 1,5 Stunden um ca. 50 % ab, fiel auf ca. $30 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ und blieb nahezu konstant bis zum Ende des Versuchs (siehe Bild 20). Der schnelle Rückgang in den ersten Stunden ist auf die Bestandteile der Gülle zurückzuführen. Die zu Beginn der Filtration noch freien Poren verblocken durch den hohen partikulären Anteil sehr schnell. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen der klassischen Filtrationstheorie.

Während des Betriebs der Membraneinheit nimmt der Permeatfluss bis zum Ende des zweiten Tages aufgrund der anfänglich erheblichen Verschmutzung der Membran zunächst ab. Ab dem dritten Tag stabilisiert er sich jedoch bei einem Permeatfluss von $30 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$. Wir können zeigen, dass die kontinuierliche Filtration von Schweinegülle durch keramische Mikrofiltrationsmembranen den partikulären CSB

wirksam entfernen kann. Das Produkt ist eine partikelfreie mit Ammoniumstickstoff angereicherte Lösung, die einer Verwertung oder weiteren Behandlung zugeführt werden kann.

Fazit: Die Permeabilität der keramischen Cross-Flow-Membran nimmt aufgrund des hohen Feststoffgehalts während der ersten Stunde der Filtration rapide ab, stabilisiert sich jedoch nach dem dritten Betriebstag bei einer Permeabilität von $30 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$.

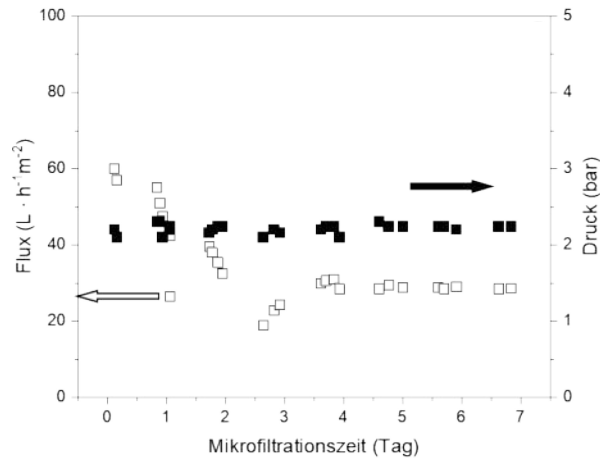


Bild 20 Permeatfluss und Druck während der kontinuierlichen $0,2 \mu\text{m}$ MF-Filtration bei Schweinegülle (Standort 1)

4 Einsatz und Bewertung der fraktionierten Eindampfung

Der Einsatz von Gülle und Gärresten aus Biogasanlagen als Düngemittel bietet für die Landwirtschaft zwar eine gute Möglichkeit zur Kreislaufschließung von Nährstoffströmen, allerdings führte ein Überangebot dieser Wirtschaftsdünger in den letzten Jahren vermehrt zu einem Ungleichgewicht zwischen der Nährstoffversorgung und dem jeweils tatsächlichen Bedarf. Stickstoffverbindungen, welche von den Pflanzen nicht aufgenommen werden können, gelangen in der Folge als Nitrat in das Grundwasser, welches einen wesentlichen Teil des natürlichen Wasserkreislaufs darstellt, mit den bekannten negativen Auswirkungen (BMEL & BMU 2020). Vor diesem Hintergrund wurden gesetzliche Vorgaben zur Ausbringung von Wirtschaftsdüngern teilweise deutlich verschärft, was landwirtschaftliche Betriebe im Hinblick auf ihr Düngermanagement vor große Herausforderungen stellt.

Technische Lösungsmöglichkeiten liegen zum einen in der Reduzierung des Anfalls oder der zeitlichen Entkoppelung von Anfall und Verwertung, andererseits aber auch in der Rückgewinnung und Verwertung des Stickstoffs, teilweise auch außerhalb der Landwirtschaft. Aufgrund der unterschiedlichen Anforderungen landwirtschaftlicher Betriebe, beispielsweise durch wechselnde Zusammensetzung und Menge der Ausgangsstoffe, konnte sich bisher kein Verfahren als Standard durchsetzen. Ein weiteres Hindernis ist die oftmals nicht vorhandene Wirtschaftlichkeit sowie ökologische Mängel.

Die Eindampfung gehört bei der Aufbereitung von Gärrest und Gülle zum Stand der Technik (Döhler et al. 2021). Das Kondensat wird dabei in der Regel als Ammoniumsulfatlösung zurückgewonnen, was durch die Zugabe von Schwefelsäure mit einem hohen Verbrauch an Betriebsmitteln einhergehen kann. In Abgrenzung dazu werden bei der hier untersuchten fraktionierten Eindampfung Kondensatströme mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt erzeugt, welche jeweils einer bedarfsgerechten Verwertung oder Behandlung zugeführt werden können. Infolgedessen können Lagerkapazitäten eingespart, der Verbrauch an Schwefelsäure deutlich reduziert und die Transportwürdigkeit der nährstoffreichen Lösung erhöht werden.

Zur Erprobung des Verfahrens SEQUESTA wurde im Rahmen des Projektes KompaGG-N eine halbtechnische Versuchsanlage geplant, gebaut und über 14 Monate betrieben, wobei der Zeitraum auch Umbau- und Wartungsarbeiten beinhaltet. Die Untersuchungsziele der BIORESTEC GmbH können dabei wie folgt zusammengefasst werden:

- Planung und Bau einer halbtechnischen Versuchsanlage zur fraktionierten Eindampfung
- Laborversuche zum Einfluss der Feststoffseparation auf die Eindampfung
- Halbtechnische Erprobung der fraktionierten Eindampfung und Rektifikation und Bereitstellung von Kondensat zur Untersuchung einer nachgeschalteten biologischen Reinigungsstufe als Alternative zur UO
- Konzeptkonsolidierung (Bewertung der aufgestellten Verfahrensketten anhand der Wirtschaftlichkeit)

4.1 Beschreibung des Verfahrens und Einsatzbedingungen

Die Eindampfung sowie die Rektifikation sind im Bereich der (chemischen) Verfahrenstechnik Stand der Technik. Für physikalische und chemische Zusammenhänge dieser Verfahren wird auf (Gnielinski et al.

1993) und (Ignatowitz 2015) verwiesen. Nachfolgend wird die Anwendung beider Techniken im Zusammenhang mit der Aufbereitung landwirtschaftlicher Substrate sowie der konkreten Ausführung innerhalb der halbtechnischen Versuchsanlage erläutert:

- Eine Eindampfung im Kontext der Aufbereitung von Gärresten oder Gülle folgt in der Regel einer mechanischen Separationsstufe.
- Aufgrund des thermischen Energiebedarfs empfiehlt sich die Kopplung mit einem an eine Biogasanlage angeschlossenen Blockheizkraftwerk.
- Bei zur Verfügung stehenden Temperaturen von weniger als 100 °C erfolgt die Eindampfung zur Senkung des Siedepunkts unter Vakuum.

Im Rahmen des Forschungsprojekts wurde die Eindampfung nach dem am ISAH entwickelten SE-QUESTA-Verfahren untersucht (sequencing sludge to ammonia). In Abgrenzung zu konventionellen Eindampfungsverfahren wird das erzeugte Kondensat hierbei in mehreren Fraktionen abgezogen, wodurch Stoffströme mit unterschiedlich hohen Ammoniumkonzentrationen erzeugt werden. Die erste Fraktion stellt eine hochkonzentrierte wässrige Ammoniaklösung dar, welches je nach Ausgangsgehalt eine Konzentration zwischen etwa 2 – 6 % N aufweist. Diese Fraktion kann entweder direkt zur Düngemittelherstellung genutzt oder in einer nachgeschalteten Rektifikationskolonne weiteraufkonzentriert werden, was eine Nutzung auch außerhalb der Landwirtschaft ermöglicht (z.B. chemische Industrie, Rauchgasreinigung). Die zweite Fraktion ist in Bezug auf den Stickstoffgehalt bereits deutlich abgereichert, allerdings noch weiter behandlungsbedürftig. Die Behandlung erfolgt bspw. per Umkehrosmose oder biologischem Verfahren. Je nach Volumenreduzierung kann mit der dritten Fraktion ein Kondensat erzeugt werden, welches nahezu frei von Stickstoff ist. Je nach örtlichen Gegebenheiten und behördlichen Anforderungen kann dies eingeleitet, vernebelt oder für betriebliche Zwecke genutzt werden.

Eine Detaillierte Methodenbeschreibung der Laborversuche und der halbtechnische Anlage zur Erprobung der fraktionierten Eindampfung sind in Anhang A zu finden.

4.2 Leistungs- und Betriebskennzahlen

Nachfolgend werden die ermittelten Leistungs- und Betriebskennzahlen der sequentiellen Eindampfung für die verschiedenen Substrate zusammengefasst

- Landwirtschaftliches Substrat (Gärrest/Gülle) nach mechanischer Separation in Kapitel 4.2.1,
- Gärrest nach weitergehender Feststoffseparation (Sieb) Kapitel 4.2.2
- Stoffströme nach Membranfiltration Kapitel 4.2.3

4.2.1 Landwirtschaftliches Substrat (Gärrest/Gülle) nach mechanischer Separation

4.2.1.1 Vorversuche im Labor

Im Rahmen von Vorversuchen wurde zunächst im Labor die grundsätzliche Überführung des Stickstoffs aus landwirtschaftlichen Substraten in ein Kondensat sowie dessen Aufteilung in den jeweiligen Fraktionen untersucht. Die Laboruntersuchungen umfassten die Eindampfung von insgesamt 17 landwirtschaftlichen Substraten bzw. den aus einer vorherigen Membranfiltration resultierenden Stoffströmen.

Die untersuchten Substrate sind in Tab. 7 hinsichtlich ihrer Stickstoff- und Feststoffgehalte charakterisiert. In Bild 21 sind die resultierenden NH₄-N-Konzentrationen in den jeweiligen Volumenfraktionen

nach der Eindampfung von sechs verschiedenen Substraten dargestellt. Je nach Ausgangsgehalt konnten in der ersten Kondensatfraktion (etwa 5 Vol-% des Inputs) Konzentrationen zwischen 20.000 und 50.000 mg NH₄-N/l erzielt werden. Im weiteren Verlauf der Eindampfung ist ein annähernd exponentieller Abfall des Ammoniumgehalts zu beobachten. Im Mittel konnten in den ersten 10 Vol-% mehr als 60 % der ursprünglichen Ammoniumfracht in das Kondensat überführt werden. In den letzten Kondensatfraktionen stellten sich Konzentrationen zwischen 100 – 272 mg/l ein. Die resultierenden Konzentrationen im Konzentrat lagen zwischen 64 – 113 mg NH₄-N/l, sodass im Mittel eine Entfrachtung des Ausgangssubstrats von 91 % erzielt werden konnte.

Tab. 7 Stickstoff- und Feststoffgehalte der im Labormaßstab eingedampften Substrate

	N_{ges} [mg/l]	NH₄-N [mg/l]	TR [%]	oTR [%]
Min	2.930	1.520	1,30	0,84
Max	8.400	5.400	8,27	6,31
Mittelwert	5.165	3.355	6,28	4,39

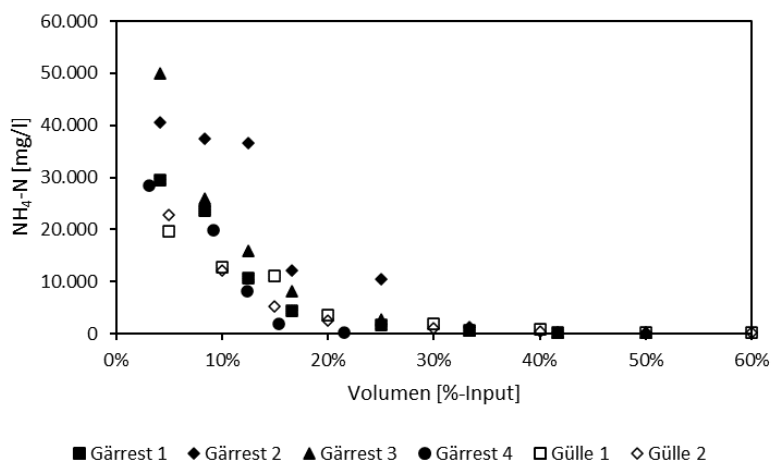


Bild 21 Resultierende NH₄-N-Konzentrationen nach fraktionierter Eindampfung von Gärrest und Gülle im Labormaßstab

4.2.1.2 Halbtechnische Versuche zur fraktionierten Eindampfung

Die Untersuchungen zur fraktionierten Eindampfung umfassten insgesamt 55 Versuche mit 13 unterschiedlichen Substraten:

- Standort 1:
 - Gärrest NaWaRo-Anlage 1
- Standort 2:
 - Gärrest Co-Fermentationsanlage 1
 - Schweinegülle 1 (Dünnphase)
 - Schweinegülle 1 (abgesetzte Phase)
 - Schweinegülle 2 (Dünnphase)
 - Gülle-Gärrest-Gemisch
 - Flüssigphase nach Vibrationssieb, 1 mm
 - Flüssigphase nach Vibrationssieb, 2 mm
 - Flüssigphase nach Vibrationssieb, 3 mm

- Standort 3:
 - Gärrest Co-Fermentationsanlage 2
- Standort 4:
 - Gärrest NaWaRo-Anlage 2
 - Gärrest Abfallbehandlungsanlage
 - Abwasser (Rotte) Abfallbehandlungsanlage

Die Eigenschaften des im halbtechnischen Betrieb untersuchten Inputs sowie die resultierenden Ergebnisse sind in Tab. 8 zusammengefasst. In Bezug auf die Stickstoff- und Feststoffgehalte können die untersuchten Substrate gemäß ihrer landwirtschaftlichen Herkunft als repräsentativ angenommen werden (vgl. auch Kapitel 2). Im Zuge der Eindampfung konnte in Abhängigkeit des Ausgangsgehalts

- in der ersten Kondensatfraktion (4 Vol.-% des Inputs) Konzentrationen von bis zu 52.500 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ erzielt werden.
- Im weiteren Verlauf reduzierte sich der Gehalt bei einer Volumenreduzierung von 50 % auf bis zu 51 mg/l, was einer mittleren Entfrachtung von 97 % entspricht.
- In sämtlichen Versuchen konnten mehr als 95 % des $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalts in das Kondensat überführt werden,
- wobei bereits in den ersten 10 Vol.-% in der Regel mehr als 50 % zurückgewonnen wurden.
- Im Durchschnitt konnte die Ausgangskonzentration der Substrate im Kondensat verzehnfacht werden.

Qualitativ war für jeden Versuch jeweils eine vergleichbare Abnahme der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration bei zunehmender Volumenreduzierung zu beobachten.

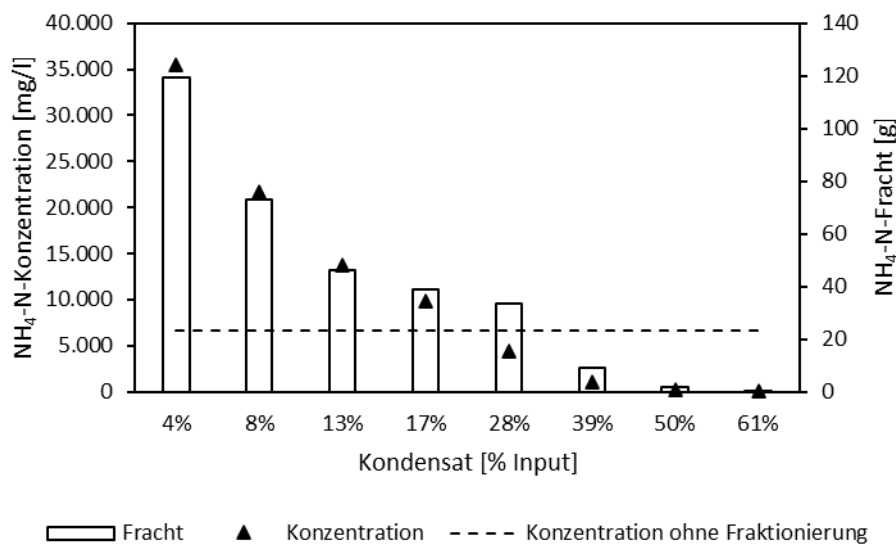


Bild 22 $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen und -Frachten nach fraktionierter Eindampfung von Gärrest einer Co-Fermentationsanlage

In Bild 22 ist beispielhaft das Ergebnis eines Versuchs aus der Eindampfung von Gärrest einer Co-Fermentationsanlage dargestellt. Die Konzentration sowie der Trockenrückstand TR betragen im Input 3.800 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ bzw. 1,5 % Frischmasse. In der ersten Kondensatfraktion konnte eine Konzentration von 35.500 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ erzielt werden, was einer Aufkonzentrierung um den Faktor 9,3 entspricht. Im weiteren Verlauf ist bis zu einer Volumenreduzierung von 60 % eine exponentielle Abnahme des Ammoniumgehalts auf 55 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ zu verzeichnen. Der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt im Konzentrat betrug nach Versuchsende 27 mg/l, sodass insgesamt mehr als 99 % des ursprünglichen Ammoniumgehalts in das

Kondensat überführt wurden. Für die Eindampfung ohne Fraktionierung des Kondensats ergibt sich rechnerisch eine Konzentration von 6.570 mg NH₄-N/l. Infolge der fraktionierten Eindampfung konnten im Gegensatz hierzu somit Stoffströme mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt produziert werden, welche jeweils einer bedarfsgerechten Verwertung bzw. Behandlung zugeführt werden können.

Tab. 8 Versuchsergebnisse der fraktionierten Eindampfung im halbtechnischen Maßstab

	NH ₄ -N	N _{ges}	CSB	TR	oTR	pH	Entfrachtung NH ₄ -N	Faktor Aufkonzentrierung
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[%]	[%]	[-]	[%]	[-]
Input								
Min	1.900	3.500	9.600	1,2	0,5	7,7	-	-
Max	4.500	7.800	33.700	7,3	4,6	8,5	-	-
Mittelwert	2.900	5.300	18.500	3,3	2,0	8,1	-	-
Kondensat (4% Input)								
Min	18.900	-	360	-	-	9,2	-	7,0
Max	52.500	-	1.200	-	-	9,9	-	16,6
Mittelwert	28.600	-	740	-	-	9,5	-	9,9
Kondensat (50% Input)								
Min	51	-	38	-	-	6,5	-	-
Max	550	-	320	-	-	9,4	-	-
Mittelwert	210	-	170	-	-	7,2	-	-
Konzentrat								
Min	21	1.400	17.500	2,6	1,1	7,0	95,1%	-
Max	470	3.900	71.800	11,8	6,5	10,5	99,4%	-
Mittelwert	150	2.700	34.300	5,9	3,3	9,5	97,3%	-

4.2.1.3 Halbtechnische Versuche zur Rektifikation

Als Input für die Rektifikation dienten die hochkonzentrierten Kondensate aus der fraktionierten Eindampfung. Das Volumen der am Kolonnenkopf abgezogenen hochkonzentrierten Lösung wurde bezogen auf den Input zwischen 2 – 20 % variiert. Bild 23 zeigt eine zusammenfassende Stoffstrombilanz aus insgesamt 51 Versuchen. In Abhängigkeit der Inputkonzentration sowie des eingestellten Rücklaufverhältnisses konnten im Kondensat Konzentrationen von bis zu 240 g NH₄-N/l erzielt werden. Auf den Ammoniakgehalt umgerechnet entspricht dies einer Konzentration von ca. 30 % NH₃. Im Kolonnensumpf resultierten je nach Ausgangsgehalt Konzentrationen zwischen 170 – 8.700 mg/l. Im Mittel konnte der Input um etwa 85 % entfrachtet werden.

Darüber hinaus konnte mit einem zunehmenden Rücklaufverhältnis eine im Vergleich zum jeweiligen Ausgangsgehalt höhere Aufkonzentrierung bei gleichzeitig höherer Entfrachtung des Kolonnensumpfs erzielt werden. Die Leistungssteigerung der Rektifikationseinheit in Abhängigkeit des Rücklaufverhältnisses ist in Bild 24 dargestellt.

Zudem waren insbesondere zu Beginn der Versuche vergleichsweise hohe Ammoniumverluste zu verzeichnen, welche z.B. auf undichte Verbindungen, auf die Probenahme im offenen Gefäß sowie auf in den Schlauchleitungen verbleibendes Kondensat zurückzuführen waren. Im weiteren Verlauf konnten die Verluste durch Anpassungen der Probenahmestelle auf im Mittel etwa 16 % reduziert werden.

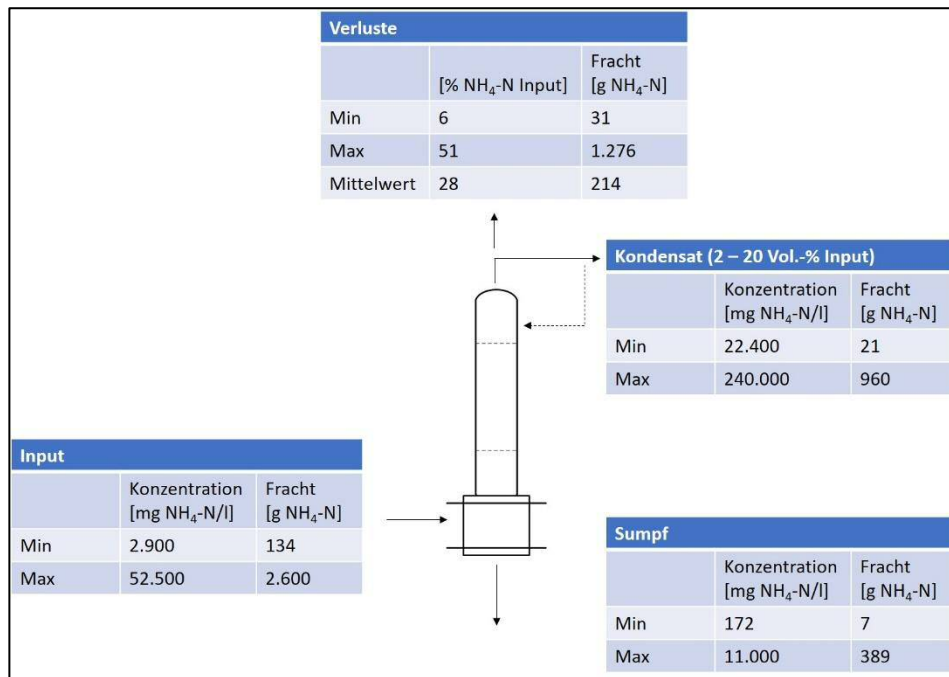


Bild 23 Stoffstrombilanz Rektifikation

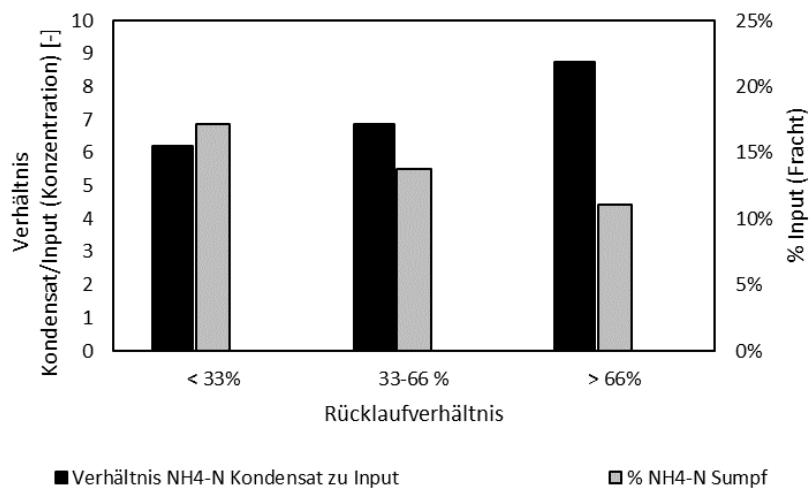


Bild 24 Leistung der Rektifikation in Abhängigkeit des Rücklaufverhältnisses

4.2.1.4 Bilanzierung des CSB

Mit zunehmender Volumenreduzierung ist in den Kondensatfraktionen eine Abnahme der CSB-Konzentration zu verzeichnen. Nach 50 – 60%-iger Volumenreduktion schwankte der CSB-Gehalt zwischen 38 – 320 mg/l, bei einem Mittelwert von 174 mg/l. Im Vergleich zum Inputgehalt erfolgte im Konzentrat je nach Volumenreduzierung annähernd eine Verdoppelung der CSB-Konzentration (vgl. Tab. 8).

In Bild 25 sind die resultierenden Frachten innerhalb der jeweiligen Stoffströme aus der fraktionierten Eindampfung und Rektifikation dargestellt. Demnach verbleiben bei der Eindampfung etwa 97 % der CSB-Fracht im Konzentrat, während nur ein geringer Teil in das Kondensat überführt wird. Nichtsdestotrotz können die CSB-Konzentrationen je nach Volumengröße und Ausgangsgehalt insbesondere in

den ersten Kondensatfraktionen 1.000 mg/l überschreiten. Bei der Rektifikation wurden etwa 33 % der ursprünglichen CSB-Fracht des Inputs in das Kondensat überführt. Aufgrund der vergleichsweise kleinen Volumina des abgezogenen Kondensats resultieren aus der Rektifikation relativ hohe Konzentrationen von bis zu 2.500 mg CSB/l (vgl. Tab. 9).

Tab. 9 CSB-Konzentrationen im Kondensat nach Rektifikation

	CSB [mg/l]		
	Mittelwert	Min	Max
Input	420	250	560
Kondensat	1.700	1.130	2.500
Sumpf	370	190	790

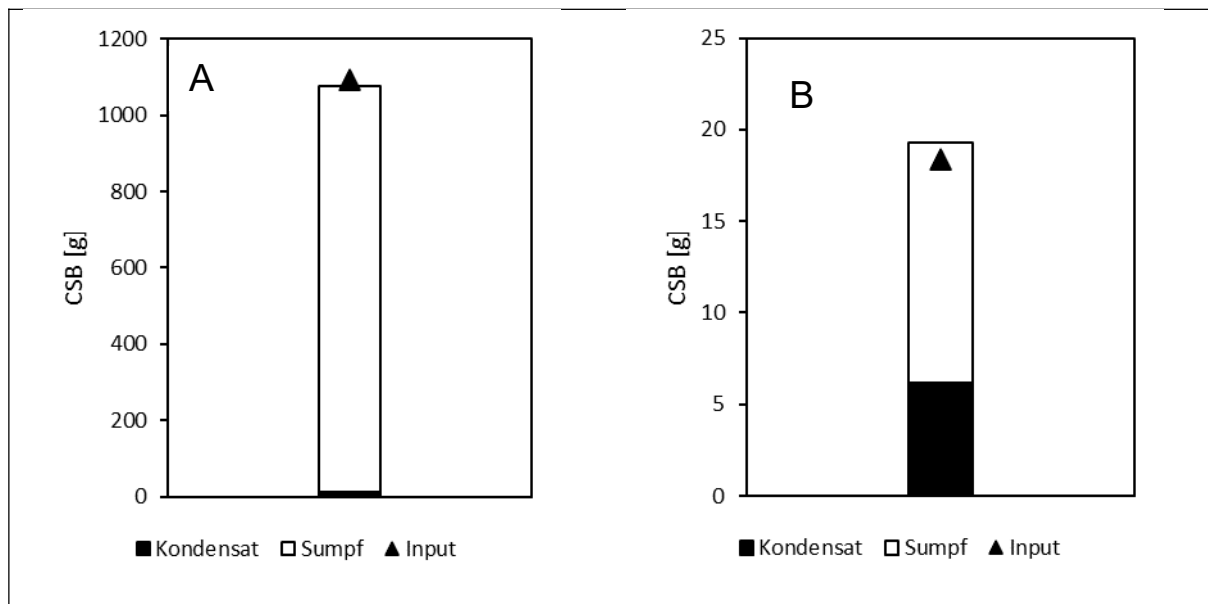


Bild 25 CSB-Bilanz der fraktionierten Eindampfung (A) und Rektifikation (B)

4.2.2 Gärrest nach weitergehender Feststoffseparation mittels Vibrationstaumelsiebmaschine

Im Anschluss an die Untersuchung zur Feststoffabtrennung mittels Vibrationstaumelsieb erfolgte die sequentielle Eindampfung der produzierten Flüssigphase in der halbtechnischen Versuchsanlage. Eine Charakterisierung des Inputs zur Eindampfung kann Tab. 10 entnommen werden, die resultierenden $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen sind in Bild 26 dargestellt.

In Fraktion 1 konnten innerhalb der ersten 4 Vol.-% mehr als 38 % der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Fracht des Inputs zurückgewonnen werden. Dies entspricht einer Konzentration von 21.200 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ und damit einer Steigerung um den Faktor 9,2 im Vergleich zum Ausgangssubstrat. Im weiteren Verlauf der Eindampfung nimmt die Konzentration exponentiell ab, bis sie bei 50%-iger Volumenreduktion einen Wert von 165 mg/l einnimmt. Die verbleibende Konzentration im Konzentrat beträgt 171 mg/l, was einer Entfrachtung von 96 % entspricht. Der rechnerische $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt ohne Fraktionierung beträgt 4.500 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$,

sodass in Folge der fraktionierten Eindampfung durch Zusammenlegung verschiedene Kondensatströme erzeugt werden könnten, welche sich wesentlich besser einer bedarfsgerechten Verwertung bzw. Behandlung zuführen lassen.

Tab. 10 Charakterisierung der Flüssigphase nach Feststoffabtrennung mittels Vibrosieb

NH ₄ -N [mg/l]	CSB [mg/l]	Leitfähigkeit [mS/cm]	pH [-]
2.300	30.980	24,8	8,25

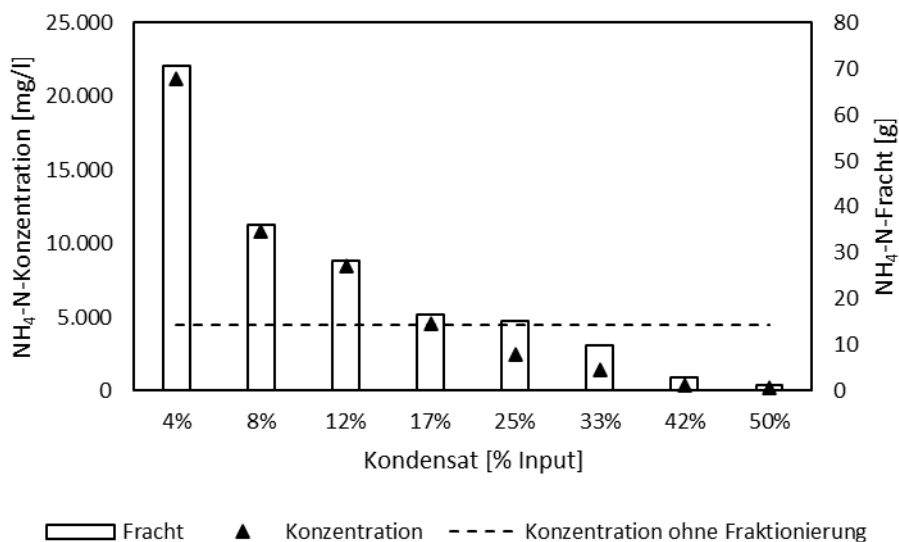


Bild 26 Resultierende NH₄-N-Konzentrationen nach fraktionierter Eindampfung der Flüssigphase nach Vibrosieb

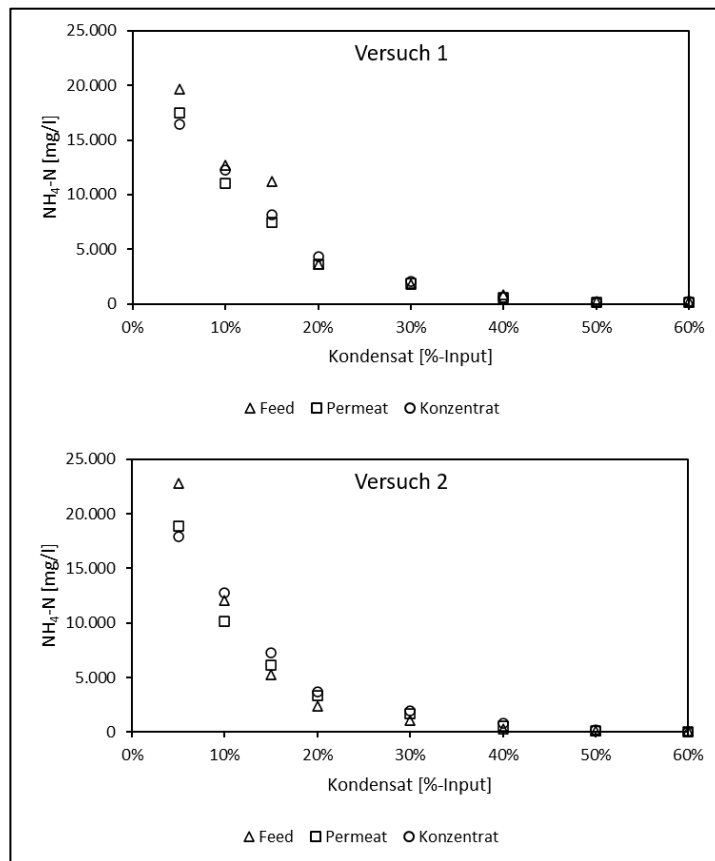
4.2.3 Stoffströme nach Membranfiltration

Zur Untersuchung des Einflusses einer weitergehenden Feststoffseparation wurden die durch das DVGW-EBI produzierten Stoffströme nach Membranfiltration im Labormaßstab eingedampft und hinsichtlich der resultierenden Stickstoffkonzentrationen analysiert (vgl. Vorversuche). Die Ammoniumkonzentrationen im Input zur Eindampfung sind in Tab. 11 dargestellt. Die Ergebnisse aus den zwei Eindampfversuchen sind in Bild 27 zusammengefasst. In beiden Versuchen konnte für jeden Stoffstrom jeweils in den ersten 5 % des Kondensatvolumens mehr als 30 % der NH₄-N-Fracht zurückgewonnen werden. Im weiteren Verlauf der Eindampfung ist für jedes Substrat eine exponentielle Abnahme der Konzentration zu beobachten. Entsprechend der höchsten Belastung im Input resultiert die höchste NH₄-N-Konzentration jeweils für die 1. Kondensatfraktion des Feeds.

Insgesamt ist festzustellen, dass sich alle betrachteten Stoffströme ähnlich gut für eine Eindampfung mit Stickstoffrückgewinnung eignen. Die Unterschiede bei den erzielten NH₄-N-Konzentrationen sind gering, sodass die Eindampfung von Permeat oder Retentat keine Vorteile gegenüber dem direkten Einsatz des Feeds (Rohgülle) darstellt.

Tab. 11 $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen im Input zur fraktionierten Eindampfung der Stoffströme nach Membranfiltration

	Versuch 1	Versuch 2
	$\text{NH}_4\text{-N}$ [mg/l]	
Feed	2.900	2.500
Permeat	2.540	1.792
Konzentrat	2.480	1.926


Bild 27 Resultierende $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen nach fraktionierter Eindampfung der Stoffströme nach Membranfiltration im Labormaßstab

4.3 Prozessausführung und -auslegung

Bei der Eindampfung der Stoffströme nach Membranfiltration hat sich gezeigt, dass sich in Bezug auf die Volumenreduzierung und die Stickstoffrückgewinnung keine wesentlichen Vorteile bei einer darauffolgenden Eindampfung ergeben. Demzufolge scheint auch der Aufwand für eine großtechnische Umsetzung nicht gerechtfertigt, sodass keine weiteren halbtechnischen Untersuchungen erfolgten (vgl. Kapitel 4.2.3). Stattdessen wurden weitere unbehandelte Einsatzstoffe untersucht.

An die Aufbereitung landwirtschaftlicher Substrate können vielfältige standortspezifische Anforderungen bestehen. Nicht in jedem Fall wird das Ziel einer Volumenreduzierung mit gleichzeitiger Stickstoffrückgewinnung bzw. -entfrachtung verfolgt. Zudem unterscheidet sich in den Betrieben auch die Höhe der erforderlichen Stickstoffentfrachtung. Der Einsatz einer Feststoffseparation, bspw. durch Pressschnecke, wirkt sich in der Regel positiv auf darauffolgende Behandlungstechniken aus. In einigen

Fällen kann eine mechanische Separation zur alleinigen Volumenreduzierung ausreichen. Mit der fraktionierten Eindampfung liegt eine Technik vor, welche eine Vollaufbereitung landwirtschaftlicher Substrate ermöglicht. Grundsätzlich werden die mögliche Volumenreduzierung sowie Stickstoffrückgewinnung bzw. -entfrachtung durch die zur Verfügung stehende BHKW-Wärme bestimmt. Eine Bereitstellung externer Wärmequellen ist weder aus wirtschaftlicher, noch aus ökologischer Sicht zu empfehlen. Im Falle einer Vermarktung der erzeugten wässrigen Ammoniaklösung ist dabei sogar eine Ausschleusung von Stickstoff aus dem landwirtschaftlichen Kreislauf möglich. Hierzu sind entsprechende Lagertanks und Abtankplätze zu berücksichtigen. Weitere Outputprodukte sind zum einen das Konzentrat, welches dem Gärrestlager zugeführt werden kann. Infolge der Volumenreduzierung erfolgen hierbei im Vergleich zum Ausgangssubstrat erhebliche Einsparungen der Lagerkapazität. Zum anderen resultiert aus der Kondensatbehandlung ein Permeat, welches je nach örtlichen Bedingungen und behördlichen Anforderungen eingeleitet, vernebelt oder für Betriebszwecke genutzt werden kann.

Basierend auf den Projektergebnissen wurde ein Auslegungstool zur Bemessung von Anlagen zur fraktionierten Eindampfung im industriellen Maßstab entwickelt. Ein beispielhaftes Fließschema für einen Betrieb mit einem Gärrestanfall von 18.000 t/a und einer verfügbaren Wärmeleistung von ca. 470 kW kann Bild 28 entnommen werden.

Auf Grundlage der vielversprechenden Ergebnissen der Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab aus dem KompaGG_N Projekt, wurde durch die BIORESTEC, zusammen mit einem Partner aus dem Bereich Anlagenbau, die erste großtechnische Prototypenanlage für fraktionierte Eindampfung aufgebaut. Nach einer Erprobungs- und Optimierungsphase soll die Anlage 2024 in Regelbetrieb übergehen.

Betriebskosten erzielt werden (siehe hierzu Kapitel 4.4.1). Bei der Nutzung von Bestandsbecken können die Investitionskosten erheblich gesenkt werden. Wirtschaftliche Vorteile sind jeweils für den konkreten Einzelfall zu prüfen.

4.3.1 Leitfähigkeit als wichtiger Betriebsparameter

Weitere Erkenntnisse konnten im Zusammenhang mit der halbtechnischen Versuchsanlage bei der Messung der Leitfähigkeit als Ersatzparameter für die Ammoniumkonzentration gewonnen werden. Aus den Laboranalysen mittels Küvettentest konnte jeweils eine substratspezifische Korrelation mit der Leitfähigkeit abgeleitet werden (siehe Bild 29). Es ist zu berücksichtigen, dass mit zunehmender Ammoniumkonzentration höhere Verdünnungen bei der Anwendung der Küvettentests erforderlich sind, was mit einer erhöhten Fehleranfälligkeit einhergeht. Für die Auswertung der Korrelation empfiehlt sich daher die Berücksichtigung eines gleitenden Mittelwerts der Ammoniumkonzentration. Insgesamt lässt sich somit mit zunehmender Datendichte eine verlässliche Funktion zur Ableitung des Ammoniumgehalt aus der Leitfähigkeit ermitteln, wie sie bereits bei der Regelung von anderen hochbelasteten Stickstoffströmen wie dem Schlammwasser als robuster Parameter genutzt wird. Bei einer großtechnischen Anwendung sollten die Messungen allerdings zur Kontrolle durch regelmäßige Laboranalysen begleitet werden. Aufgrund der Beeinflussung durch Feststoffe ist die Leitfähigkeitsmessung nicht für den Inputstoff bzw. das Konzentrat geeignet.

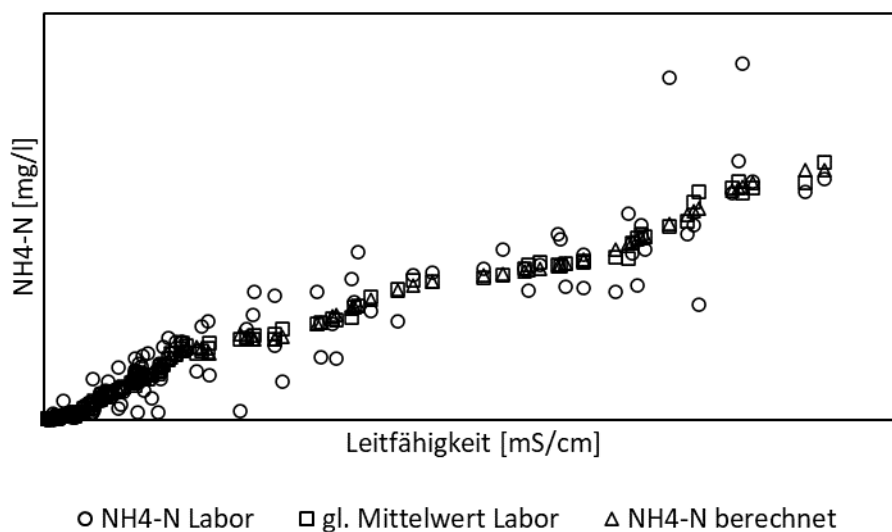


Bild 29 NH₄-N-Konzentration in Abhängigkeit der Leitfähigkeit

4.3.2 Bemessung der fraktionierten Eindampfung

Eine Aufbereitung landwirtschaftlicher Substrate nach dem Prinzip der fraktionierten Eindampfung setzt eine Wärmequelle voraus, sodass sich die Umsetzung vorzugsweise auf dem Gelände einer Biogasanlage mit BHKW eignet. Die erzielbare Volumenreduktion wird sowohl von der angeschlossenen Wärmeleistung, als auch durch den Feststoffgehalt im Ausgangssubstrat bestimmt. Einerseits muss die Pumpfähigkeit des resultierenden Konzentrats gewährleistet sein, andererseits mindern zu hohe Feststoffkonzentrationen die Wärmeübertragung an den Wärmetauschern innerhalb der Siedekammern. Der Feststoffgehalt im Ausgangssubstrat sollte nicht mehr als 4 – 6 % betragen, sodass in der Regel

eine vorgeschaltete mechanische Feststoffseparation (z.B. mittels Pressschneckenseparator) erfolgen sollte.

Je nach zugeführter Temperatur muss zum Erreichen des Siedepunktes per Vakuum ein entsprechender Unterdruck eingestellt werden. Bei hochkonzentrierten Kondensaten ist zur Vermeidung von Ammoniakverlusten zudem eine entsprechende Kühlleistung der Kondensatoren erforderlich. Außerdem beeinflusst die Reaktorgeometrie beim Sieden den Übergang von der Flüssig- in die Dampfphase, so dass eine ausreichend große Oberfläche der Flüssigkeit zu berücksichtigen ist.

Die Grundlage zur Dimensionierung des Verdampfungsprozesses bildet die Berechnung der erforderlichen Wärmeleistung zum Erwärmen sowie zum Verdampfen des Substrats.

Die erforderliche Wärmeleistung zum Erwärmen berechnet sich wie folgt (Verein Deutscher Ingenieure 2013):

mit:

Q: zugeführte Wärmeleistung [kW]

\dot{m} : Massenstrom [kg/s]

c_p : spezifische Wärmekapazität [kJ/(kg*K)]

ΔT : Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$ [K]

Die maximale Volumenreduktion ist durch den TS-Gehalt im resultierenden Konzentrat begrenzt. Zur Sicherstellung der Pumpfähigkeit sollte ein Feststoffgehalt von 15 % nicht überschritten werden. In Abhängigkeit des TS-Gehalts im Input kann der zu verdampfende Wassergehalt wie folgt berechnet werden:

mit:

\dot{m}_{Dampf} : max. mögliche Dampfmenge [kg/s]

\dot{m}_{Input} : Massenstrom Input [kg/s]

TS_{Input}: Feststoffgehalt im Input [%]

Die erforderliche Wärmeleistung für den Übergang von der Flüssig- in die Dampfphase ergibt sich aus dem einzudampfenden Massenstrom und der spezifischen Verdampfungsenthalpie:

mit:

ΔH_v : spezifische Verdampfungsenthalpie [kJ/kg]

Die Menge des einzudampfenden Substrats wird durch die zur Verfügung stehende Wärmemenge begrenzt. In Abhängigkeit der verfügbaren Wärmeleistung lässt sich die zu behandelnde Substratmenge wie folgt berechnen:

In mehrstufigen Systemen lässt sich die zu behandelnde Menge durch Mehrfachnutzung der Wärme erhöhen, indem der Dampf aus einer Stufe jeweils als Wärmequelle für die darauffolgende Stufe übergeben wird. Zur Senkung der Siedetemperaturen sind unterschiedliche Druckstufen in den jeweiligen Siedekammern erforderlich. Je nach Anzahl der Stufen können nach Erfahrungswerten 1,4 – 3,2 L_{Destilat}/kWh produziert werden.

4.3.3 Nährstoffbilanz und Phosphorrückgewinnung

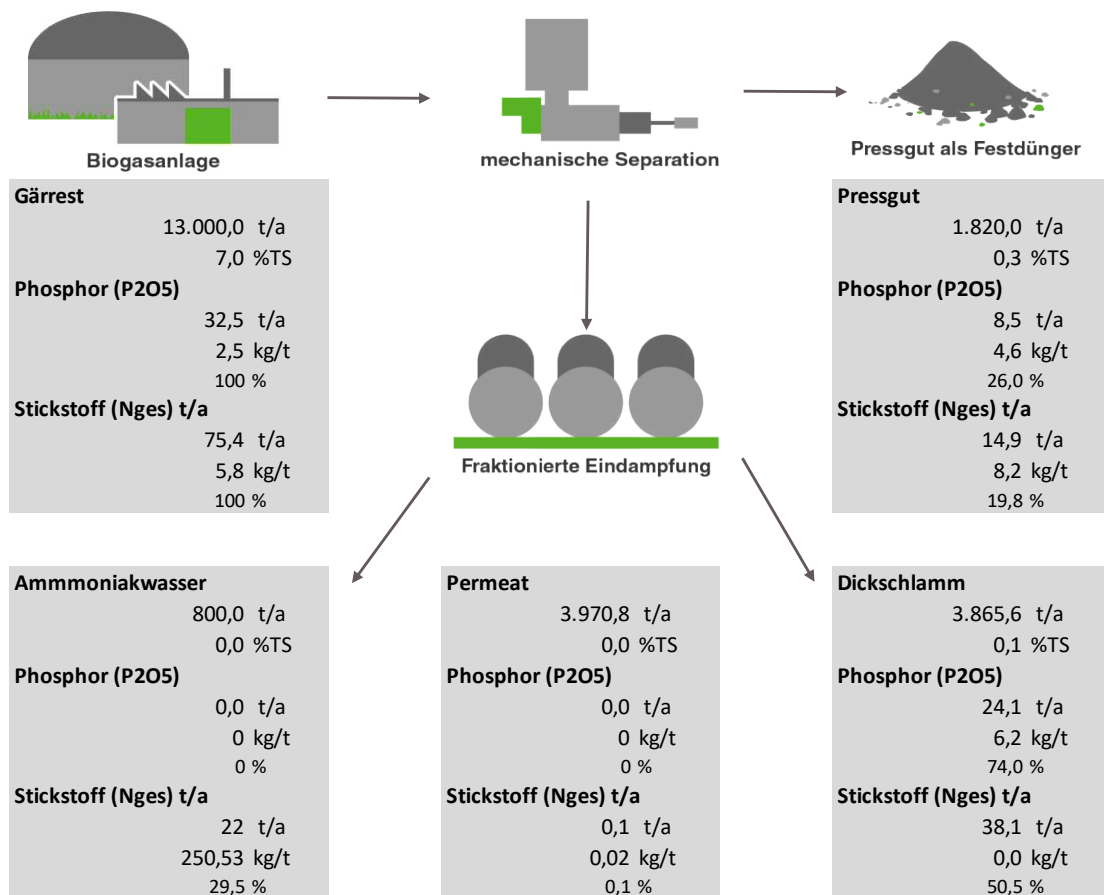


Bild 30 Nährstoffbilanz der Gärrestbehandlung für N und P am Beispielstandort

Bild 30 zeigt die Bilanz für Phosphor und Stickstoff einer beispielhaften Modellanlage. Beim Phosphor verbleiben ca. 26 % nach der Separation im Pressgut und die restlichen 74 % sind im Dickschlamm zu finden. Der Gesamtstickstoff verteilt sich zu 19,8 % auf das Pressgut, zu 50,5 % auf den Dickschlamm, zu 0,1 % auf das Permeat und 29,5 % sind im Ammoniakwasser zu finden. Im Ammoniakwasser sind ca. 61 % an Ammoniumstickstoff aus dem Input enthalten.

Durch die Aufkonzentrierung von Phosphor sowohl im Pressgut als auch in dem Dickschlamm, gewinnen diese Stoffe deutlich an Transportwürdigkeit. Bei ausreichender Wärmeverfügbarkeit wäre eine Trocknung vor Ort möglich mit dem Zweck einer anschließenden Verbrennung und Phosphorextraktion aus der Asche. Aus Kostengründen würde sich für die vergleichsweise kleinen Volumenströme einer landwirtschaftlichen Anlage eine zentralisierte Phosphorrückgewinnung besser eignen als eine Lösung vor Ort. Am Beispiel der Rückgewinnung nach dem PARFORCE-Verfahren, in welchem der Phosphor aus Gärrest zur Erzeugung von Phosphorsäure zunächst als MAP ausgefällt werden muss, ist eine

Rentabilität des Verfahrens erst ab einer Kapazität von etwa 3.000 – 5.000 t MAP/a gegeben. Unter Berücksichtigung der angegebenen Phosphormenge von 32,5 t/a der Modellanlage wird die Annahme einer zentralisierten Lösung bestätigt. Als Nebenprodukt des PARFORCE-Verfahrens fallen eine Ammoniak- sowie Magnesiumchloridlösung an, welche wieder in der MAP-Fällung eingesetzt werden kann, wodurch erhebliche Betriebskosten eingespart werden.

Im Forschungsvorhaben „Phosphorrecycling – Rückgewinnung von industriell bzw. landwirtschaftlich verwertbaren Phosphorverbindungen aus Abwasser und Klärschlamm“ sind die Netto-Jahreskosten für das Phosphorrecycling nach verschiedenen Verfahrenstechniken mit einer Bandbreite zwischen 5,30 bis 19,75 EUR/kg P angegeben (Pinnekamp 2007). Mit höherer Anlagenkapazität sind dabei geringere Kosten zu erzielen. Die geringsten produktspezifischen Netto-Jahreskosten ergeben sich in der Studie aus der P-Rückgewinnung aus Asche. In weiteren Quellen werden die Kosten für rückgewonnenen Phosphor je nach Verfahren zwischen 3 und 12 EUR/kg P angegeben (Baden-Württemberg 2012). Die hier zitierten Werte beziehen sich allerdings auf Kapazitäten zwischen etwa 25.000 – 840.000 t P/a und liegen damit deutlich über den Phosphormengen, welche innerhalb eines landwirtschaftlichen Betriebs anfallen. Vor diesem Hintergrund ist noch weiterer Forschungsbedarf zur Phosphorrückgewinnung im geringeren Maßstab erforderlich.

4.4 Konzeptkonsolidierung

4.4.1 Verfahrensketten

Zu Projektbeginn wurden folgende Verfahrensvarianten als praxisrelevant identifiziert (vgl. Bild 2):

- Variante 1: Membranfiltration – Fraktionierte Eindampfung – Deammonifikation
- Variante 2: Membranfiltration – Deammonifikation
- Variante 3: Fraktionierte Eindampfung – Deammonifikation
- Variante 4: Deammonifikation

Zudem wurde für die weitere Betrachtung eine vorherige mechanische Feststoffseparation des Substrats vorausgesetzt, sodass sich die Verfahrensvarianten auf die Behandlung der resultierenden Flüssigphase beziehen.

Bei der labortechnischen Eindampfung der Stoffströme nach Membranfiltration hat sich gezeigt, dass sich in Bezug auf die Volumenreduzierung und die Stickstoffrückgewinnung keine wesentlichen Vorteile bei einer darauffolgenden Eindampfung ergeben, sodass keine weiteren halbtechnischen Untersuchungen erfolgten (siehe Kapitel 4.2.3). Auch für die Deammonifikation konnte kein wesentlicher Mehrwert einer vorgeschalteten Feineststoffabtrennung ermittelt werden, sodass die Varianten 1 und 2 im weiteren Projektverlauf nicht mehr betrachtet wurden.

Für die Variante 3 hat sich die Deammonifikation als geeignete Alternative zur Umkehrosmose für die Behandlung des abgereicherten Kondensats erwiesen. Bei der Behandlung konnten keine substratspezifische Hemmung der AOB ermittelt werden. Zu berücksichtigen ist dabei allerdings der erhöhte Platzbedarf sowie unter Umständen höhere Investitionskosten, wobei andererseits Betriebskosten eingespart werden können (siehe Kapitel 5)

Variante 4 ist für spezifische Anwendungsfälle geeignet, in denen lediglich eine Teilentfrachtung des Stickstoffs erforderlich ist (siehe Kapitel 5.2).

4.4.2 Betrachtung der Wirtschaftlichkeit

Im Rahmen der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wurden ausschließlich Systeme angenommen, welche eine Vollaufbereitung der Substrate erlauben und die resultierenden Stoffströme somit entweder eine vermarktungsfähige Nährstofflösung darstellen oder hinsichtlich ihrer Qualität eine Einleitung bzw. Vernebelung erlauben. Für die Membranfiltration wird zur Erzielung von einleitfähigem Wasser im Anschluss an die Mikro- oder Ultrafiltration zusätzlich eine Umkehrosmose berücksichtigt. Die Behandlung der Fraktion 2 aus der Eindampfung erfolgt ebenfalls per Umkehrosmose. Ferner wird eine Behandlungskapazität von 30.000 m³/a angenommen.

Die auf Angebotsdaten basierenden und mit Literaturwerten ergänzten Ergebnisse sind in Tab. 12 zusammengefasst (Döhler et al. 2021; Lackner et al. 2015). Die angegebenen Betriebskosten berücksichtigen den Stromverbrauch, Verbrauch von Betriebsmitteln sowie Personalkosten. Bei den spezifischen Betriebskosten der Membranbehandlung und der fraktionierten Eindampfung sind zudem Erlöse aus der Nährstofflösung berücksichtigt. Bei der Deammonifikation erfolgt eine Stickstoffelimination ohne -rückgewinnung, sodass dementsprechend keine Erlöse erzielt werden können. Zudem beinhalten die Kosten eine nachgeschaltete Stufe zur CSB-Elimination. Für die Deammonifikation ist ein erhöhter Platzbedarf zu berücksichtigen. Bei der Nutzung von Bestandsbecken können die Investitionskosten für das biologische Verfahren ggf. gesenkt werden.

Tab. 12 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der untersuchten Verfahren

		Membranfiltration*	Deammonifikation	Fraktionierte Eindampfung
Investition	[EUR]	1.355.000	2.531.000	1.975.000
Betriebskosten	[EUR/m ³]	10,06	4,48	6,19
Energiebedarf	Elektrisch	hoch	niedrig	niedrig
	Thermisch	-	niedrig	hoch
Betriebsmittel		Antiscalant, Reinigungsmittel	Mittel gegen Kalkablagerungen, Reinigungsmittel	Entschäumungs-mittel, Schwefelsäure, Antiscalant, Reinigungsmittel

*Literaturwerte für eine Vollaufbereitung

Das bisherige Konzept der Kondensatbehandlung im Rahmen der fraktionierten Eindampfung sieht eine Reinigung mittels Umkehrosmose vor. Im Falle einer biologischen Behandlung mittels Deammonifikation sind dabei im Vergleich zum einen höhere Investitionskosten, zum anderen aber auch ein höherer Platzbedarf zu berücksichtigen. Andererseits geht der Betrieb einer Umkehrosmose mit einem deutlich höheren Strombedarf einher, sodass bei der Deammonifikation geringere Betriebskosten anfallen. Zur Quantifizierung der Einsparung wurden die jährlichen Kosten auf Grundlage von (K.-H. Rosenwinkel et al. 2004) berechnet und mit eingeholten Angeboten für die Bauleistungen sowie die maschinen- und MSR-technische Ausrüstung jeweils einer Anlage zur Deammonifikation und Umkehrosmose ergänzt. Bei einer Eliminationsleistung von 36 kg N/d und einem Strompreis von 0,3 EUR/kWh kann die Einsparung dabei mit etwa 0,8 EUR/kg N_{eliminiert} beziffert werden. In der Literatur reicht die Bandbreite für die Betriebskosten einer Deammonifikation dabei von 0,32 bis 1,60 EUR/kg N_{eliminiert} (Lackner et al. 2015; K.-H. Rosenwinkel et al. 2004; B. Wett und M. Hell o.D.; Cornelius 2008; S. Lackner und H. Horn 2013; J. Weber und M. Oehlke).

Welches Behandlungssystem zu bevorzugen wäre ist letztendlich von den ortsspezifischen Bedingungen abhängig. Unter anderem: Platz- und Wärmeverfügbarkeit, Stromkosten, Verwertungsmöglichkeiten für Produkte etc. Mit den aus diesem Projekt generierten Kennzahlen ist die BIORESTEC in der Lage entsprechen den Kundenanforderungen das optimale Konzept zu erstellen.

4.5 Fazit der fraktionierten Eindampfung

Mit den halbtechnischen Versuchen zur weitergehenden Feststoffabtrennung mittels Vibrationstaumel-siebmaschine konnte eine Feststoffabscheidung von 42 % erzielt und der Trockensubstanzgehalt damit von 4,7 % TR im Input auf 3,2 % TR in der Flüssigphase gesenkt werden. Das Volumen wurde dabei um 23 % reduziert.

Bei der anschließenden fraktionierten Eindampfung der Flüssigphase konnte der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt in der 1. Fraktion von ursprünglich 2.300 mg/l auf 21.200 mg/l aufkonzentriert werden, was einer Steigerung um den Faktor 9,2 entspricht. Die Konzentration in der letzten Fraktion lag nach exponentieller Abnahme bei 165 mg/l, während das Konzentrat einen Gehalt von 171 mg/l aufwies. Im Vergleich zu den eingedampften Substraten ohne weitergehende Feststoffseparation liegen die erzielten Konzentrationen in den Kondensaten sowie im Konzentrat innerhalb der Bandbreite der Versuchsergebnisse des lediglich mechanisch separierten Gärrests. Demzufolge ist im Hinblick auf die Stickstoffrückgewinnung mittels fraktionierter Eindampfung keine weitergehende Feststoffabtrennung erforderlich, welche über die in der Regel ohnehin durchgeführte mechanische Separation, bspw. mittels Pressschneckenseparator, hinausgeht.

Ein weiteres Ziel war die Untersuchung des Einflusses einer vorgelagerten Membranfiltration auf die bei der Eindampfung erzielbare Volumenreduzierung und Stickstoffrückgewinnung. Im Rahmen der durchgeführten Eindampfung der Stoffströme Feed, Permeat und Retentat konnte kein wesentlicher Einfluss auf die genannten Parameter identifiziert werden, sodass die Integration einer Membranfiltration unter dem Aspekt der Stickstoffrückgewinnung ebenfalls nicht gerechtfertigt scheint.

Darüber hinaus wurden Viskositätsbestimmungen zur Ermittlung eines Zusammenhangs zwischen (organischem) Trockenrückstand und dem resultierenden Fließverhalten des Konzentrats nach der Eindampfung durchgeführt. Tendenziell scheint dabei mit zunehmendem oTR-Gehalt auch eine erhöhte Viskosität einherzugehen, eine fundierte Korrelation konnte allerdings nicht abgeleitet werden. Bei einem Trockensubstanzgehalt von ca. 4 – 6 % TR im Input zur fraktionierten Eindampfung nach vorheriger mechanischer Feststoffseparation ist jedoch in der Regel nicht mit Betriebsproblemen der Pumpen infolge zu hoch eingedickter Konzentrate zu rechnen. Bei höheren Feststoffgehalten ist die resultierende Viskosität ggf. individuell zu bestimmen.

Im Rahmen von Laborversuchen wurde die Anwendung der fraktionierten Eindampfung auf verschiedene landwirtschaftliche Substrate unterschiedlicher Herkunft untersucht. Die für die Eindampfung mit Stickstoffrückgewinnung relevanten Parameter Trockenrückstand und Ammoniumgehalt lagen bei den vorliegenden Substraten zwischen 1,3 – 8,3 % TR bzw. 1.500 – 5.400 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$. Die in der 1. Kondensatfraktion erzeugten Konzentrationen lagen dabei zwischen 20 – 50 g/l, während sich nach 50%-iger Volumenreduzierung im Konzentrat Ammoniumgehalte zwischen 60 – 110 einstellten, was einer Entfrachtung > 90 % entspricht. Damit liegen keine substratspezifischen Einschränkungen für die Anwendbarkeit der fraktionierten Eindampfung vor.

Im Zuge der halbtechnischen Versuche zur fraktionierten Eindampfung konnte ebenfalls eine hohe Bandbreite an landwirtschaftlichen Substraten unterschiedlicher Herkunft untersucht und die Anwendbarkeit des Verfahrens auf die verschiedenen Inputstoffe nachgewiesen werden. Der Trockensubstanzgehalt der Substrate lag dabei zwischen 1,2 – 7,3 % TR, die Ammoniumgehalte betragen 1.900 – 4.500 mg/l. Analog zu den Laborversuchen konnten in der 1. Kondensatfraktion Konzentrationen zwischen etwa 20 – 50 g/l erzielt werden. Bei 50%-iger Volumenreduzierung konnten > 95 % der ursprünglichen

Ammoniumfracht in das Kondensat überführt werden, wobei bereits in den ersten 10 Vol.-% mehr als 50 % des Ausgangsgehalts enthalten waren.

In konventionellen Eindampfungsverfahren zur Aufbereitung landwirtschaftlicher Substrate wird das Kondensat in der Regel als Ammoniumsulfatlösung zurückgewonnen. Mit der fraktionierten Eindampfung liegt in Abgrenzung hierzu eine innovative Technik vor, mit welcher Stoffströme mit unterschiedlichen Ammoniumgehalten erzeugt werden und jeweils einer bedarfsgerechten Verwertung bzw. Behandlung zugeführt werden können. Der Nährstoff liegt in der 1. Fraktion hochkonzentriert in einem deutlich kleineren Volumen vor, was zu einer deutlichen Erhöhung der Transportwürdigkeit führt. Für die Reinigung der 2. Kondensatfraktion sind durch das reduzierte Volumen zudem auch kleinere Behandlungskapazitäten erforderlich und auch der Verbrauch an Schwefelsäure zur Bindung des Ammoniums kann im Vergleich zur konventionellen Eindampfung deutlich reduziert werden. Je nach Qualität sowie örtlichen Bedingungen kann die 3. Kondensatfraktion zudem bspw. zur Bewässerung oder für weitere Betriebszwecke genutzt und somit die Nutzung von Leitungswasser eingespart werden kann. Zudem konnte mit der Nachbehandlung der 1. Kondensatfraktion in der Rektifikationskolonne eine weitere Aufkonzentrierung der wässrigen Ammoniaklösung erzielt werden. Hierbei wurden Konzentrationen von bis zu 240 g NH₄-N/l erreicht. Mit der bestehenden halbtechnischen Anlage konnte jedoch kein zufriedenstellender kontinuierlicher Betrieb dargestellt werden, dies wäre für eine erfolgreichen Übertragung in die Praxis jedoch erforderlich. Unter anderem lag es daran, dass die genutzte Kolonnen für einen mobilen Einsatz konzipiert wurde und deswegen in der Bauhöhe und somit der Abtrennleistung limitiert war.

Darüber hinaus war während der Versuche für einige Substrate eine zum Teil hohe Schaumbildung zu beobachten. Diese konnte allerdings mit handelsüblichen Entschäumungsmitteln bekämpft werden. Zum Teil konnten dazu auch entsorgte Speiseöle aus Kantinenabfällen erfolgreich eingesetzt werden.

Die halbtechnische Versuchsanlage zur fraktionierten Eindampfung und Rektifikation wurde über die Projektlaufzeit abgeschrieben. Nach einer Ertüchtigung wird die Versuchsanlage zukünftig für weitere Industrie- und Forschungsprojekte genutzt, u.a. in Kooperation mit dem ISAH. Darüber hinaus wurden die Ergebnisse aus den halbtechnischen Versuchen für die Entwicklung eines Bemessungstools für Anlagen zur fraktionierten Eindampfung im industriellen Maßstab genutzt.

Im Rahmen der Versuche konnte die Eignung der fraktionierten Eindampfung zur Behandlung einer Vielzahl unterschiedlicher landwirtschaftlicher Substrate nachgewiesen werden. Das Prinzip lässt sich damit grundsätzlich auf weitere stickstoffhaltige Schlämme anwenden, sodass vor diesem Hintergrund bereits ein weiteres Projekt zur sequentiellen Stickstoffrückgewinnung aus den bei der Klärschlamm-trocknung anfallenden Brüden initiiert wurde und das Verfahren somit aktuell auch im kommunalen Kontext untersucht wird.

Darüber hinaus hat sich im Projektverlauf in Gesprächen mit Betreibern von industriellen Biogasanlagen gezeigt, dass auch andere Aufbereitungsziele als die reine Volumenreduzierung mit Stickstoffrückgewinnung von Interesse sind, welche sich mit dem Eindampfungsverfahren umsetzen ließen. Ein konkretes Beispiel ist hierfür die Stickstoffentfrachtung bei der Vergärung von Getreideabfällen, wodurch sich die Eignung des für die Biogaserzeugung sonst als problematisch geltenden Stoffs deutlich erhöhen würde. In diesem Kontext wird bereits ein Folgeprojekt zur Steigerung der Produktivität der Biogaserzeugung beim Einsatz stickstoffhaltiger Substrate vorbereitet.

5 Einsatz und Bewertung der Deammonifikation

Landwirtschaftliche Betriebe setzen bisher kaum abwassertechnische Verfahren zur Stickstoffelimination ein, da sowohl Gülle als auch Gärreste unter Nutzung des enthaltenen Stickstoffs zur Deckung des Nährstoffbedarfs direkt und kostengünstig genutzt werden. Allerdings schränken die Anpassungen des Düngerechts und die Novellierung der Düngeverordnung die Ausbringung von Wirtschaftsdünger auf landwirtschaftlichen Flächen zunehmend über die N- und P-Gaben ein, wodurch die Behandlung von Gülle und Gärresten an Bedeutung gewinnt. Zur Stickstoffelimination kommen bisher vor allem Anlagen zur Nitrifikation und Denitrifikation zum Einsatz. Allerdings ist das Verhältnis von abbaubarem CSB zu $\text{NH}_4\text{-N}$ bei Gülle und Gärresten nicht immer optimal für diese Verfahrensweise, wie in Kapitel 2.1.2 gezeigt. Für eine erfolgreiche Denitrifikation sollte es bei mindestens 5,8 liegen (Bonassa et al. 2021). Aus diesem Grund muss häufig zur weitergehenden Stickstoffelimination die heterotrophe Denitrifikation, die auf organischen Kohlenstoff angewiesen ist, durch die Zugabe einer Kohlenstoffquelle gestützt werden, was mit erhöhten Betriebskosten einhergeht. Aber auch bei hohen CSB-Gehalten wird durch den Verbrauch in der Denitrifikation das Methanbildungspotential verringert. Ein alternatives Verfahren, das für Abwässer mit hohen Stickstoffkonzentrationen und vergleichsmäßig geringen Konzentrationen von organischem Kohlenstoff besonders gut geeignet und bei der Teilstrombehandlung auf kommunalen Kläranlagen großtechnisch erprobt und etabliert ist, ist die Deammonifikation. Hier wird für die vollständige Umsetzung des Ammoniums deutlich weniger Sauerstoffe benötigt und kein organischer Kohlenstoff.

Im Rahmen des Projekts KompaGG-N wird die Deammonifikation für den Einsatz als Stand-Alone-Modul für die Behandlung von Schweinegülle und als nachgeschaltete Stufe zur Behandlung der mittleren Kondensatfraktion der fraktionierten Eindampfung von Gärresten untersucht. Die grundsätzliche Eignung der Substrate für eine biologische Behandlung wurde in Kapitel 2.1.4 dargelegt. Die Verfahrenskonzepte sind in Kapitel 5.1 vorgestellt. Die konkreten technischen Fragestellungen, die sich im Projektkontext ergeben sowie die technische Umsetzung und abgeleitete Betriebs- und Regelstrategien sind in den Kapiteln 5.2 und 5.3 erläutert. Die detaillierte Beschreibung der Verfahrensentwicklung und -erprobung mit den entsprechenden Versuchen, Ergebnissen und abgeleiteten Erkenntnissen ist im Anhang B in den Kapiteln B.4 bis B.5.5 zu finden. Bei biologischen Verfahren zur Stickstoffelimination spielen besonders die N_2O -Emissionen eine wichtige Rolle, die in Kapitel 5.4 und detailliert als Bewertungsgröße im Anhang in Kapitel B.7 behandelt werden.

Aufgrund des Umfangs der modellbasierten Bewertung und Szenarienanalyse fließen in Kapitel 5 und 7 nur die Kernaussagen ein. Eine detaillierte Beschreibung der Methodik, die Verfahrenssteckbriefe und Modellmodule und die Auswahl der Bewertungskriterien sind in Anhang B, Kapitel B.8, zu finden. Die Szenarienanalyse selbst ist im Anhang B, Kapitel B.9, aufgeführt.

5.1 Beschreibung des Verfahrens und spezifische Verfahrensanpassung für die Behandlung von Gülle und Gärrest

Im Gegensatz zur klassischen Nitrifikation/Denitrifikation ist der Betrieb einer Deammonifikation damit mit einem deutlich verminderten Energieeinsatz verbunden. Bei der Nitrifikation muss das im Abwasser enthaltene $\text{NH}_4\text{-N}$ in Gänze unter Einsatz von Sauerstoff erst durch Ammonium-oxidierende Bakterien (AOB) zu $\text{NO}_2\text{-N}$ und anschließend von Nitrit-oxidierenden Bakterien (NOB) zu $\text{NO}_3\text{-N}$ umgewandelt werden, um anschließend in der Denitrifikation durch heterotrophe Denitrifikanten unter Verbrauch von

leicht abbaubarem CSB in Luftstickstoff überführt werden zu können. Wie bei der Nitrifikation/Denitrifikation muss auch bei der Deammonifikation das Ammonium zunächst oxidiert werden. Da allerdings im zweiten Schritt, der anaeroben Ammonium-Oxidation (Anammox), Ammonium und Nitrit durch anaerob Ammonium-oxidierende Bakterien (AnAOB) zu Luftstickstoff, Nitrat und Wasser umgesetzt werden, muss bei der Deammonifikation nur etwa die Hälfte des Ammoniaks oxidiert werden, mit entsprechender Einsparung von Sauerstoff und Belüftungsenergie. Das Optimale Verhältnis von $\text{NH}_4\text{-N}$ zu $\text{NO}_2\text{-N}$ in der Anammox liegt bei 1:1,32, woraus sich die Notwendigkeit der Oxidation von lediglich gut 56 % des $\text{NH}_4\text{-N}$ ergibt (Strous et al. 1998). Das zu oxidierende $\text{NH}_4\text{-N}$ muss zudem nur zu $\text{NO}_2\text{-N}$ umgewandelt werden, wodurch zusätzlich die Belüftungsenergie, die für die Nitritoxidation notwendig ist, eingespart werden kann. Schlussendlich ist der Schritt der Anammox als autotropher Stoffwechselschritt unabhängig von organischem Kohlenstoff, sodass eine Zugabe einer externen Kohlenstoffquelle für einen optimalen Stickstoffumsatz nicht notwendig ist.

Das ist auch der Grund, weshalb sich die Deammonifikation besonders für Abwässer mit einem Verhältnis von abbaubarem CSB (hier über den CSB_{fil} abgeschätzt) zu Ammoniumstickstoff von <2 eignet. Bei $\text{CSB}_{\text{fil}}:\text{NH}_4\text{-N}$ -Verhältnissen größer als 2, die bei Gülle und Gärresten durchaus auftreten können (vgl. Kapitel 2.1.2), ist gegebenenfalls noch ein Verfahren zur Kohlenstoffelimination wie eine Denitrifikation vorzusehen, um auch den CSB eliminieren zu können.

Für den Einsatz der Deammonifikation zur Stickstoffelimination ergeben sich weitergehende Anforderungen an die eingesetzten Substrate. Bei der Oxidation von $\text{NH}_4\text{-N}$ durch AOB werden Protonen freigesetzt, wodurch die Säurekapazität des Wassers verbraucht wird. Für 1 mg $\text{NH}_4\text{-N}$ werden hierbei 0,14 mmol Säurekapazität verbraucht (Kolisch und Rolfs 2000). Für die Deammonifikation muss also genügend Säurekapazität vorhanden sein, um ausreichend Ammonium für das optimale Verhältnis von $\text{NH}_4\text{-N}$ zu $\text{NO}_2\text{-N}$ für die Anammox einzustellen. Das hierfür erforderliche $\text{SK}:\text{NH}_4\text{-N}$ -Verhältnis liegt bei 0,078. Liegt das Verhältnis unterhalb der 0,078, muss die Säurekapazität durch Zugabe von bspw. Natriumhydrogencarbonat gestützt werden, um in ausreichendem Maße Ammonium zu Nitrit zu oxidieren. Liegt das Verhältnis deutlich über 0,078, muss die Möglichkeit einer übermäßigen Oxidation von Ammonium zu Nitrit beachtet werden, da sonst nach der Anammox noch nicht umgesetztes Nitrit im Wasser bleibt. Bei Güllen und Gärresten scheint eine nicht ausreichende Versorgung mit Säurekapazität eher eine Ausnahme zu sein. Viel eher muss verfahrenstechnisch darauf geachtet werden, ein für die Anammox optimales Verhältnis von Ammonium zu Nitrit bereitzustellen. Bei den Kondensaten ist eher mit einer zu geringen Versorgung mit Säurekapazität zu rechnen. Hier muss die Nitritation durch Zugabe von Säurekapazität gestützt werden.

Ausgangspunkt der Verfahrensentwicklung ist das TERRAMOX®-Verfahren der E & P Anlagenbau GmbH, bei dem die beiden einzelnen Schritte der Deammonifikation räumlich voneinander getrennt sind. In dieser zweistufigen Verfahrensweise können die Milieubedingungen für die jeweilige Bakteriengruppe (AOB und AnAOB) unabhängig optimiert werden, um einen höheren Umsatz zu erzielen. Das Verfahrensschema ist in Bild 31 dargestellt. Typischerweise liegen die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen bei dem kommunalen Einsatz der Deammonifikation zur Teilstrombehandlung bei ca. 1000 mg/l (DWA 2019), kann jedoch auch bei bis zu 3000 mg/l liegen (Beier und Schneider 2016). Daher wird das Verfahren als prinzipiell gut geeignet bewertet.

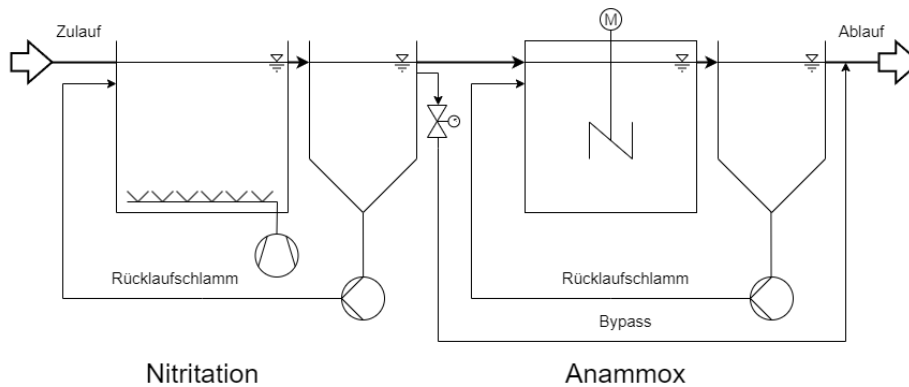


Bild 31 Fließschema des TERRAMOX®-Verfahrens

5.1.1 Behandlung von Schweinegülle

Als erwartbare Konzentrationen für die Schweinegülle gehen aus Kapitel 2.1.1 $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen von 2.000 – 3.000 mg/l hervor. Es ist zudem davon auszugehen, dass genügend Säurekapazität vorhanden ist, um mehr als ausreichend $\text{NO}_2\text{-N}$ für die Anammox bereitzustellen. Allerdings liegt das $\text{CSB}_{\text{fil}}:\text{NH}_4\text{-N}$ -Verhältnis häufig über 2. In der zu behandelnden Kondensatfraktion der fraktionierten Eindampfung sind ebenfalls 2.000 – 3.000 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ zu erwarten. Jedoch reicht hier die Säurekapazität nicht aus, um Ammonium in zufriedenstellender Menge zu oxidieren. Für die Behandlung dieser beiden Substrate ergeben sich zwei Anwendungsfelder. Die fraktionierte Eindampfung ist auf die Zufuhr von thermischer Energie zum Verdampfen der wässrigen Phase angewiesen. Am Standort von Betrieben, bei denen zwar Gülle anfällt, diese aber nicht anaerob (mit-)behandelt wird, fällt in der Regel keine Überschusswärme an, weshalb sich der Einsatz der fraktionierten Eindampfung nicht anbietet. Daher wird die Behandlung der Gülle durch die Deammonifikation als Stand-Alone-Modul entwickelt. Im Fokus steht der Erhalt des Wassers und eine Reduktion der Stickstofffracht, um die Nährstoffe sicher auf die umliegenden Flächen aufbringen zu können, oder das N:P-Verhältnis an den individuellen Nährstoffbedarf der eigenen Flächen anzupassen. Die Anlage soll robust und einfach zu betreiben sein, nicht durch Fremdfirmen betreut werden müssen und hat eine Teilentfrachtung zum Ziel.

Eine Herausforderung bei der Deammonifikation ist das sicherstellen einer stabilen Nitritation, bei der die unerwünschten NOB unterdrückt und an der Nitratbildung gehindert werden. Dies ist über eine Vielzahl an Betriebs- und Regelstrategien umsetzbar, die jedoch häufig einen erhöhten verfahrenstechnischen Aufwand bedeuten. Die betrieblich einfachste Variante stellt die Nitritation als Ausschwemmreaktor dar, bei der auf eine Schlammrückführung verzichtet wird. Hierbei wird durch ein die AOB favorisierendes Schlammalter (=hydraulische Aufenthaltszeit) ein Anreichern einer gesunden NOB-Population verhindert. Besonders bei hohen Konzentrationen ist so mit hohen Umsatzraten zu rechnen. Die in der Halbtechnik erreichten Umsatzraten sind in Kapitel 5.2.2 zu finden. Für einen einfachen Betrieb mit hohen Umsatzraten ist die Nitritationsstufe abweichend vom TERRAMOX®-Verfahren daher als Ausschwemmreaktor ausgeführt.

Wie in oben beschrieben, ist bei Gülle das $\text{CSB}_{\text{fil}}:\text{NH}_4\text{-N}$ -Verhältnis häufig nicht optimal für eine Deammonifikation, da zu viel CSB enthalten ist. Zudem zeigte der Betrieb der halbtechnischen Nitritation kaum heterotrophen Abbau des CSB (siehe Kapitel 5.2.2). In einem ersten Schritt wird daher das TERRAMOX®-Verfahren um eine Stufe zur Kohlenstoffelimination erweitert. Der Nitritation wird eine Denitritation vorgeschaltet, die neben der Gülle auch mit dem rückgeführten Ablauf der Nitritation beschickt

wird. Durch die hohe Säurekapazität der Gülle kann in der Nitritationsstufe mehr Ammonium oxidiert werden als für den Betrieb der Anammoxstufe notwendig ist. Das überschüssige $\text{NO}_2\text{-N}$ wird in der Denitritation zur CSB-Elimination genutzt. Bei sehr hohem relativen Ammoniumsatz besteht die Möglichkeit, dass die Anammoxstufe selbst mit der Denitritation nicht ausreichend mit Ammonium versorgt ist. Ein Bypass der Nitritation/Denitritation zur Beschickung der Anammoxstufe mit frischer Gülle kann das Verhältnis $\text{NH}_4\text{-N}$ zu $\text{NO}_2\text{-N}$ für eine erfolgreiche Anammox anpassen. Der so zugeführte CSB kann zudem in der Anammoxstufe dafür genutzt werden, das entstehende Nitrat zu denitrifizieren. Das Fließschema des Verfahrenskonzepts ist in Bild 32 dargestellt.

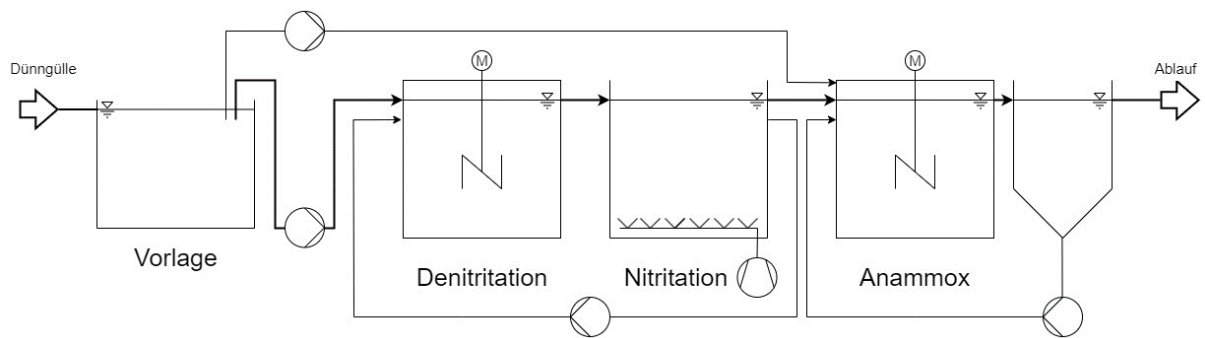


Bild 32 Verfahrensschema des Stand-Alone-Moduls zur Teilentfrachtung von Gülle

Der Verfahrenssteckbrief sowie das Modellmodul des Stand-Alone-Moduls, das für die modellbasierte Bewertung genutzt wurde, ist im Anhang B, Kapitel B.7, detailliert beschrieben.

5.1.2 Behandlung von Kondensat der fraktionierten Eindampfung

An Standorten, an denen Gärreste anfallen, ist aufgrund der Verstromung des Biogases im Blockheizkraftwerken mit vorhandener Wärme für eine fraktionierte Eindampfung zu rechnen und eine Stickstoffrückgewinnung einer -elimination vorzuziehen. Die Deammonifikation wird in diesem Anwendungsfall also nicht für die direkte Behandlung von Gärresten untersucht. Vielmehr bildet sie als nachgeschaltete Verfahrensstufe der fraktionierten Eindampfung die Möglichkeit der Behandlung der nicht verwertbaren Kondensatfraktion. Ziel ist eine Vollreinigung, um den Ablauf in einen naheliegenden Vorfluter einleiten zu können.

Die Deammonifikation als nachgeschaltete Verfahrensstufe ist an den Betrieb der fraktionierten Eindampfung geknüpft. Das Verfahren richtet sich an Betriebe, die durch den Betrieb einer Biogasanlage zu behandelnde Gärreste produzieren. Aufgrund des potentiell technologisierten Standorts und entsprechend geschultem Personal kann die Deammonifikation auch mit einem erhöhten verfahrenstechnischen Aufwand gestaltet werden. Am Standort wird die fraktionierte Eindampfung als Hauptverfahren vorrangig bei der Platzbereitstellung behandelt. Daher wird in dieser Verfahrensweise eine platzsparende Ausführung der Deammonifikation bevorzugt. Dies hat zudem den Vorteil, durch die anoxischen Prozesse Säurekapazität zurückzugewinnen, die während der Nitritation benötigt wird. Hier bietet sich die einstufige Verfahrensweise als Sequencing-Batch-Reactor an, die bei hohem Leistungsbedarf auch als Reaktorkaskade ausgeführt werden kann, wie es auf der Kläranlage Himmerfjärden der Fall ist. Eine der großen Herausforderungen bei der Behandlung des Kondensats aus der fraktionierten Eindampfung stellt allerdings der hohe pH-Wert von 9,5 – 10 dar. Er ist der Grund, weshalb der Betrieb des Reaktors als klassischer Sequencing-Batch-Reactor SBR nicht sinnvoll ist. Denn bei einer Beschickung mit einer für einen maximalen Umsatz erforderlichen anfänglichen $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration des Zyklus steigt der pH-Wert im Reaktor durch das basische Substrat zu stark an. Dies hat nicht nur zur Folge, dass der

Großteil des NH_4 als NH_3 vorliegt und eine Hemmung der AOB induziert, sondern auch dass der pH-Toleranzbereich der Mikroorganismen verlassen wird. Aus dem Substratscreening (vgl. Kapitel 2.1.1) und den labortechnischen Untersuchungen geht hervor, dass die Säurekapazität der Kondensate nicht ausreicht, um eine vollständige Deammonifikation zu gewährleisten, auch wenn der hohe pH-Wert eine gewisse Pufferwirkung bereitstellt. Daher ist eine Zugabe von Säurekapazität bei der nachgeschalteten Deammonifikation zur Behandlung der Kondensate aus der fraktionierten Eindampfung vorgesehen - die benötigte Menge wird im Versuchsbetrieb bestimmt. Das Verfahrensschema des Konzepts „Nachgeschaltete Deammonifikation“ ist in Bild 33 zu sehen.

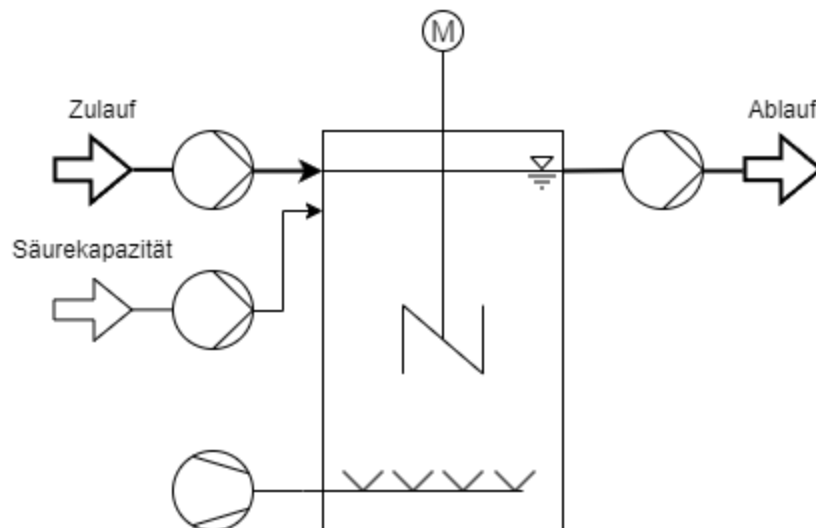


Bild 33 Verfahrensschema der nachgeschalteten Deammonifikation zur Behandlung des Kondensats aus der fraktionierten Eindampfung

Wegen des geringen $\text{CSB}_{\text{fil}}:\text{NH}_4\text{-N}$ -Verhältnisses des Kondensats ist keine Stufe zur CSB-Elimination vorgesehen. Besonders bei Abwässern aus thermischen Verfahren kann es allerdings vorkommen, dass ein nicht unerheblicher Teil des CSB als refraktärer CSB vorliegt und somit nicht biologisch abgebaut werden kann. Bei einem CSB_{fil} im Kondensat von 200 – 600 mg/l hat besteht hierdurch das Potential selbst bei vollständiger Stickstoffelimination eine Direkteinleitung zu gefährden.

Im Anhang B, Kapitel B.7, ist der Verfahrenssteckbrief und das Modellmodul der nachgeschalteten Deammonifikation, das für die modellbasierte Bewertung genutzt wurde, detailliert beschrieben.

5.2 Stand-Alone-Modul zur Teilelimination von Stickstoff aus feststoffangereicherter Gülle (bedarfsgerechte Teilentfrachtung)

Die Deammonifikation als Stand-Alone-Modul wurde im Projekt neben labortechnischen Vorversuchen primär über den Betrieb einer halbtechnischen Versuchsanlage der Firma E&P Anlagenbau GmbH erprobt (siehe Anhang B, Kapitel B.5). Für den Einsatz der Deammonifikation als Stand-Alone-Modul für die Behandlung von Schweinegülle lagen folgende Forschungsfragen an:

- Aus der Behandlung von Abwässern aus der Thermodruckhydrolyse gibt es Hinweise auf eine Hemmung des Umsatzes aufgrund feiner Feststoffe (BMBF 02WER1319 B). Kann dies beim Betrieb mit der Deammonifikation mit Schweinegülle auch beobachtet werden und ist eine weitergehende Feststoffabtrennung per Membran im Vorfeld positiv?
- Häufig ist bei der Ausbringung der hohe Stickstoffgehalt der Gülle ein Problem. Eine Teilentfrachtung kann hier zu einer verbesserten Ausbringungseffizienz führen. Eine Reduktion der Stickstofffracht kann die anliegenden Flächen entlasten und das N:P-Verhältnis der Gülle dem Bedarf auf den Einzelfall optimieren. Wie weit und wie variabel kann das N:P-Verhältnis eingestellt werden und ergeben sich bestimmte Betriebspunkte, die wirtschaftlich optimal sind?
- Da das Stand-Alone-Modul an einem landwirtschaftlichen Standort ohne speziell geschultes Personal betrieben werden soll, ist auf eine möglichst einfache und robuste Verfahrensausführung zu achten. Welche Verfahrensweise bietet sich in diesem Kontext an und welche Überwachungs- und Regelstrategien sind nötig, um einen robusten Betrieb des Stand-Alone-Moduls zu gewährleisten?
- Hohe $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen stellen eine Herausforderung für die an der Deammonifikation beteiligten Mikroorganismen dar. Besonders bei der Nitritation stellen sich bei sehr hohen $\text{NH}_4\text{-N}$ -Ausgangskonzentrationen auch hohe $\text{NO}_2\text{-N}$ -Konzentrationen ein. Diese hohen Konzentrationen gehen bei entsprechenden pH-Werten mit hohen $\text{NH}_3\text{-}$ und $\text{HNO}_2\text{-}$ Konzentrationen einher, die stark hemmend wirken können. Ist der Belebtschlamm in der Lage, sich an die hohen Konzentrationen zu adaptieren oder wie kann eine Substrathemmung betrieblich verhindert werden?

5.2.1 Einfluss von Feststoffen im kontinuierlichen Betrieb

Der Einsatz der Deammonifikation als Stand-Alone-Modul zur Behandlung von Gülle setzt eine vorgeschaltete Fest-Flüssig-Trennung per Pressschnecke, Taumelsieb oder einem ähnlichen Aggregat voraus. Diese Art der Feststoffabtrennung belässt aber besonders die feinen Feststoffe in der flüssigen Phase, die durch adsorbierte Hemmstoffe (bspw. Schwermetalle) zu einer unmittelbaren oder durch Beeinflussung der Flockenstruktur zu einer langfristigen Umsatzminderung führen könnten. Ersteres ist nicht der Fall, wie die Hemmversuche zeigen (siehe Kapitel 2.1.4). Beim 9-monatigen Betrieb der halbtechnischen Anlage konnte zudem kein Rückgang des Umsatzes beobachtet werden, der nicht direkt mit dem Betriebszustand der Anlage ($\text{NH}_3\text{-}$ oder $\text{HNO}_2\text{-}$ Konzentrationen) zu begründen war. Es ist also auch nicht von einer langfristigen Minderung des Umsatzes bei der Beschickung der Anlage mit lediglich grob feststoffbefreiter Gülle zu rechnen. Die von DVGW-EBI im Labor untersuchte Abtrennung feiner Feststoffe vor der Anammox (vgl. Anhang C, Kapitel 3.5) lässt sich nicht auf den Betrieb in Großtechnik übertragen. Aufgrund dessen und des hohen technischen Aufwands einer Membranfiltration sieht das Stand-Alone-Modul als Vorbehandlung demnach nur eine grobe Feststoffabtrennung vor.

Wie in Kapitel 5.1 beschrieben, wird das Stand-Alone-Modul als zweistufige Deammonifikation mit zusätzlicher Denitritation ausgeführt.

5.2.2 Leistungs- und Betriebskennzahlen Stand-Alone-Modul

Als leistungsbestimmende Stufe für den zweistufigen Betrieb der Deammonifikation (bzw. dreistufig mit zusätzlicher Denitritation) wurde die Nitritation identifiziert. Die Oxidation des Ammoniums bestimmt als erster Prozessschritt maßgeblich den erreichbaren Umsatz in allen darauffolgenden Prozessen. Der Schwerpunkt der halbtechnischen Untersuchungen lag daher auf der Bestimmung der kinetischen Größen und Hemmraten für die Nitritation mit Schweinegülle als Eingangsinformation für Regelung und Betriebskonzepte. Halbtechnisch wurde hierauf aufbauend sowohl der Betrieb der Nitritation mit

Schlammrückführung als auch das Konzept als Ausschwemmreaktor (also ohne Rückhalt der Biomasse) erprobt. Im Betrieb als Ausschwemmreaktor konnte eine deutlich höhere spezifische Ammoniumumsatzrate erreicht werden. Sie lag mit $0,47 \text{ g}_{\text{NH}_4\text{-N}}/(\text{g}_{\text{oTS}} \cdot \text{d})$ etwa 10-mal höher als im Betrieb mit Schlammrückführung, was allerdings zum einen auf geringere NH_3 -Konzentrationen zurückzuführen ist. Zudem wurde bei der Schlammrückführung vermehrt nicht aktive organische Trockensubstanz aus dem Substrat angereichert, wodurch der auf den oTS beziehende Umsatz unterschätzt wird. Genauer wäre hier ein Vergleich des spezifischen Umsatzes bezogen auf die AOB-Konzentration, was an dieser Stelle allerdings nicht möglich war. Bei einer hydraulischen Verweilzeit und einem TS von $1,1 \text{ g/l}$ sowie einem GV von 68 % konnte mittlerer ein Ammoniumumsatz von $162,5 \text{ g}_{\text{NH}_4\text{-N}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ erreicht werden. Dieser liegt aber weiterhin deutlich unter den im Schlammwasser erreichten Nitritationsraten (um $0,5 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ bis $1 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$) oder den maximalen Umsatzraten aus den Batchversuchen von $1,1 \text{ kg}_{\text{NH}_4\text{-N}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. Die Werte liegen damit deutlich unter den zur Bemessung anzusetzenden Werten, allerdings war das Ziel des Betriebs der halbtechnischen Anlage nicht das ermitteln von maximalen Umsatzraten. Vielmehr stand das Entwickeln von Betriebs- und Regelstrategien für den Fall einer Substrathemmung durch NH_3 oder HNO_2 im Vordergrund. Mit den hohen Konzentrationen im Substrat steigt die Wahrscheinlichkeit einer durch Betriebsprobleme ausgelösten Hemmung. Es ist also nicht verwunderlich, dass in der Halbtechnik nur ein Siebtel der maximalen Umsatzleistung erreicht wurde, da in diesem Zeitraum die NH_3 -Konzentrationen über einen Zeitraum von etwas mehr als drei Wochen auf einem Niveau von $50 - 140 \text{ mg/l}$ und zwischenzeitlich bei bis zu 226 mg/l lagen. Durch den halbtechnischen Betrieb konnten so wichtige Regelstrategien entwickelt und erfolgreich erprobt werden (vgl. Kapitel 5.2.2). Die für die Bemessung relevante Umsatzleistung wird im Laborermittelt und ist mit $1 \text{ kg}_{\text{NH}_4\text{-N}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ anzusetzen. Im Mittel wurden bei der Nitritation im Ausschwemmreaktor 63 % des $\text{NH}_4\text{-N}$ oxidiert (93 % davon als $\text{NO}_2\text{-N}$), was einem Verhältnis von $\text{NH}_4\text{-N}$ zu $\text{NO}_2\text{-N}$ von 1:1,64 entspricht. Die Zu- und Ablaufkonzentrationen des Ausschwemmreaktors sind beispielhaft in Bild 34 dargestellt.

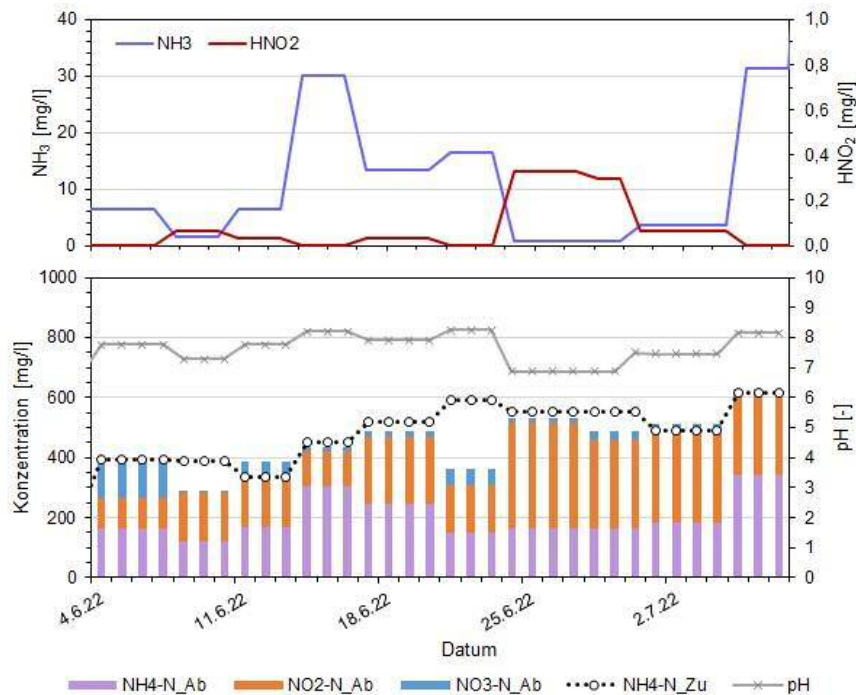


Bild 34 Zu- und Ablaufkonzentrationen der halbtechnischen Nitritation als Ausschwemmreaktor

5.2.3 Prozessüberwachung und Regelstrategie

Durch die Kombination aus Nitritation, Denitrifikation und Anammox ist das Stand-Alone-Modul als ein überaus robustes Verfahren zur Stickstoffelimination konzipiert. Während eine Betriebsstörung der Nitritation durch eine Nitrat-Akkumulation bei einstufigen Verfahren erst spät identifiziert werden kann ohne hohen analytischen Aufwand (O_2 -Verbrauch bzw. Belüfterleistung bleibt konstant bzw. steigt, pH-Wert sinkt, Ammonium wird reduziert und ggf. wird das Nitrat sogar zu Beginn in der Anammox-Stufe noch denitrifiziert) und damit oft zu einem Zusammenbruch und damit hohen Ablaufwerten aufgrund unzureichender Deammonifikation führt, stellt bei der hier konzipierten mehrstufigen Prozessführung eine übermäßige Bildung von Nitrat kein akutes Betriebsproblem dar, da dieses in der Denitrifikationsstufe ebenso wie Nitrit denitrifiziert wird und über die Bypassführung nicht nur das für die Deammonifikation notwendige Ammonium bereitgestellt wird, sondern auch für die Denitrifikation benötigter CSB. Ein besonderer Vorteil liegt aber vor allen Dingen in der getrennten Bewertung und Überwachungsmöglichkeit der Prozessstufen. Dies spiegelt sich in der einfacheren Prozessüberwachungsstrategie wieder. Wesentliche Regelparameter sind:

Der **pH-Wert** ist als Indikator für den Verbrauch der Säurekapazität eine einfach zu messende und robuste Prozessgröße zur Überwachung der Aktivität der Nitrifikanten. Der Verbrauch der Säurekapazität führt zu einem Absinken des pH-Werts während der Nitritation und zeigt damit direkt Einbrüche oder Veränderungen, z.B. auch durch nicht ausreichende Belüftung oder Ausfall der Belüfter, verlässlich an. Gleichzeitig stellt der pH-Wert aber auch im Hinblick auf die beiden Hemmparameter HNO_2 und NH_3 über das pH-abhängige Dissoziationsverhältnis HNO_2/NO_2 und NH_4/NH_3 eine wichtige Regelgröße dar. Bei hohen pH-Werten liegt Ammonium vorwiegend als Ammoniak vor, während bei niedrigen pH-Werten das Nitrit vermehrt als salpetrige Säure vorliegt. Sowohl NH_3 als auch HNO_2 können die Nitrifikanten hemmen. Über die pH-Wert-Kontrolle verbunden mit anlagenspezifischen zu formulierenden Betriebsgrößen für HNO_2 und NH_3

kann eine Überlastung der Anlage oder ein drohender Aktivitätseinbruch identifiziert und Maßnahmen eingeleitet werden,

- Ein schnell sinkender pH-Wert spricht für einen übermäßigen Verbrauch von Säurekapazität, also eine ungewöhnlich starke Nitritbildung, was eine Aktivitätsminderung der AOB durch HNO_2 ankündigt, wie in Bild 35 beispielhaft zu sehen ist. Um eine Hemmung der AOB durch die so steigende HNO_2 -Konzentration zu vermeiden, kann in solch einem Fall der Prozess durch akutes Stützen der Säurekapazität stabilisiert werden. Hohe NO_2 -N-Konzentrationen sind besonders für die AnAOB in der Anammoxsstufe ein Problem, da sie nicht wie bei den AOB hemmend wirken, sondern toxisch sind (Huang et al. 2022). Es kann also keine Adaption oder Reaktivierung der AnAOB den Prozess wieder in Gang setzen. Für hohe Nitritkonzentrationen bietet sich der Betrieb der Anammoxsstufe als Biofilm-Verfahren mit Aufwuchskörpern an, wie es auf der Kläranlage Hattingen praktiziert wird. Hier wurde die Anlage mit bis zu 100 mg/l NO_2 -N betrieben (Cornelius 2008).

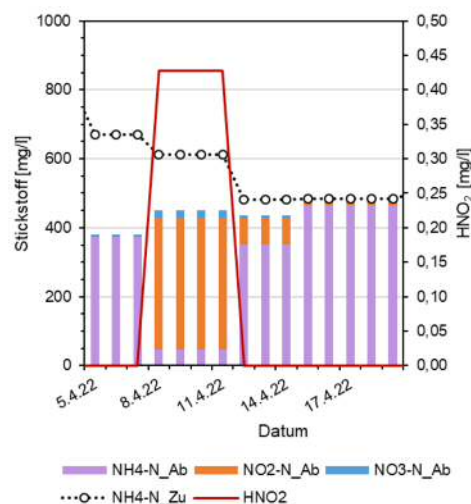


Bild 35 Zusammenbruch der Nitrifikation durch HNO_2 -induzierte Hemmung der AOB

- Ein steigender pH-Wert hingegen weist auf eine bereits eingetretene Hemmung der AOB hin, da sich durch den Einbruch des Umsatzes, und dem damit einhergehenden ausbleibenden Verbrauch der Säurekapazität, der pH-Wert im Reaktor langsam dem pH-Wert des Substrats angleicht. Ursachen hierfür können technischer Natur sein (z.B. Belüfterausfall) oder eine Überlastung des Systems und dadurch ggf. ausgelösten Hemmung der Nitrifikanten. In beiden Fällen kann durch ein Stoppen des Zulaufs zunächst die Prozesskette gesichert werden. Im Falle der Überlast führt die Reduzierung des Zulaufs häufig direkt zu einer Erholung der Biozönose ggf. kann durch Verdünnung mit Ablauf oder Brauchwasser dieser Prozess noch beschleunigt werden (Bild 36). Ist der pH-Wert auf das übliche Prozessniveau gesunken, kann der Zulauf wieder eingeschaltet werden.

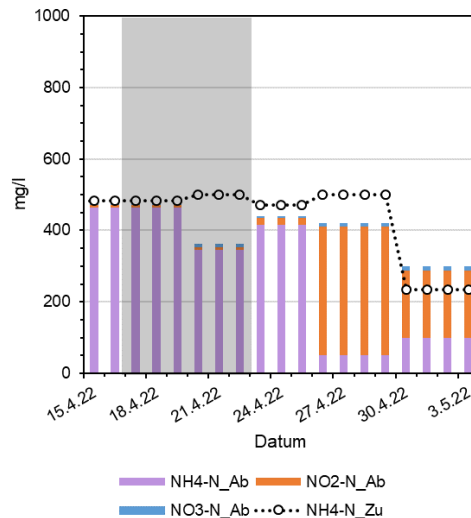


Bild 36 Wiederherstellen der Nitrifikation nach Hemmung der AOB, der Zeitraum mit gestoppter Beschickung ist grau hinterlegt

Der **O₂-Gehalt** stellt für die Deammonifikation eine limitierende Größe dar. Zum einen benötigen die Nitrifikanten ausreichend Sauerstoff, um hohe Umsatzraten zu erzielen, zum anderen können schon Sauerstoff-Konzentrationen von 0,2 mg/l die Anammox zum Erliegen bringen (Joss et al. 2011). In einstufigen Anlagen muss für einen stabilen Betrieb der Sauerstoffgehalt genau eingestellt werden, da es sonst leicht zu einem Aktivitätseinbruch der Anammox kommt. Durch die räumliche Trennung der Nitrifikation und Anammox im Stand-Alone-Modul besteht dieses Problem nicht. Die Nitrifikanten können dauerhaft mit ausreichend Sauerstoff versorgt werden, ohne den Umsatz der Anammox zu gefährden. Zudem ist die Ausführung als Ausschwemmreaktor ist die Nitrifikationsstufe des Stand-Alone-Moduls weniger anfällig für das Etablieren einer stabilen NOB-Population, was den Betrieb bei höheren Sauerstoffkonzentrationen ermöglicht. Der Sauerstoffgehalt stellt aber nicht nur eine wichtige Mess-, sondern auch eine wichtige Regelgröße dar. Durch eine intermittierende Belüftung zwischen 0,5 mg/l und 2,5 mg/l kann über die Geschwindigkeit des Absinkens der Sauerstoffkonzentration die Kurzzeitaktivität der Nitrifikanten im laufenden Betrieb überwacht werden.

Die **Leitfähigkeit** ist als Behelfsparameter für den NH₄-N-Gehalt ein wichtiger Parameter für die Prozessüberwachung, da NH₄-N und LF positiv korrelieren. Die Steigung der Korrelationsgeraden ist allerdings stark von der Abwassermatrix abhängig und muss daher für jeden Einsatzort mit seinen spezifischen Eigenschaften neu bestimmt werden. Zwar ist so keine genaue Aussage über die NH₄-N-Konzentration zu treffen, jedoch lässt sie sich qualitativ sehr gut einordnen. Bild 37 zeigt die Leitfähigkeit in Abhängigkeit NH₄-N-Konzentration in der Nitrifikationsstufe beim Betrieb der halbtechnischen Anlage.

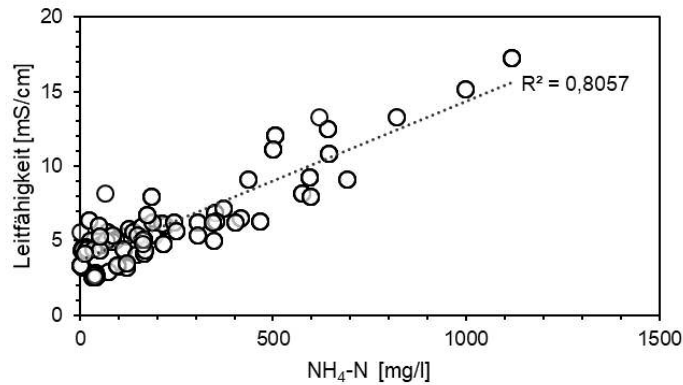


Bild 37 Leitfähigkeit in Abhängigkeit der NH₄-N-Konzentration während des Betriebs der halbtechnischen Anlage mit Korrelationsgerade und Bestimmtheitsmaß (R²)

5.2.4 Adaption des Belebtschlamm

Für die Auslegung des Verfahrens ist davon auszugehen, dass die Umsatzleistung der Mikroorganismen nahe der in den Untersuchungen ermittelten maximalen Umsatzleistung liegt. Dies gilt aber nicht unbedingt für die Inbetriebnahme des Verfahrens. Aufgrund der Substratcharakteristik (hohe Säurekapazität und Ammonium-Konzentration) und dem zwei- bzw. dem dreistufigen Betrieb ergeben sich vergleichsweise NH₃-Konzentrationen, insbesondere beim Einfahren der Anlage, an die der Schlamm nicht adaptiert ist. In Vorversuchen zeigte Impfschlamm, der aus einer einstufigen Deammonifikationsanlage zur Behandlung von kommunalem Schlammwasser entstammte und zum Starten der halbtechnischen Versuchsanlage genutzt wurde, teilweise schon beginnende Aktivitätseinbußen bei NH₃-Konzentrationen von 1,5 – 2 mg/l. Anschließend wurde der Schlamm für ein knappes Jahr mit Schweinegülle beschickt. Am Ende des Betriebs der halbtechnischen Anlage wurde die Nitrifikation für einen Monat als Ausschwemmreaktor betrieben. Im Labor zeigte dieser Schlamm sein höchstes Aktivitätsniveau bei NH₃-Konzentrationen von 3 – 12 mg/l und eine Verminderung der Aktivität um 50 % erst bei NH₃-Konzentrationen von 63 – 72 mg/l (vgl. Anhang B, Kapitel B.5.5). Cornelius (2008) zeigte, dass mit längerem Betrieb eine weitere Adaption zu erwarten ist und sich die Grenzen der Hemmung weiter verschieben.

Auch die Biozönose des Schlammes passt sich den Prozessbedingungen an. So wies der Schlamm aus der halbtechnischen Anlage einen deutlich erhöhten Anteil an AOB an der Gesamtpopulation auf als der Impfschlamm. Zudem konnte er eine erhöhte Biodiversität vorweisen und enthielt zwei AOB-Spezies, die im Impfaschlamm nicht nachgewiesen werden konnten. Die entsprechenden Spezies sind zum einen in Gewässern mit erhöhtem Salzgehalt vorzufinden, sowie in Abwassertechnischen Anlagen zur Behandlung von stark stickstoffhaltigen Wässern und zeigen eine eindeutige Anpassung an die veränderten Milieubedingungen im Reaktor (vgl. Anhang B, Kapitel B.5.5).

5.2.5 Fazit des Stand-Alone-Moduls

Das Stand-Alone-Modul zur Behandlung von Schweinegülle bietet sich besonders für Betriebe an, bei denen die Tiere auf Spaltböden gehalten werden. Denn hier ist die Gülle mit dem Einsatz von Waschwasser verdünnt und im Vergleich zu einer Aufstallung mit Stroh verhältnismäßig feststoffarm. Eine konventionelle Feststoffabtrennung per Pressschnecke o.ä. ist für die Deammonifikation ausreichend, eine Beeinflussung der Umsatzleistung durch feine Partikel konnte nicht festgestellt werden. Die hohen Stickstoffkonzentrationen in der Gülle können im Prozess zwischenzeitlich zu hohen Konzentrationen an NH₄-N und NO₂-N führen, die je nach vorherrschendem pH-Wert das Risiko einer NH₃- oder HNO₂-

induzierten Hemmung der Biologie und einem Absinken der Umsatzleistung beinhalten. Durch die Überwachung des pH-Werts und entsprechende Regelstrategien (vgl. Kapitel 5.2.3) kann ein hemmungsinduzierter Einbruch aber erfolgreich verhindert werden. Zudem adaptieren die AOB in der Nitritationsstufe über längere Betriebszeit an hohe NH_3 -Konzentrationen. Durch die hohe Säurekapazität der Gülle werden in der Nitritationsstufe bis zu 97% des $\text{NH}_4\text{-N}$ oxidiert. Dadurch kann recht robust das optimale $\text{NH}_4\text{-N}:\text{NO}_2\text{-N}$ -Verhältnis über einen Bypass eingestellt werden. Gleichzeitig ermöglicht die zugeführte CSB-Fracht aus dem Bypass eine zusätzliche Denitrifikationsleistung im letzten Reaktor zur Reduzierung von Rest-Nitrit bzw. dem gebildeten Nitrat. Eine vorgeschaltete Denitrifikation sorgt zudem für zusätzliche Robustheit und Reduzierung des Sauerstoffbedarfs, der durch die ansonsten in der Nitritationsstufe stattfindende Oxidation des CSB ausbleibt. Der zwei- bzw. dreistufige Verfahrensaufbau ist für den Standort mit ungeschultem Personal aufgrund der geringen Regelungskomplexität besonders geeignet. Mit den erhöhten CSB-Konzentrationen, die bei der einfachen Feststoffabtrennung erwartbar sind ($\text{CSB}_{\text{fil}}:\text{NH}_4\text{-N}$ von 2 – 4, vgl. Kapitel 2.1.2) ist eine Teilentfrachtung aber auch über eine klassische Nitrifikation/Denitrifikation möglich. Die Szenarienanalyse zeigt aber, dass im Hinblick auf Energieoptimierung, wie es bei der Verfahrensentwicklung angestrebt war, die Deammonifikation in der dreistufigen Verfahrensschaltung vorzugswürdig ist.

Vor einer großtechnischen Umsetzung ist das Verfahrenskonzept durch eine angepasste Steuerung des Bypasses als wesentlicher Treiber der Entfrachtungsleistung zu komplettieren. Hier ist auch die Möglichkeit einer kurzfristigen Anpassung des Bypasses zur Verknüpfung der eingestellten Teilentfrachtung systematisch mit dem Nährstoffbedarf und Düngepflan der landwirtschaftlichen Betriebs zu erproben.

Es ist noch anzumerken, dass beim Betrieb des Stand-Alone-Moduls unbedingt die Möglichkeit der Zugabe einer Schaumbremse in die Nitrifikationsstufe vorzusehen ist. Durch den Lufteintrag und das Schaumbildungspotential von Gülle kann es zu einer starken Produktion von sehr stabilem Schaum und damit einhergehenden Problemen in der Anammoxstufe und einer generellen Verunreinigung der gesamten Anlage kommen. Bewährt hat sich auch die Verdüsung von Ablaufwasser.

5.3 Nachgeschaltete Verfahrensstufe – Deammonifikation zur Nachbehandlung von Kondensaten aus der fraktionierten Eindampfung (Direkteinleitung)

Im Projekt wurde die Deammonifikation im Betrieb mit Kondensaten aus der fraktionierten Eindampfung durch Langzeitversuche in großem Labormaßstab und begleitenden Batch-Versuchen erprobt (siehe Anhang B, Kapitel B.3 und B.5.5). Für den Einsatz der Deammonifikation als nachgeschaltete Stufe zur Behandlung des Kondensats aus der fraktionierten Eindampfung zur Vollreinigung ergeben sich folgende Forschungsfragen:

- Welche Betriebs- und Regelstrategie ist nötig, um einen stabilen Betrieb der Deammonifikation der Kondensate aus der fraktionierten Eindampfung zu gewährleisten? Und kann Einleitungsqualität erreicht werden?
- Eine besondere Anforderung der Kondensate an die Deammonifikation stellt ihr hoher pH-Wert von 9,5 – 10. In welcher Verfahrensform kann die Deammonifikation gestaltet werden, um mit den extremen pH-Werten umzugehen?

- Bei der biologischen Vollreinigung von Abwässern spielt der nichtabbaubare, refraktäre CSB eine wichtige Rolle. Bei Abwässern aus thermischen Verfahren ist mit einem nicht biologisch abbaubaren Anteil des CSB zu rechnen, was ggf. eine Reinigung auf Einlieterqualität allein über die Biologie verhindert. Hier müsste dann eine Adsorptionsstufe ergänzt werden (Z.B. Filtrationsstufe). Lässt sich dies bei den Kondensaten auch beobachten?
- Stöchiometrisch verbleiben nach bei der Anammox ca. 10 % des Stickstoffs als $\text{NO}_3\text{-N}$ im Wasser zurück. Aus Erfahrungen der Behandlung von Schlammwasser ist allerdings bekannt, dass die $\text{NO}_3\text{-N}$ -Ablaufwerte deutlich unter den 10 % liegen, was mit einer endogenen Denitrifikation in der Anammoxstufe begründet wird. Die Kondensate haben allerdings die 2- bis 3-fache $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration. Reicht die endogene Denitrifikation aus, um auch diese erhöhten Konzentrationen auf ein einleitfähiges Niveau zu senken?

Der kontinuierliche Versuchsbetrieb zur nachgeschalteten Deammonifikation wurde aufgrund des nur begrenzt verfügbaren Kondensats aus der fraktionierten Eindampfung nicht in der Halbtechnik, sondern in einer Laboranlage durchgeführt (siehe Anhang B, Kapitel B.5.5)

5.3.1 Leistungs- und Betriebskennzahlen nachgeschaltete Deammonifikation

Beim Langzeitbetrieb der Laboranlage wurde am Ende der Versuche bei stabilem Betrieb eine Raumbelastung von $200 \text{ g}_\text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ erreicht, was bei einem TS von ca. 3 g/l und einem Glühverlust (GV) von 64 % einer Schlammbelastung von $0,1 \text{ g}_\text{N}/(\text{g}_{\text{OTS}} \cdot \text{d})$ entspricht. Ein weiteres Anheben der Belastung konnte aus Zeitgründen nicht erfolgen – die Laboruntersuchungen zur maximalen Umsatzrate lassen hier aber mit $0,4 \text{ g}_\text{N}/(\text{g}_{\text{OTS}} \cdot \text{d})$ eine deutliche Steigerung erwarten (vgl. Anhang B, Kapitel B.5). Unter dieser Belastung wurde eine relative Stickstoffelimination von ca. 88 % erreicht, der Umsatz lag bei etwa $175 \text{ g}_\text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. Bild 38 zeigt die auf das Volumen bezogenen Zu- und Ablauffrachten des Betriebs der labortechnischen Anlage.

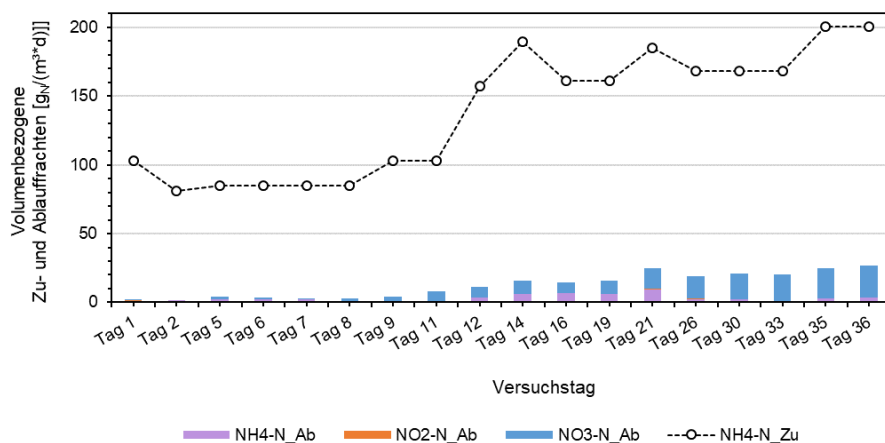


Bild 38 Auf das Volumen bezogene Stickstoffzu- und -ablafrachten im labortechnischen Betrieb

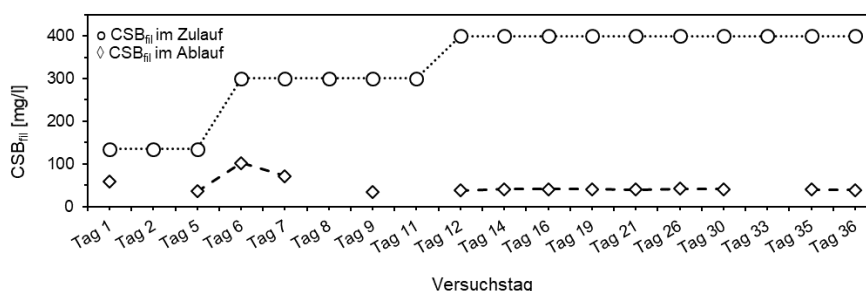
Die mittleren Zu- und Ablaufwerte sind in Tab. 13 zu sehen.

Tab. 13 Mittlere Zu- und Ablaufwerte der einstufigen Deammonifikation von Kondensat aus der fraktionierten Eindampfung mit ihrer Standardabweichung

	pH	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	CSB _{fil}
	[-]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Zulauf (Mittelwert)	9,75	2909	-	0,12	328
Standardabweichung	0,20	631	-	0,14	96
Ablauf (Mittelwert)	7,65	40,8	1,94	292	40,9
Standardabweichung	0,15	21,1	1,76	111	7,3

Im Ablauf der nachgeschalteten Deammonifikation wurden im Mittel 292 mg_{NO₃-N/l} nachgewiesen. Bei dem stöchiometrischen Ansatz, dass 10 % des umgesetzten Stickstoffs bei der Deammonifikation zu Nitrat oxidiert werden, ist demnach keine Denitrifikation zu beobachten. Im Gegensatz zur Behandlung von Schlammwasser und/oder Gülle enthält das Kondensat keine Feststoffe und nur geringen CSB. Bei der Kürze der Betriebszeit konnte entsprechend nur eine geringe Menge an heterotrophen Bakterien gebildet werden, die die Denitrifikation umsetzen. Hier ist mit zunehmender Betriebszeit mit einer Steigerung zu rechnen. Alternativ kann CSB aus dem Gärresten dosiert werden und so gezielt die Nitratkonzentration reduziert werden.

Im Mittel fand ein Abbau des CSB_{fil} von 90 % statt, sodass refraktäre Anteil des CSB_{hom} bei der Behandlung des Kondensats als gering eingeschätzt wird. Bild 39 zeigt hierzu beispielhaft die CSB_{fil}-Zu- und -Ablaufkonzentrationen.


Bild 39 CSB_{fil}-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der labortechnischen Versuchsanlage

Auch wenn die in Tab. 13 erreichten Ablaufwerte der nachgeschalteten Deammonifikation eine mittlere Stickstoffelimination von 88 % bedeuten, liegen die erreichten NH₄-Konzentrationen bei etwa 40 mg/l und die Nitratkonzentrationen deutlich über 100 mg/l. Je nach Ansatz (Anhang 1 oder Anhang 23 der AbwV) liegen die Mindestanforderungen bzgl. mineralischem Stickstoff bei 18 mg/l N_{ges,min} oder 70 mg/l N_{ges,min}. Orientiert man sich am Anhang 1 „Häusliches und kommunales Abwasser“ der Abwasserordnung (AbwV) so sind in allen Größenklassen (GK) außer GK 1 zusätzlich NH₄-N-Ablaufwerte von weniger als 10 mg/l gefordert. Diese wurden im labortechnischen Betrieb nur selten erreicht. Der Anhang 23 „Anlagen zur biologischen Behandlung von Abfällen“ erlaubt etwas mehr Spielraum. Er stellt keine speziellen Anforderungen an einzelne Stickstoffparameter, sodass der N_{ges}-Grenzwert von 70 mg/l über eine optimierte Denitrifikation erreichbar ist. Die CSB-Konzentrationen von unter 40 mg/l CSB zeigen, dass der CSB weitgehend abbaubar ist und stellt keine Begrenzung der Einleitfähigkeit dar. Zwar wurde im Versuchsbetrieb der CSB_{fil} bestimmt, dieser entspricht aber 90 – 97% des CSB_{hom}.

In wie weit der Einleitungsgrenzwert für Phosphor (1 bis 3 mg/l P_{ges} je nach Anhang) bereits ohne Verfahrensstufe zur P-Elimination eingehalten wird, wurde im Projektrahmen nicht untersucht. Im Substratscreening wurden P_{ges}-Konzentrationen zwischen 0,3 und 25 mg/l gemessen, wobei die hohen

Konzentrationen im Kondensat der halbtechnischen Anlage gemessen wurden. In Kondensat der Großtechnik lag der Höchstwert bei 4,6 mg/l (vgl. Anhang B, Kapitel B.2).

5.3.2 Prozessüberwachung und Regelstrategie

Bei den hohen pH-Werten des Kondensats (9,5 – 10) aus der fraktionierten Eindampfung ist weniger mit einer Substrathemmung durch NH_3 zu rechnen, als vielmehr mit dem einer direkten Aktivitätsminderung durch den hohen pH-Wert selbst. Um eine hohe Schlammbelastung und damit eine hohe Umsatzrate zu erzielen muss der pH-Wert zu Beginn der biologischen Behandlung abgesenkt werden, bis mit einsetzendem Umsatz die pH-Absenkung durch den Prozess unterstützt wird. Ein Vorteil der fraktionierten Eindampfung im Vergleich zur konventionellen Eindampfung ist der Verzicht auf den Einsatz von Säuren, sodass dies auch für die Deammonifikationsstufe im Sinne der Nachhaltigkeit Betriebsziel war und das optimale pH-Fenster für die Deammonifikation über die Art der Beschickung des Reaktors eingestellt wurde (statt Säuredosierung), wodurch allerdings in der relative kurzen Betriebszeit keine maximalen Umsatzraten erreicht werden konnten.

Die **Beschickung** des SBR-Reaktors wird gestaffelt mit gleichzeitigen Nitritations- und Anammoxphasen und somit einem langsamen Auffüllen des Reaktors realisiert. So kann der Prozess stabil gefahren werden (vgl. Anhang B, Kapitel B.6.4). Der Zulauf wurde während der belüfteten Nitritationsphasen realisiert, um eine sofortige Oxidation des Ammoniums zu erreichen und damit mögliche NH_3 -Ausstrippung zu vermeiden. Mit Blick auf die für eine Direkteinleitung kritischen $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentrationen wird eine Umstellung der Beschickung des Reaktors auf die unbelüfteten Phasen empfohlen, sodass der CSB für die Denitrifikation des während der Anammox produzierten Nitrats genutzt werden kann. Eine Konkurrenz um das Nitrit kann ausgeschlossen werden, da aufgrund des geringen Umsatzes nur eine sehr geringe Menge an heterotrophen Bakterien im System angereichert wird.

Der **pH-Wert** stellt auch in diesem System eine wichtige Prozessgröße dar. Wie in Kapitel 5.2.2 beschrieben gibt er Auskunft über den Zustand der biologischen Prozesse. Aber auch für die Beschickung des Reaktors während der unbelüfteten Phase lässt sich der pH-Wert auch als Regelgröße nutzen, um den Zulauf auf ein optimales pH-Fenster einzustellen. In der unbelüfteten Phase laufen keine den pH verringernden Prozesse ab. Wird der Reaktor in dieser Phase beschickt bis ein pH von 8,5 erreicht ist, kann der pH-Wert während der nun folgenden belüfteten Phase durch den Verbrauch an Säurekapazität der Nitritation gesenkt werden. Erreicht der pH-Wert einen kritischen Minimalwert bzw. stoppt die Oxidation aufgrund fehlender Säurekapazität, kann die belüftete Phase beendet werden, die Lüfter ausgeschaltet und erneut mit Zugabe von Substrat in die anaerobe Ammoniumoxidation und Denitrifikation gestartet werden. Das genaue pH-Fenster, in dem sich der Prozess als stabil erweist, muss fallspezifisch im Labor bzw. in der Inbetriebnahmephase ermittelt werden. Über den langfristigen Betrieb ist mit einer Adaption zu rechnen, sodass die Beschickung nach und nach erhöht werden kann.

Der **O_2 -Gehalt** ist, anders als beim zweistufigen Verfahren, bei einem einstufigen Verfahren eine wichtige Regelgröße, wie in Kapitel 5.2.2 aufgezeigt. Bei den labortechnischen Versuchen hat sich eine Sauerstoffkonzentration von 0,3 mg/l zur Unterstützung der Unterdrückung von NOB und für eine erfolgreiche Anammox bewährt. Aber auch eine Intervallbelüftung kann in Erwägung gezogen werden.

Die **Leitfähigkeit** wird auch bei der nachgeschalteten Deammonifikation wie in Kapitel 5.2.3 beschrieben als Überwachungsparameter geführt.

5.3.3 Fazit der Deammonifikation als nachgeschaltetes Verfahren

Die Deammonifikation eignet sich generell gut als alternatives Verfahren zur Behandlung von Kondensat aus der fraktionierten Eindampfung zu Direkteinleitung. Im Labor konnte eine N-Elimination von 88 % erreicht werden. Allerdings ist es durch die geringe Säurekapazität des Kondensats nötig, diese für eine weitgehende Deammonifikation zu stützen, wenn für Ammonium getrennte Anforderungen gestellt werden. Durch entsprechenden Betrieb des einstufigen SBR-Reaktors mit langsamem Befüllen bei gleichzeitiger Reaktionsphase bereitet der hohe pH-Wert des Kondensats keine Probleme bei der biologischen Behandlung und ein Betrieb ohne Chemikalienzugabe ist möglich. Auch der in den Kondensaten enthaltene CSB stellt kein Problem für den Betrieb der Deammonifikation oder die erreichbare Ablaufqualität dar und konnte im Zuge der Deammonifikation um ca. 90 % gesenkt werden, womit der Ablaufwert unter den in der AbwV geforderten Grenzwerten, die beispielhaft für Anhang 1 und Anhang 23 betrachtet wurden, blieb. Betrieblich nicht erprobt werden konnte die Optimierung der Denitrifikation, in den labortechnischen Versuchen fanden sich ca. 10 % des zugeführten Stickstoffs in Form von $\text{NO}_3\text{-N}$ im Ablauf, was einer mittleren Ablaufkonzentration von 292 mg/l entsprach. Eine Anpassung der Beschickung des Reaktors zur Bereitstellung des im Kondensat verfügbaren CSB während der anoxischen Phase würde bereits die Reduzierung der Nitratwerte im Ablauf unterstützen. Ebenso kann eine Verlängerung der unbelüfteten Phase zu einer erhöhten Denitrifikation beitragen. Dies gilt es in weiterführenden Versuchen zu erproben.

5.4 Treibhausgasemissionen beim Betrieb der Deammonifikation

Bei der Behandlung von Abwässern steht neben dem Ausstoß von CO_2 durch die Nutzung fossiler Energieträger und Methanschlupf in der Schlammbehandlung der Ausstoß von Lachgas (N_2O) als potentes Treibhausgas im Fokus. Bild 40 zeigt schematisch, welche Milieubedingungen die N_2O -Bildung (beschreiben als prozentualen Anteil des oxidierten Ammoniums) verstärken. Durch hohe Ammoniumumsatzrate, hohe Nitritkonzentrationen und zu geringe O_2 -Konzentrationen wird die Bildung von N_2O durch die AOB induziert.

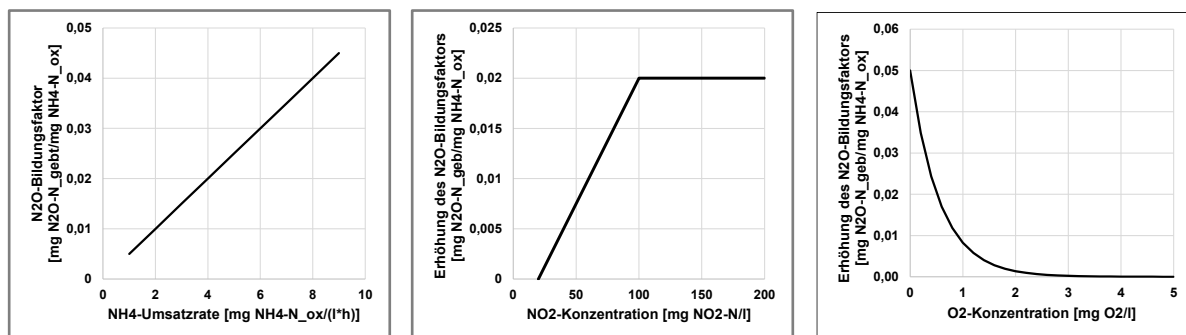


Bild 40 Einflussfaktoren auf die autotrophe N_2O -Bildung (Vogel 2018; Beier et al. 2021)

Die autotrophe N_2O -Bildung ist insbesondere bei hoher AOB-Aktivität auf eine unvollständige Oxidation des gebildeten Zwischenprodukts Hydroxylamin zurückzuführen. Insbesondere bei geringen Sauerstoffkonzentrationen und erhöhten Nitritkonzentrationen findet zudem vermehrt eine autotrophe Denitrifikation statt. Bei diesem Prozess nutzen autotrophe Mikroorganismen den im Nitrit gebundenen Sauerstoff

für ihren Stoffwechsel und reduzieren dabei das Nitrit zu N_2O . Folglich ist besonders bei Prozessen mit hohen Nitritkonzentrationen eine erhöhte Lachgasbildung zu erwarten. Zu einer N_2O -Emission kommt es erst dann, wenn das gebildete, in der Flüssigphase gelöste N_2O an die Atmosphäre abgegeben wird. Dies geschieht im Rahmen der Gasdiffusion nach Henry sowie der belüftungsinduzierten Strippung. Die Einstellung der Belüftung hat in diesem Zusammenhang einen wesentlichen Einfluss. Aus Gründen des Klimaschutzes sind N_2O -Emissionen dringend zu vermeiden, da N_2O ein etwa 300-fach höheres Treibhauspotential als CO_2 besitzt (UBA 2020). Folglich kann die N_2O -Emission bei der Verfahrensbewertung nicht vernachlässigt werden. In Anhang B, Kapitel B.7, wird im Detail auf die Bewertungsgröße „ CO_2e “ eingegangen, die neben der reinen wirtschaftlichen Betrachtung auf monetärer Basis besonders in Anbetracht der angestrebten Dekarbonisierung und Netto-Null-Emissionen eine entscheidende Rolle spielen.

Alle drei identifizierten Faktoren sind aufgrund der hohen Stickstoffkonzentration der Substrate bei den vorgenannten Verfahrenskonzepten zu beachten, wobei das einstufige System (SBR zur Kondensatbehandlung) aufgrund der im Reaktor herrschenden niedrigen Ablaufkonzentration über das O_2 -Regime optimiert werden kann, während die hohen Nitritkonzentrationen der Nitritationsstufe bei gleichzeitig angestrebten hohen Umsatzraten verfahrenstechnisch kaum zu begrenzen sind. Durch die optimale O_2 -Bereitstellung in der Nitritation spielt die N_2O -Bildung durch Denitrifikation bzw. schlechte O_2 -Versorgung keine Rolle in diesen Systemen.

Zur Beurteilung des N_2O -Emissionsrisikos wurde stichprobenartig in der halbtechnischen Versuchsanlage zur Deammonifikation von Schweinegülle eine N_2O -Messung in der Flüssigphase durchgeführt und über den Anstieg der Konzentration bei kurzzeitig ausgeschalteter Belüftung eine Bildungsrate ermittelt (siehe Anhang B, Kapitel B.7). In der zu diesem Zeitpunkt als Ausschwemmreaktor betriebenen Nitritationsstufe in einer betrieblich instabilen Phase wurde eine N_2O -Bildungsrate von $0,05 \text{ mg } N_2O-N/(l \cdot \text{min})$ aufgezeichnet, was einer N_2O -Bildung von 4,4 % entspricht. Die gelöste N_2O -Konzentration im Reaktor lag bei $1,0 - 1,6 \text{ mg}_N/l$. Es wird angenommen, dass die hohe N_2O -Bildungsrate auf eine autotrophe Denitrifikation zurückzuführen ist und eine Reaktion der autotrophen Mikroorganismen auf die suboptimalen Betriebsbedingungen während des gestörten Betriebs darstellt. Im Vergleich stieg die N_2O -Konzentration im stabilen Betrieb der Behandlung des Kondensats aus der fraktionierten Eindampfung während der belüfteten Phase, also während der Nitritation, lediglich auf ca. $0,06 \text{ } \mu\text{mol/l}$ an und sank während der unbelüfteten Phase wieder auf $0 \text{ } \mu\text{mol/l}$ ab. Eine Minderung der N_2O -Emissionen ist durch längere belüftete Phasen oder eine kontinuierliche Belüftung möglich (Freyschmidt und Beier 2023). N_2O -Bildung ist bei Hochlastsystemen grundsätzlich nicht vermeidbar. Ziel muss es daher sein, durch angepasste Belüftungs- und Betriebsstrategien die Emissionen zu minimieren. Dabei bietet die heterotrophe Denitrifikation ein hohes Potential als N_2O -Senke.

6 Bewertung der Verfahrensketten im Hinblick auf Antibiotika- und ARG-Reduzierungspotential

Zusätzlich hat der übermäßige Einsatz von Antibiotika in der Human- und Tiermedizin zur Verbreitung von Antibiotikaresistenzgenen (ARGs) in der Umwelt geführt, was eine bedeutende Herausforderung für die öffentliche Gesundheit darstellt. Die Gülle von Nutztieren ist eine bedeutende Quelle für antimikrobielle Verschmutzung und ein wesentlicher Beitrag zur Ausbreitung von Antibiotikaresistenzen (van Boeckel et al. 2015; Ji et al. 2012). Aus diesem Grund wurden im Rahmen des Projektes die Reduzierungsraten für die verschiedenen Verfahrenskomponenten bzw. die Verfahrenskette untersucht.

6.1 Messverfahren/Methodik

Die Identifizierung und Quantifizierung der Antibiotika (AB) erfolgte mit LC-MS/MS (Liquid-Chromatographie-Massenspektrometrie/Massenspektrometrie). Bei Gülle handelt es sich um eine sehr komplexe Zusammensetzung, die für die Spurenstoff-Bestimmung besondere analytische Vorbehandlungen erfordert, um Interferenzen mit der Matrix (hier besonders DOC und TSS) zu verringern. Für die Voruntersuchungen (Filtrationsreihen mittels MF-NF-Membranen zur Ermittlung der Entfernung des DOC und der anorganischen Komponenten sowie die Durchlässigkeit der AB) wurde daher eine Modell-Gülle verwendet, die aus Raffinose (Modellsubstanz für die organischen Komponenten), verschiedenen Salzen und aus der Literatur in Gülle nachgewiesenen ABs zusammengestellt wurde. Die detaillierte Zusammensetzung der Modell-Gülle ist Anhang C, Tabelle 4 zu entnehmen.

Die Gesamt-DNA wurde aus jeder Probe mit dem DNeasy PowerSoil Pro Kit (Qiagen Sciences, Deutschland) nach den Anweisungen des Herstellers extrahiert. Die Qualität der DNA und ihre Konzentration wurden mit einem NanoDrop ND-1000 Spektrophotometer (Thermo Scientific, USA) bestimmt. Sowohl die DNA-Extraktion als auch die Messungen der ARG wurde extern beim RESISTOMAP Labor in Finnland durchgeführt. Sowohl die Präsenz als auch die Häufigkeit von Antibiotikaresistenzgenen (ARGs) und des 16S rRNA-Gens in jeder Probe wurden mit maßgeschneiderten Primersätzen in einer Hochdurchsatzmethode, dem SmartChip qPCR-System, analysiert. Als Nachweisgrenze wurde ein Schwellenwert von 27 Zyklen (CT) verwendet. Die qPCR-Zyklusbedingungen und die anfängliche Datenverarbeitung erfolgten wie in Anhang C beschrieben. Zur Berechnung der Δ CT-Werte wurde der mittlere CT von drei technischen Replikaten in jeder qPCR-Reaktion verwendet. Die $2^{-\Delta$ CT-Methode (wobei Δ CT = CT detektiertes Gen - CT 16S rRNA-Gen) wurde verwendet, um die relativen Häufigkeiten des detektierten Gens im Verhältnis zum 16S rRNA-Gen in jeder Probe zu berechnen.

6.2 Antibiotika-Vorkommen und Reduzierungspotential der Nanofiltration (NF)

Die quantitative Analyse von Antibiotika (AB) in Schweinegülle ist aufgrund der niedrigen Analytkonzentrationen und der komplexen fest/flüssig Matrix (hohe Konzentration an organischen und anorganischen Inhaltsstoffen (siehe Tabelle 1, Anhang C) vergleichsweise aufwendig. Aus anderen Studien ist bekannt, dass veterinärmedizinische Antibiotika zur Bildung von Chelaten gegenüber organischen Substanzen und anorganischen Wasserinhaltsstoffen neigen (Dasenaki und Thomaidis 2015). In unbehandelter Schweinegülle vom Standort 1 konnten SDZ, CTC, SMX und SMZ im Konzentrationsbereich von 1 - 4 μ g L⁻¹ bestimmt werden.

Die dichte NF270-Membran zeigte eine 100 % Entfernung für die untersuchten AB (Bild 41). Ähnliche Ergebnisse wurden von Koyuncu et al. (2008) gezeigt (Koyuncu et al. 2008), allerdings erfolgte bei

diesen Untersuchungen die Filtration mit synthetischen Lösungen, die möglicherweise nicht das tatsächliche Verhalten von Gülle während der Filtration widerspiegelt. Die „offenen“ HC50 und NTR7450 Membranen zeigten eine 100- und 90-prozentige Entfernung von SDZ und CTC. Dies kann durch das Donnan-sterische Porenmodell mit dielektrischem Ausschluss (DSPM-DE) für den Rückhalt geladener gelöster Stoffe erklärt werden. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkung zwischen elektrostatischer Abstoßung und Hydrophobizität die Membrandichtheit überwog (Wang und Lin 2021). Eine geringere Retention von SMX und SMZ durch „offene“ HC50- und NTR7450-Membranen kann durch deren poröse Struktur erklärt werden.

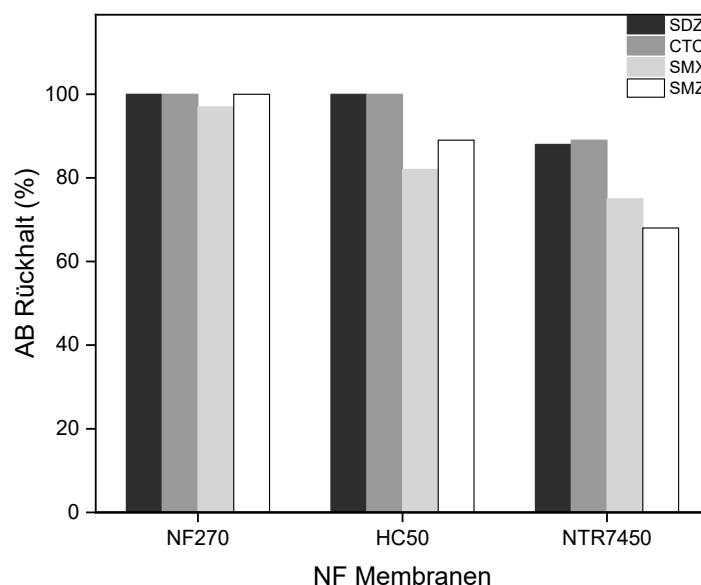


Bild 41 Rückhalt von Antibiotika in filtrierter Gülle (Standort 1). Nanofiltration mit den Membranen NF270, HC50 und NTR7450.

6.3 ARG-Vorkommen und Reduzierungspotentiale der Verfahren

Bild 42 gibt einen Überblick der in drei Proben von verschiedenen Standorten im Dezember 2020 nachgewiesenen ARGs. Insgesamt wurden 67 (Gülle, Standort 1), 63 (Gülle, Standort 2) und 50 (Gärrest, Standort 3) verschiedenen ARG, die zu 8 verschiedenen AB-Gruppen gehörten, quantifiziert. Für die ARG-Messungen wurde Rohgülle/MF-Feed, MF-Konzentrat, MF-Permeat, VE-Konzentrat und VE-Permeat der Probenahmestelle 1 ausgewählt. Bei der Messung im Dezember 2022 wurden hier insgesamt 79 ARG in der Gülleprobe identifiziert, was einem Anstieg der Gesamtzahl der ARG nach einer Lagerung von 2 Jahren (ab 2020) bedeutet. Die Analyse zeigt, dass die häufigsten ARGs in der Probe solche waren, die gegen Tetracyclin-Antibiotika resistent sind, gefolgt von Aminoglykosid- und MLSB-Resistenzgenen. An zweiter Stelle folgen die gegen Aminoglykoside resistenten Gene. Diese Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen einer früheren Studie überein (Samanta et al. 2022). Abbildung 14, Anhang C stellt die absoluten ARGs-Konzentrationen für die drei untersuchten Proben dar. Schweinegülle- und Gärrestproben waren stark mit ARGs angereichert. Die Gesamtanzahl der ARG-Kopien war in der Schweinegülleprobe von Standort 2 am höchsten ($1,15 \times 10^8$ Kopien) und lag damit um zwei Größenordnungen höher als in den Proben von Standort 1 und 3. Die absoluten Konzentrationen von 37 ARGs

lagen über 10^5 Kopien pro 100 μL . Die absoluten ARG-Konzentrationen in den Rohgülle- und Gärrestproben spiegeln die tatsächlichen ARG-Kopienzahlen pro 100 μL wider. Die erhöhte Konzentration von ARGs in allen Proben zeigt die erhebliche Verbreitung des Antibiotikaresistenzreservoirs an den Probenahmestellen einschließlich der Anreicherung von bis zu 38 tet-Genen an einer einzigen Stelle, gefolgt von 11 bzw. 10 Aminoglykosid- und MLSB-Resistenzgenen.

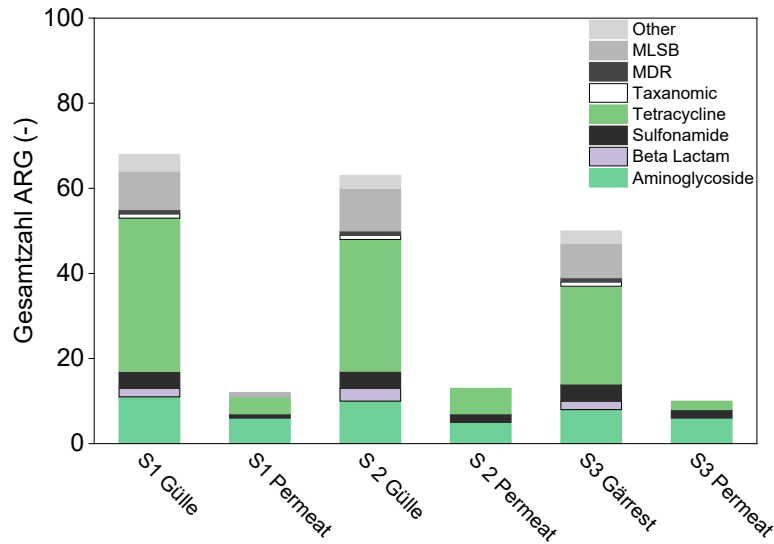


Bild 42 Gesamtzahl von gemessenen ARG in unbehandelter Gülle und Permeat aus der Nanofiltration (NF270). S1: Standort 1; S2: Standort 2; S3: Standort 3 (gemessen im Dezember 2020).

Abbildung 11, Anhang C zeigt die Daten der absoluten Konzentrationen von ARGs in Rohgülle und nach jedem Behandlungsschritt. Schweinemist war hoch angereichert mit ARGs, wobei die Gesamtkopienzahl von ARGs in MF-Feed/Gülle bei rund 10^8 GC/100 μL lag. Mehr als 30 ARGs wurden identifiziert, wobei die absoluten Konzentrationen im Feed 10^5 GC/100 μL überstiegen. Die hohen Konzentrationen von ARGs in der Gülle weisen auf eine signifikante Ausbreitung der Antibiotikaresistenzen hin.

Die Untersuchungen der ARGs im Ablauf der verschiedenen Verfahrensstufen ergab Folgendes:

- Die Gesamtzahl der ARGs nahm von 79 in der MF-Feed-/Gülleprobe auf 57 im MF-Permeat ab. Tabelle 7 in Anhang C liefert weitere Details dazu.
- Es wurden nur 3 ARGs im durch das EBI erzeugten VE-Kondensat nachgewiesen, mit einer durchschnittlichen absoluten Konzentration von 10^4 GC/100 μL . Darüber hinaus lagen 94% der ARGs unterhalb der Nachweisgrenze (100 GC/100 μL) im VE-Permeat. Dies deutet darauf hin, dass der VE-Prozess in der Lage war, ARGs aus dem MF-Permeat um mehr als 99,99% zu entfernen. Diese deutliche Reduzierung (durch die hohen Temperaturen) wurden über die Anzahl der in den Gülle-/Gärrestproben von BIORESTEC identifizierten ARGs bestätigt (vgl. Tabelle S1, Anhang C).
- Es wurde eine große Differenz in den ARG-Konzentrationen zwischen MF-Feed und MF-Permeat festgestellt, mit einer Reduktion um den Faktor 100 bis 10^4 -fach. Diese Reduktion ist auf die Wirksamkeit der MF bei der Entfernung von intrazellulären ARGs zurückzuführen, indem fast alle Bakterien eliminiert wurden (typischerweise 0,5-5,0 μm) (Gros et al. 2019). Das MF-Permeat wurde jedoch weiter mit dem VE-Prozess behandelt, um etwaige verbleibende ARGs zu entfernen und Ammoniakwasser zu produzieren.

- Die NF-Membran NF270 konnte mehr als 99 % der untersuchten ARG entfernen. Allerdings war der Rückhalt von spezifischen ARG niedriger als erwartet: 6 ARG aus Aminoglycosid-Antibiotika-Gruppe und 4 ARG aus Tetracyclin-Gruppen wurden durch NF270 lediglich zu 95 bis 99 % entfernt und wurden im Permeat nachgewiesen. Selbst wenn der Größenausschluss als der dominierende Mechanismus zur ARG-Entfernung durch NF-Membranen vermutet wird, zeigen diese Ergebnisse, dass der Transport von ARG durch NF-Membranen noch nicht vollständig verstanden ist.
- In einer früheren Studie wurde berichtet, dass eine Mikrofiltration die ARGs nur bis zu einem gewissen Grad abtrennt (Gros et al. 2019), insbesondere intrazelluläre ARGs, indem fast alle Bakterien (typischerweise 0,5-5,0 μm) entfernt wurden, aber der absolute Konzentrationsunterschied zwischen dem Feed und dem Permeat blieb nach MF kaum verändert. Daher wurden die MF-Permeate direkt durch die NF-Membran gefiltert, um die Wahrscheinlichkeit einer Verfälschung der Ergebnisse durch Querkontamination zu minimieren.
- Abgesehen von den hochkonzentrierten Aminoglykosid-Resistenzgenen wiesen alle anderen mit ARG angereicherten Zonen nach dem MF-NF-Verfahren Logarithmische Retentionswerte (LRV) von 3 (99,9 %) bis zu 5 (99,999 %) auf. Ein $\text{LRV} \leq 2$ (≤ 99 %) wurde in den Zonen I, II und III festgestellt, wo die anfänglichen absoluten ARG-Konzentrationen $\leq 10^3$ Kopien pro 100 μL waren. Die ARG-Entfernung mit Hilfe von Nanofiltrationsmembranen scheint damit direkt proportional zu der Anfangskonzentration der ARGs in der Probe (Details siehe Anhang C Abbildung 13 bis 15).
- Im Ablauf der halbtechnischen Nitritationsstufe wurden 61 der 76 in der Gülle nachgewiesenen Gene nachgewiesen. Hiervon ist ein Gen im Ablauf der Anlage zu finden, in der zugeführten Gülle aber nicht. Bis auf dieses Gen konnte bei allen Genen eine Verringerung in der Konzentration von 1 – 4 Log-Stufen nachgewiesen werden, wobei der Großteil (42 von 76) um 2 Log-Stufen vermindert wurde (vgl. Anhang B, Kapitel B.5). Ob die Gene eliminiert wurden oder sich im Schlamm anreichern, kann aufgrund der Analyse nicht beurteilt werden.

6.4 Vorkommen und Reduktion bakterieller/taxonomischer ARGs

In diesem Abschnitt wird die Präsenz von bakteriellen/taxonomischen ARGs in der Rohgülle sowie im entsprechenden MF-Konzentrat, MF-Permeat, VE-Konzentrat und VE-Kondensat der Probenahmestelle Ort 1 analysiert. Bild 43 zeigt die Anwesenheit von Bakterien wie Enterococcus, Streptomyces, Pneumoniae und anderen durch die Detektion ihrer entsprechenden ARGs in der Rohgülle.

Insgesamt wurden 9 taxonomische ARGs in der Rohgülle gefunden, von denen 6 auch im MF-Permeat nachgewiesen wurden. Die Konzentrationen im Permeat waren jedoch deutlich geringer als im Feed, möglicherweise aufgrund der Permeation von extrazellulären ARGs, was die Theorie der bakteriellen Retention durch MF-Filtration unterstützt.

Die Konzentration von Bacteroidetes- und Firmicutes-ARGs war hoch, mit 10^8 Genkopien (GC)/100 μL in der Rohgülle. Zusätzlich wurden Streptomyces- und Enterococci-ARGs im Bereich von 10^6 bis 10^7 GC/100 μL gefunden, was auf eine hohe Konzentration dieser Bakteriengemeinschaften in der Rohgülle hinweist. Die Verwendung der MF-Filtration reduzierte die Konzentrationen jedoch signifikant um das 10^3 - bis 10^4 -fache und zeigte damit die Wirksamkeit von MF auf bakterielle Gene und die Entfernung von Bakterien insgesamt.

Schließlich wurden 5 taxonomische ARGs im VE-Konzentrat und 2 im endgültigen VE-Kondensatprodukt gefunden, beide bei einer vergleichsweise niedrigen Konzentration von 10^3 GC/100 μ L. Diese Ergebnisse unterstreichen die Notwendigkeit weiterer Behandlungsprozesse zur Reduzierung der Verbreitung von antibiotikaresistenten Bakterien.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse die Bedeutung wirksamer Filtrations- und Behandlungsprozesse zur Minderung der mit Gülle verbundenen Risiken, insbesondere hinsichtlich der Verbreitung von antibiotikaresistenten Bakterien.

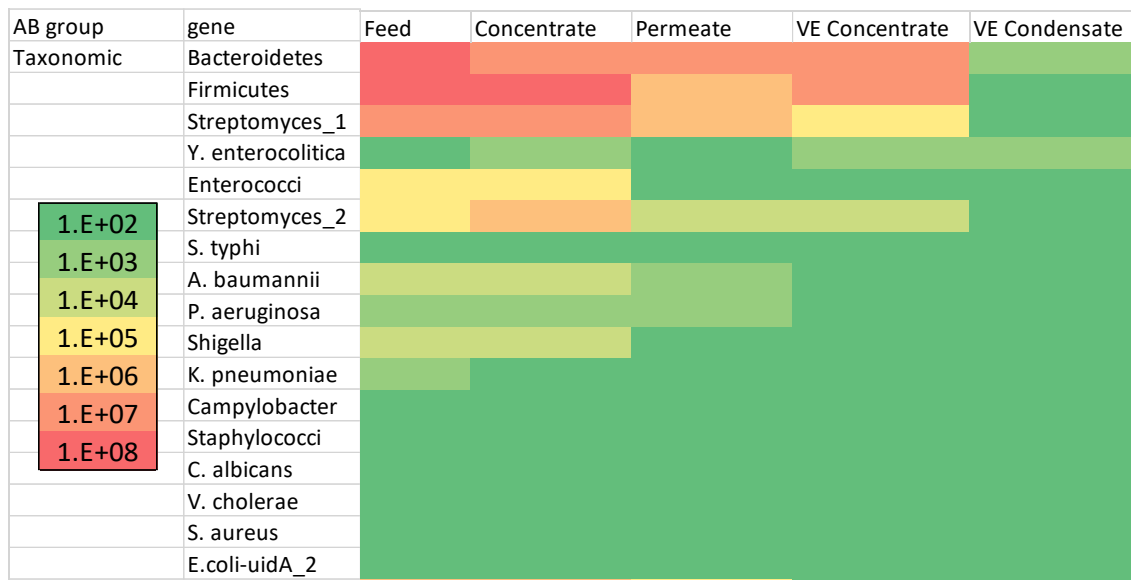


Bild 43 Bakterielle/taxonomische ARGs in Rohgülle (MF-Feed), MF-Konzentrat, MF-Permeat, VE-Konzentrat, VE-Kondensat der Probenahmestelle Ort 1 (gemessen im Dezember 2022).

7 Zusammenfassung der Projektergebnisse

In der Zusammenfassung der Verfahrensergebnisse wird im Folgenden noch einmal direkt Bezug zu den förderpolitischen Zielen des BMBF genommen. Die vorgeschlagenen Verfahrenskonzepte zur Behandlung von Gülle und Gärresten wirken auf mehreren Ebenen. Zum einen wird regeneratives Ammoniak zur Verfügung gestellt. Zum anderen wäre die weitestgehende Umsetzung der Gülle- und Gärrestbehandlung, für die in diesem Projekt vielversprechende Verfahrenskonzepte entwickelt wurden, für die deutsche Wasserwirtschaft ein großer ökologischer Erfolg. Die Weiterentwicklung der in anderen Bereichen etablierten Verfahren bzw. die standortspezifische Anpassung und Evaluierung stärkt die Umsetzung und damit kann ein Beitrag zur Verminderung von Emissionen, Verbesserung der Wasserqualität und Ausbau der Bioökonomie im ländlichen Raum geleistet werden.

Nachhaltige Erzeugung und Bereitstellung

Ammoniak gehört zu den am meisten produzierten Chemikalien weltweit (170 Mio.t in 2014 (Brown 2016)). In Deutschland wurden in 2014 ca. 3,3 Mio. t Ammoniak unter hohem Energieverbrauch hergestellt (Haber-Bosch-Verfahren) und ca. 115.000 t importiert (Netto). Regeneratives Ammoniak wird hingegen nachhaltig aus Abfall- und Reststoffen gewonnen. Die Erzeugung erfolgt dabei bestenfalls unter lokaler Nutzung der Abwärme und der elektrischen Energie aus dem Biogas-Blockheizkraftwerk (BHKW). Da durch die starke Veredelungslandwirtschaft (pflanzliches in tierisches Protein) in Deutschland und zunehmend weltweit ein Großteil der eingesetzten Stickstoffmengen verloren gehen, birgt die Rückgewinnung aus den Abfallströmen ein sehr großes Potential für die Bioökonomie. Um die Dimension zu verdeutlichen: Von den eingesetzten rund 2,6 Mio. t Stickstoff werden in Deutschland nur rund 10 - 15 % als Nahrung konsumiert und final in den Kläranlagen als Ammoniumstickstofffracht behandelt. Der Rest geht an verschiedenen Stellen entlang der Prozesskette in der Nahrungsmittelproduktion verloren.

Die Projektergebnisse zeigen, dass mit der fraktionierten Eindampfung eine Technik zur Verfügung steht, welche für landwirtschaftliche Betriebe eine Verschiebung von der Erzeugung von Problemstoffen hin zur Produktion wertvoller Ressourcen ermöglicht. Die halbtechnischen Untersuchungen im Projekt haben gezeigt, dass > 95 % der Ammoniumfracht des Ausgangssubstrats in ein Kondensat überführt werden können. Somit steht eine hochkonzentrierte Nährstofflösung in einem deutlich verringerten Volumen zur Verfügung, was zu einer Erhöhung der Transportwürdigkeit in nährstoffarme Gebiete führt. Mit der Verringerung des Verkehrsaufkommens wird gleichzeitig ein Beitrag zur Senkung von CO₂e-Emissionen geleistet. Für die Betriebe bedeutet dies außerdem eine Entschärfung des Flächendrucks infolge einer Verringerung erforderlicher Lagerkapazitäten. Im Vergleich zur konventionellen Eindampfung wird zudem der Verbrauch von Schwefelsäure deutlich reduziert, wodurch einerseits Betriebskosten gesenkt werden, aber auch die Umweltbelastung durch Schwefel reduziert wird. Je nach Einzelfall können sich weitere wirtschaftliche Vorteile bei der Vermarktung der Endprodukte ergeben.

Effiziente und umweltschonende Ressourcennutzung, einschließlich der Vermeidung von Treibhausgasen

In Deutschland betragen die spezifischen Emissionen zur Herstellung von Ammoniak mittels Haber-Bosch-Verfahren ca. 2 kg CO₂e pro kg N (Deutscher Bundestag 2018). Pro Jahr können aus ca. 76,9 Mio. t behandlungsbedürftigen ammoniumhaltigen Wässern und Schlämmen (Gärreste aus NaWa-Ro- und Abfallvergärungsanlagen, Gülle sowie Faulschlamm aus Kläranlagen) mit einem durchschnittlichen NH₄-N-Gehalt von 2,6 kg /t FM ca. 0,4 Mio. t CO₂-äq eingespart werden (Stopp 2017). Beim Einsatz des regenerativen Ammoniak in SCR-Katalysatoren (SCR: selektive katalytische Reduktion) von

BHKWs ergeben sich weitere Einsparpotentiale. Nimmt man an, dass ca. 50 % der BHKW-Motoren in Deutschland mit SCR-Katalysatoren ausgestattet werden, ergeben sich für den Bereich der Abgasreinigung folgende Potentiale zur CO₂e-Einsparung, die sich insgesamt auf ein Einsparpotential von **2,883 Mio. t CO₂e** summieren:

Tab. 14 Potentielle durch das Forschungsprojekt realisierbare CO₂e.-Einsparungen, verändert nach Martsch (2018)

	pro BHKW (500 kW) [t/a]	Deutschland gesamt [Mio. t/a]
CO ₂ e.-Einsparung durch Verringerung von Methanschluß	275	1,238
CO ₂ e.-Einsparung durch Optimierung des Wirkungsgrades	183	0,825
CO ₂ e.-Einsparung durch Substitution von AdBlue®	84	0,37
Gesamt	542	2,433

Minimierung von Einträgen in Wasser, Boden und Luft

Die größten Einträge von Stickstoff in die Umweltkompartimente Wasser, Boden und Luft kommen in Deutschland aus der Landwirtschaft und dort zum weitaus größten Teil durch die Verbringung von Gülle und Gärresten auf landwirtschaftliche Nutzflächen. Regional hat das zum Teil erhebliche Auswirkungen auf die Grundwasserqualität und führt zur Überschreitung des Nitratgrenzwertes der Trinkwasserverordnung (50 mg/L NO₃⁻). Aber auch durch oberflächigen Abtrag erfolgt ein Eintrag in die Gewässer, was mit einer erheblichen Eutrophierung einhergeht. Durch die Elimination bzw. Rückgewinnung eines Teils dieser Einträge kann zum Teil sehr kurzfristig die Nitratkonzentration im Grundwasser wieder abgesenkt werden. In München gelang dies den Stadtwerken gemeinsamen mit den Landwirten im Wassergewinnungsgebiet im Mangfalltal 1992 durch eine gezielte Umstellung auf ökologischen Landbau (Hoffmann und List 2006). Innerhalb von 2 Jahren begann die Nitratkonzentration im geförderten Grundwasser wieder zu sinken, nachdem sie über Jahrzehnte kontinuierlich angestiegen war. Vergleichbare Erfolge können regional durch die Behandlung der Gülle und Gärreste mit den vorgeschlagenen Verfahrenstechniken erzielt werden.

Darüber hinaus kann der durch die Aufbringung von Gülle und Gärresten verursachte Eintrag von Ammoniak und Lachgas in die Atmosphäre abgesenkt werden. In Deutschland gelangen rund 0,6 Mio. t/a Stickstoff als Ammoniak und Lachgas als gasförmige Emissionen in die Atmosphäre (UBA 2011). Hier kann die Behandlung von Gülle und Gärrest in Zukunft einen ganz erheblichen Beitrag leisten, die Emissionen signifikant abzusenken. Durch die Stickstoffausschleusung mittels fraktionierter Eindampfung lassen sich, wie oben beschrieben, die Stickstoffemissionen aus der Biogasbranche erheblich senken. Im Bereich der landwirtschaftlichen Tierhaltung bietet das Stand-Alone-Modul für eine Stickstoffreduktion in der Güllebehandlung ein erhebliches Potential zur Emissionsminderung. Durch den einfachen und robusten Aufbau des Verfahrens ist es ohne den Einsatz von geschultem Personal in den landwirtschaftlichen Betrieb integrierbar. Durch eine Minderung der Stickstofffracht kann das Nährstoffverhältnis (Stickstoff zu Phosphor) in der Gülle individuell an die fallspezifischen Bedürfnisse des jeweiligen Betriebs angepasst werden und eine bedarfsgerechte Düngung unterstützen. So kann eine übermäßige Stickstoffgabe durch das Ausbringen von Gülle deutlich eingeschränkt werden. Neben einer Senkung der Stickstofffracht und damit dem Risiko einer Überdüngung hat die Teilelimination selbst bei suboptimaler Eliminationsleistung das Potential, Ammoniakemissionen bei der Ausbringung direkt zu senken. Wird

aufgrund von Betriebsproblemen die gewünschte Stickstoffentfrachtung nicht erreicht, so findet dennoch eine Umwandlung von Ammonium zu Nitrit bzw. Nitrat statt. Bei gleichbleibender Stickstofffracht werden so Ammoniakemissionen bei der Ausbringung gesenkt.

Die modellbasierte Szenarienanalyse zeigt, dass durch die Teilentfrachtung ein für die Ausnutzung des P-Düngepotentials optimales Verhältnis einstellbar ist und somit auch hier dem Ressourcenschutz zur gute kommt, da auf mineralischen P-Dünger verzichtet werden kann.

Beim Einsatz von unbehandelter Gülle und Gärresten als Wirtschaftsdünger ist nach neuesten Untersuchungen von einem erheblichen Eintragspotential von Keimen, Antibiotika und multiresistenten Keimen in den Wasser- und Bodenkörper (BMBF- Forschungsprojekt HyReKA) auszugehen. Die Untersuchungen zum Einfluss der betrachteten Verfahren auf Antibiotika-resistente Gene zeigen, dass im Besonderen die fraktionierte Eindampfung als thermisches Verfahren für eine Minderung des Eintrags von Antibiotika-resistenten Gene in die Umwelt einen Beitrag leisten kann. Aber auch die biologische Behandlung (Deammonifikation oder Nitrifikation/Denitrifikation) führt zu einer – wenn auch deutlich geringeren – Reduktion an ARG im Ablauf. Unklar ist zurzeit allerdings, ob es sich hier um eine Elimination der ARG handelt oder eine Verlagerung in den Schlamm stattfindet, der dann wiederum zurück in die Biogasanlage führt wird.

Nachhaltige Produktion von Industrie- und Konsumgütern sowie von Energie und Energieträgern

Regeneratives Ammoniak ist ein nachhaltig hergestelltes und marktfähiges Industrieprodukt. Die weltweite Nachfrage nach Ammoniak wächst kontinuierlich in Abhängigkeit von der Gesamtbevölkerungsentwicklung und Verbesserung des Lebensstandards in einzelnen Ländern. Weltweit besteht ein Markt für die Substitution synthetischer Dünger. Die Versuche zur Rektifikation haben gezeigt, dass eine weitere Aufkonzentrierung des mit der fraktionierten Eindampfung erzeugten Kondensats auf handelsübliche 25 % NH₃ möglich ist. Grundsätzlich ist eine Verwertung des Ammoniakwassers in verschiedenen Branchen möglich, beispielsweise in der chemischen Industrie oder der Rauchgasreinigung. Auch die Gewinnung von Wasserstoff aus Ammonium erlangt in letzter Zeit vermehrt Aufmerksamkeit (Cechetto et al. 2021; van Linden et al. 2022; Valera-Medina et al. 2018). Für ein konkretes Vermarktungskonzept der erzeugten Lösung besteht allerdings weiterer Forschungsbedarf zu den jeweiligen Anforderungen der Industriezweige an die Qualität des Ammoniakwassers.

Verbesserung der Wettbewerbsfähigkeit der heimischen Wirtschaft

Die aktuelle Anpassung des Düngegesetzes (DüG), die Novellierung der Düngeverordnung (DüV) sowie die geplante Novellierung der TA Luft stellen die Biogasanlagen- und BHKW-Betreiber vor neue Herausforderungen. Neben dem steigenden Kostendruck bei der Verwertung von Gärresten werden ein Großteil der BHKW-Motoren die Grenzwerte für NO_x ohne zusätzliche Abgasreinigung nicht einhalten können. Durch die Kombination der SCR-Technologie mit dem Einsatz des lokal erzeugten Ammoniakwassers können neben der Einhaltung der Grenzwerte auch der Wirkungsgrad des BHKW-Motors gesteigert und die Methanverluste reduziert werden. Wie oben bereits erläutert, kann die Produktion und Anwendung des regenerativen Ammoniaks aus der fraktionierten Eindampfung insbesondere im ländlichen Raum zur Erhaltung und ggf. Schaffung von Arbeitsplätzen beitragen.

Die Technologie zur regenerativen Ammoniakherstellung ist weltweit interessant. Die CO₂e-Emissionen bei der Herstellung sind z.B. in China mit 4,4 CO₂e/kg N und mit 5,21 CO₂e/kg N in Indien mehr als doppelt so hoch wie in Deutschland. Da auch in diesen Ländern zunehmend ökologische Aspekte an Bedeutung gewinnen, kann mit einem wachsenden Exportmarkt für Gärrest-Eindampfungstechnologien und ebenso für die Katalysatortechnik in Motor-BHKW gerechnet werden.

Im Rahmen der Konzeptkonsolidierung wurden neben der Erstellung für Planung und Verfahrensauswahl nutzbare Verfahrensmodule der Einzelverfahren die aufgestellten Verfahrensketten auch hinsichtlich ihrer Praxisrelevanz und Nachhaltigkeit (CO₂e-Footprint) über modellbasierte Szenarienanalysen für verschiedene Stand- und Einsatzorte bewertet und verglichen (vgl. Anhang B, Kapitel B.9). Zusammenfassend kann Folgendes festgehalten werden:

- Eine Feststoffabtrennung mit einer mechanischen Separation ist für jeden Verfahrenseinsatz sinnvoll und vorteilhaft, eine Vorseparation über Membran bringt hingegen keine wirtschaftlichen Vorteile mit sich.
- Die Kopplung der fraktionierten Eindampfung mit einer einstufigen Deammonifikation wird vorteilhaft bewertet, so können im Vergleich zur etablierten Technik (Umkehrosmose) die Betriebskosten für die Kondensatbehandlung nach Eindampfung gesenkt werden, dem stehen jedoch je nach Ausführung höhere Investitionskosten und vor allem ein deutlich größerer Platzbedarf gegenüber, so dass hier die Auslegung der optimalen Verfahrenskette von den Rahmenbedingungen vor Ort abhängig ist.
- Der CO₂e-Fußabdruck ist durch den geringen Energieverbrauch der biologischen Stufe „Deammonifikation“ sowie den geringen Chemikalieneinsatz gegenüber dem Einsatz einer Umkehrosmose geringer.
- Die biologische Nachbehandlung konnte die CSB_{fil}-Konzentration stabil auf ~ 40 mg/l senken und erreicht damit Einleitungsanforderung. In wie weit in Abhängigkeit der Substrate ggf. erhöhte Konzentrationen an refraktärem CSB zu erwarten sind, wurde nicht betrachtet und ist für den Einsatz zur Direkteinleitung zu überprüfen.
- Der Verfahrenseinsatz der Deammonifikation im stand-alone-Betrieb zur Teilentfrachtung von Gülle zeigte in der Szenarienanalyse Vorteile in der Bewirtschaftung des Wirtschaftssubstrats in Abhängigkeit des Phosphorbedarfs für die regionalen Flächen und im Hinblick auf den Transport für die Entfernung.
- Die Sensitivitätsuntersuchung der Anlagenparameter zeigt, dass für die Bewertung der biologischen Teilentfrachtung gegenüber der bodenbezogenen Direkt-Verwertung die Auswahl der bei der Aufbringung und Behandlung angesetzten NH₃- und N₂O-Emissionsfaktoren dominant gegenüber allen anderen Parametern sind. Für eine abschließende Bewertung müssen hierzu in-situ-Untersuchungen die Ansätze bestätigen bzw. konkretisieren.

Basierend auf den Projektergebnissen wurde die BIORESTEC in die Lage versetzt mit einer großtechnischen Umsetzung zu beginnen. E&P-Anlagenbau hat sein Angebotsfeld auf Basis der Untersuchungen auf den Agrarsektor erweitert und über die im Rahmen des Projektes erstellten Verfahrensmodule ein Werkzeug angepassten Anlagenprojektierung und -bewertung vorliegen. Im nächsten Schritt ist für die großtechnische Umsetzung das Regelungskonzept in ein für die Güllebehandlung angepasstes MSR-Modul zu überführen.

Literaturverzeichnis

Abu Hajar, Husam A.; Guy Riefler, R.; Stuart, Ben J. (2016): Anaerobic digestate as a nutrient medium for the growth of the green microalga *Neochloris oleoabundans*. In: *Environmental Engineering Research* 21 (3), S. 265–275. DOI: 10.4491/eer.2016.005.

Ahn, H. K.; Smith, M. C.; Kondrad, S. L.; White, J. W. (2010): Evaluation of biogas production potential by dry anaerobic digestion of switchgrass--animal manure mixtures. In: *Applied biochemistry and biotechnology* 160 (4), S. 965–975. DOI: 10.1007/s12010-009-8624-x.

Ahn, Johng-Hwa; Do, Trong Hoan; Kim, Sang D.; Hwang, Seokhwan (2006): The effect of calcium on the anaerobic digestion treating swine wastewater. In: *Biochemical Engineering Journal* 30 (1), S. 33–38. DOI: 10.1016/j.bej.2006.01.014.

Akhiar, Afifi; Battimelli, Audrey; Torrijos, Michel; Carrere, Helene (2017): Comprehensive characterization of the liquid fraction of digestates from full-scale anaerobic co-digestion. In: *Waste management (New York, N. Y.)* 59, S. 118–128. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.11.005.

B. Wett; M. Hell (o.D.): Betriebserfahrungen mit dem DEMON-Verfahren zur Deammonifikation von Prozesswasser. Hg. v. Institut für Infrastruktur/Umwelttechnik, Universität Innsbruck und Abwasserverband Achenal-Inntal-Zillertal. Institut für Infrastruktur/Umwelttechnik, Universität Innsbruck; Abwasserverband Achenal-Inntal-Zillertal. Online verfügbar unter https://www.araconsult.at/download/literature/ka2008_wett5.pdf, zuletzt geprüft am 25.07.2023.

Baden-Württemberg (2012): Phosphor-Rückgewinnungsstrategie Baden-Württemberg. Hg. v. Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg. Stuttgart.

Barampouti, E. M.; Mai, S.; Malamis, D.; Moustakas, K.; Loizidou, M. (2020): Exploring technological alternatives of nutrient recovery from digestate as a secondary resource. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 134, S. 110379. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110379.

Bayard, R.; Gonzalez-Ramirez, L.; Guendouz, J.; Benbelkacem, H.; Buffière, P.; Gourdon, R. (2015): Statistical Analysis to Correlate Bio-physical and Chemical Characteristics of Organic Wastes and Digestates to Their Anaerobic Biodegradability. In: *Waste Biomass Valor* 6 (5), S. 759–769. DOI: 10.1007/s12649-015-9411-2.

Beier, M.; Feldkämper, I.; Freyschmidt, A. (2021): Model assisted identification of N₂O mitigation strategies for full-scale reject water treatment plants. In: *Water Sci Technol* 84 (2), S. 349–363. DOI: 10.2166/wst.2021.141.

Beier, M.; Mahnig, N.; Mikeska, M.; Rosenwinkel, K.-H. (2018): Entwicklung und Integration innovativer Kläranlagentechnologien für den Transformationsprozess in Richtung Technikwende. Teilprojekt 2. Gefördert im Rahmen der BMBF-Fördermaßnahme ERWAS, FKZ: 02WER1319B, 2018, S. 205–230. Online verfügbar unter https://bmbf.nawam-erwas.de/sites/default/files/abschlussbericht_e-klaer_geschuetzt.pdf, zuletzt geprüft am 10.07.2023.

Beier, M.; Schneider, Y. (2016): Verfahren der biologischen Stickstoffelimination unter Berücksichtigung der anaeroben Ammoniumoxidation. 13. Hannoversche Industrieabwassertagung. Hannover, 07.04.2016.

- Bhattacharya, Priyankari; Roy, Arpan; Sarkar, Subhendu; Ghosh, Sourja; Majumdar, Swachchha; Chakraborty, Sanjay et al. (2013): Combination technology of ceramic microfiltration and reverse osmosis for tannery wastewater recovery. In: *Water Resources and Industry* 3, S. 48–62. DOI: 10.1016/j.wri.2013.09.002.
- BMEL & BMU (2020): Nitratbericht 2020. Gemeinsamer Bericht der Bundesministerien für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit sowie für Ernährung und Landwirtschaft. Hg. v. BMEL & BMU. Bonn. Online verfügbar unter https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Binnengewasser/nitratbericht_2020_bf.pdf.
- Bonassa, Gabriela; Bolsan, Alice Chiapetti; Hollas, Camila Ester; Venturin, Bruno; Candido, Daniela; Chini, Angélica et al. (2021): Organic carbon bioavailability: Is it a good driver to choose the best biological nitrogen removal process? In: *The Science of the total environment* 786, S. 147390. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147390.
- Boursier, H.; Béline, F.; Paul, E. (2005): Piggery wastewater characterisation for biological nitrogen removal process design. In: *Bioresour. Technol.* 96 (3), S. 351–358. DOI: 10.1016/j.biortech.2004.03.007.
- Brown, T. (2016): Ammonia production causes 1% of total global GHG emissions. Ammonia industry. Online verfügbar unter <https://ammoniaindustry.com/ammonia-production-causes-1-percent-of-total-global-ghg-emissions/>, zuletzt geprüft am 02.08.2019.
- Cechetto, Valentina; Di Felice, Luca; Medrano, Jose A.; Makhloufi, Camel; Zuniga, Jon; Gallucci, Fausto (2021): H₂ production via ammonia decomposition in a catalytic membrane reactor. In: *Fuel Processing Technology* 216 (6), S. 106772. DOI: 10.1016/j.fuproc.2021.106772.
- Chadwick, D. R.; John, F.; Pain, B. F.; Chambers, B. J.; Williams, J. (2000): Plant uptake of nitrogen from the organic nitrogen fraction of animal manures: a laboratory experiment. In: *J. Agric. Sci.* 134 (2), S. 159–168. DOI: 10.1017/S0021859699007510.
- Choi, Euiso; Kim, Daehoon; Eum, Youngjin; Yun, Zuwhan; Min, Kyong-Sok (2005): Full-Scale Experience for Nitrogen Removal from Piggery Waste. In: *Water Environment Research* 77 (4), S. 381–389. DOI: 10.1002/j.1554-7531.2005.tb00297.x.
- Clarisse, Lieven; Clerbaux, Cathy; Dentener, Frank; Hurtmans, Daniel; Coheur, Pierre-François (2009): Global ammonia distribution derived from infrared satellite observations. In: *Nature Geosci* 2 (7), S. 479–483. DOI: 10.1038/ngeo551.
- Cornelius, Axel (2008): Untersuchungen zum großtechnischen Einsatz der Deammonifikation bei der Schlammwasserbehandlung. Zugl.: Hannover, Univ., Diss., 2007. Hannover: ISAH (Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Leibniz-Universität Hannover, H. 142).
- Czekala, Wojciech (2022): Digestate as a Source of Nutrients: Nitrogen and Its Fractions. In: *Water* 14 (24), S. 4067. DOI: 10.3390/w14244067.
- Dasenaki, Marilena E.; Thomaidis, Nikolaos S. (2015): Multi-residue determination of 115 veterinary drugs and pharmaceutical residues in milk powder, butter, fish tissue and eggs using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. In: *Analytica Chimica Acta* 880, S. 103–121. DOI: 10.1016/j.aca.2015.04.013.

Deutscher Bundestag (Hg.) (2018): Energieverbrauch bei der Produktion von mineralischem Stickstoffdünger. Dokumentation (WD 8 - 3000 - 088/18). Online verfügbar unter <https://www.bundestag.de/resource/blob/567976/bb4895f14291074b0a342d4c714b47f8/wd-8-088-18-pdf-data.pdf>, zuletzt geprüft am 20.08.2023.

Döhler, H.; Döhler, S.; Möller, K.; Bilbao, J.; Campos, A.; Fischer, H. et al. (2021): Nationaler Stand der Technik für die Intensivtierhaltung unter der Berücksichtigung der BVT-Schlussfolgerungen (IRPP BREF). Abschlussbericht. Hg. v. Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau. Online verfügbar unter https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/5750/publikationen/2021-07-14_texte_109-2021_intensivtierhaltung.pdf, zuletzt geprüft am 20.03.2023.

DWA (2019): Biologische Stickstoffelimination von Schlammwässern der anaeroben Schlammstabilisierung. Merkblatt M-349. 1. Auflage. Hennef, Deutschland: DWA (DWA-Regelwerk, M 349).

Freyschmidt, Arne; Beier, Maïke (2023): Activity of Ammonium-Oxidizing Bacteria—An Essential Parameter for Model-Based N₂O Mitigation Control Strategies for Biofilms. In: *Water* 15 (13), S. 2389. DOI: 10.3390/w15132389.

Gerardo, M. L.; Zacharof, M. P.; Lovitt, R. W. (2013): Strategies for the recovery of nutrients and metals from anaerobically digested dairy farm sludge using cross-flow microfiltration. In: *Water research* 47 (14), S. 4833–4842. DOI: 10.1016/j.watres.2013.04.019.

Giola, Pietro; Basso, Bruno; Pruneddu, Giovanni; Giunta, Francesco; Jones, James W. (2012): Impact of manure and slurry applications on soil nitrate in a maize–triticale rotation: Field study and long term simulation analysis. In: *European Journal of Agronomy* 38, S. 43–53. DOI: 10.1016/j.eja.2011.12.001.

Gnielinski, Volker; Mersmann, Alfons; Thurner, Franz (1993): Verdampfung, Kristallisation, Trocknung. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Gros, Meritxell; Marti, Elisabet; Balcázar, José Luis; Boy-Roura, Mercè; Busquets, Anna; Colón, Joan et al. (2019): Fate of pharmaceuticals and antibiotic resistance genes in a full-scale on-farm livestock waste treatment plant. In: *Journal of Hazardous Materials* 378, S. 120716. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.05.109.

Guercini, S.; Castelli, G.; Rumor, C. (2014): Vacuum evaporation treatment of digestate: full exploitation of cogeneration heat to process the whole digestate production. In: *Water Sci Technol* 70 (3), S. 479–485. DOI: 10.2166/wst.2014.247.

Haneklaus, S.; Schick, J.; Kratz, S.; Rückamp, D.; Schnug, E. (2016): Variable rate application of manure—Gain or pain? In: *Applied Agriculture For Research* (66), S. 11–20. Online verfügbar unter <https://d-nb.info/1101843926/34>.

Hjorth, M.; Christensen, K. V.; Christensen, M. L.; Sommer, S. G. (2010): Solid—liquid separation of animal slurry in theory and practice. A review. In: *Agron. Sustain. Dev.* 30 (1), S. 153–180. DOI: 10.1051/agro/2009010.

Hoffmann, O.; List, R. (2006): Langfristige Qualitätssicherung bei der Bewirtschaftung von Trinkwasserressourcen, Berichte aus der Siedlungswasserwirtschaft. In: *Berichte aus der Siedlungswasserwirtschaft* (189), S. 111–123.

Huang, Dong-Qi; Fu, Jin-Jin; Li, Zi-Yue; Fan, Nian-Si; Jin, Ren-Cun (2022): Inhibition of wastewater pollutants on the anammox process: A review. In: *The Science of the total environment* 803, S. 150009. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.150009.

Ignatowitz, Eckhard (2015): Chemietechnik. 12. Aufl., 1. Dr. Haan-Gruiten: Verl. Europa-Lehrmittel Nourney Vollmer.

J. Weber; M. Oehlke: Betriebserfahrungen zur Prozesswasserbehandlung mittels Deammonifikation auf dem Klärwerk Heidelberg. Abwasserzweckverband Heidelberg. Online verfügbar unter <https://www.biowkk.eu/wp-content/uploads/2015/02/1317981457Heidelberg-Demon.pdf>, zuletzt geprüft am 25.07.2023.

Ji, Xiuling; Shen, Qunhui; Liu, Fang; Ma, Jing; Xu, Gang; Wang, Yuanlong; Wu, Minghong (2012): Antibiotic resistance gene abundances associated with antibiotics and heavy metals in animal manures and agricultural soils adjacent to feedlots in Shanghai, China. In: *Journal of Hazardous Materials* 235-236, S. 178–185. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.07.040.

Joss, Adriano; Derlon, Nicolas; Cyprien, Clementine; Burger, Sabine; Szivak, Ilona; Traber, Jacqueline et al. (2011): Combined nitrification-anammox: advances in understanding process stability. In: *Environmental Science & Technology* 45 (22), S. 9735–9742. DOI: 10.1021/es202181v.

K.-H. Rosenwinkel; A. Cornelius; D. Thöle (2004): Großtechnisches Untersuchungsvorhaben zur Deammonifikation von Stickstoff in hochbelasteten Teilströmen mit Hilfe eines Schwebebettverfahrens. Abschlussbericht. ISAH, Ruhrverband, PURAC. Hannover/Essen.

Kalyuzhnyi, S.; Sklyar, V.; Rodriguez-Martinez, J.; Archipchenko, I.; Barboulina, I.; Orlova, O. et al. (2000): Integrated mechanical, biological and physico-chemical treatment of liquid manure streams. In: *Water Sci Technol* 41 (12), S. 175–182. DOI: 10.2166/wst.2000.0266.

Kolisch, G.; Rolfs, T. (2000): Integrated sidestream treatment for enhanced enlargement of sewage plants. In: *Water Sci Technol* 41 (9), S. 155–162. DOI: 10.2166/wst.2000.0194.

Koyuncu, Ismail; Arikan, Osman A.; Wiesner, Mark R.; Rice, Clifford (2008): Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. In: *Journal of Membrane Science* 309 (1-2), S. 94–101. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.10.010.

Lackner, Susanne; Thoma, Konrad; Gilbert, Eva M.; Gander, Wolfgang; Schreff, Dieter; Horn, Harald (2015): Start-up of a full-scale deammonification SBR-treating effluent from digested sludge dewatering. In: *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 71 (4), S. 553–559. DOI: 10.2166/wst.2014.421.

LAZBW (2020): Gülledüngung im Grünland. In: *Merkblätter für die Umweltgerechte Landwirtschaft* (27). Online verfügbar unter https://gruenland-online.de/medien/Merkblatt27_Guelleduen-gung_im_Gruenland_StandNov2020.pdf, zuletzt geprüft am 10.07.2023.

Ledda, C.; Schievano, A.; Salati, S.; Adani, F. (2013): Nitrogen and water recovery from animal slurries by a new integrated ultrafiltration, reverse osmosis and cold stripping process: a case study. In: *Water research* 47 (16), S. 6157–6166. DOI: 10.1016/j.watres.2013.07.037.

Lindermayer, H.; Preißinger, W.; Reindler, S.; Herbst, N. (2013): Erfassung, Überprüfung und Steuerung der Nährstoff- und Gülleströme in der Schweinehaltung. 2. Aufl. Hg. v. Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL). Institut für Tierernährung und Futterwirtschaft.

Magrí, Albert; Vanotti, Matias B.; Szögi, Ariel A.; Cantrell, Keri B. (2012): Partial nitrification of swine wastewater in view of its coupling with the anammox process. In: *Journal of environmental quality* 41 (6), S. 1989–2000. DOI: 10.2134/jeq2012.0092.

- Martsch, M. (2018): Wirtschaftlichkeit der Verwertung von stickstoffhaltigen Wässern und Schlämmen. Masterarbeit. Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Hannover. Hannover.
- Masse, L.; Massé, D. I.; Beaudette, V.; Muir, M. (2005): Size Distribution and Composition of Particles in Raw and Anaerobically Digested Swine Manure. In: *Transactions of the ASAE* 48 (5), S. 1943–1949. DOI: 10.13031/2013.20003.
- Masse, L.; Massé, D. I.; Pellerin, Y. (2007): The use of membranes for the treatment of manure: a critical literature review. In: *Biosystems Engineering* 98 (4), S. 371–380. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2007.09.003.
- Massé, D. I.; Croteau, F.; Masse, L. (2007): The fate of crop nutrients during digestion of swine manure in psychrophilic anaerobic sequencing batch reactors. In: *Bioresource technology* 98 (15), S. 2819–2823. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.07.040.
- Molinuevo, Beatriz; García, María Cruz; Karakashev, Dimitar; Angelidaki, Irini (2009): Anammox for ammonia removal from pig manure effluents: effect of organic matter content on process performance. In: *Bioresource technology* 100 (7), S. 2171–2175. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.10.038.
- Møller, H. B.; Sommer, S. G.; Ahring, B. K. (2002): Separation efficiency and particle size distribution in relation to manure type and storage conditions. In: *Bioresource technology* 85 (2), S. 189–196. DOI: 10.1016/S0960-8524(02)00047-0.
- Mondor, M.; Masse, L.; Ippersiel, D.; Lamarche, F.; Massé, D. I. (2008): Use of electrodialysis and reverse osmosis for the recovery and concentration of ammonia from swine manure. In: *Bioresource technology* 99 (15), S. 7363–7368. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.12.039.
- Petersen, S. O.; Sommer, S. G.; Béline, F.; Burton, C.; Dach, J.; Dourmad, J. Y. et al. (2007): Recycling of livestock manure in a whole-farm perspective. In: *Livestock Science* 112 (3), S. 180–191. DOI: 10.1016/j.livsci.2007.09.001.
- Pinnekamp, J. (2007): Kurzbericht zum Forschungsvorhaben: Phosphorrecycling – Rückgewinnung von industriell bzw. landwirtschaftlich verwertbaren Phosphorverbindungen aus Abwasser und Klärschlamm. AZ IV - 9 - 042 423. Aachen. Online verfügbar unter https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/forschung/wasser/klaeranlage_abwasser/Kurzbericht_Phosphor.pdf.
- Pizzul, L.; Rodhe, L.; Burzynska, I.; Kieronczyk, M.; Mazur, K.; Neumann, S. et al. (2018): Titration, buffer capacity and acid consumption of animal slurries in Baltic Sea Region countries. Research results. Online verfügbar unter <http://balticslurry.eu/wp-content/uploads/2016/06/Titration-buffer-capacity-and-acid-consumption-of-animal-slurries-in-Baltic-Sea-Region-countries-.pdf>, zuletzt geprüft am 31.05.2023.
- Raby, Karine; Ramirez, Antonio Avalos; Heitz, Michèle (2013): Elimination of nitrogen present in swine manure using a high-efficiency biotrickling filter. In: *Environmental Technology* 34 (5-8), S. 813–824. DOI: 10.1080/09593330.2012.720615.
- Reiter, Johannes; Beier, Maik (2023): Deammonification Potential of Pig Slurries and Vapor Condensates from Sewage Sludge Drying—Substrate Quality and Inhibition. In: *Bioengineering* 10 (7), S. 826. DOI: 10.3390/bioengineering10070826.
- Riaño, B.; Molinuevo, B.; García-González, M. C. (2011): Potential for methane production from anaerobic co-digestion of swine manure with winery wastewater. In: *Bioresource technology* 102 (5), S. 4131–4136. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.12.077.

S. Lackner; H. Horn (2013): Pilotvorhaben Deammonifikation. Abschlussbericht. Hg. v. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Bereich Wasserchemie und Wassertechnologie. Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Bereich Wasserchemie und Wassertechnologie; Ingenieurbüro für Wasser, Abwasser und Energie, Irschenberg; Zweckverband Zentralkläranlage Ingolstadt.

Samanta, Prantik; Horn, Harald; Saravia, Florencia (2022): Removal of Diverse and Abundant ARGs by MF-NF Process from Pig Manure and Digestate. In: *Membranes* 12 (7), S. 661. DOI: 10.3390/membranes12070661.

Stopp, P. (2017): Innovatives Gärrest-Eindampfungsverfahren zur Nährstoffrückgewinnung und Nachbehandlung. Wasserwirtschaftliches Kolloquium. Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Hannover. Hannover, 2017.

Strous, M.; Heijnen, J. J.; Kuenen, J. G.; Jetten, M. S. M. (1998): The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. In: *Appl Microbiol Biotechnol* 50 (5), S. 589–596. DOI: 10.1007/s002530051340.

Thygesen, O.; Triolo, J. M.; Sommer, S. G. (2012): Indicators of Physical Properties and Plant Nutrient Content of Animal Slurry and Separated Slurry. In: *Biological Engineering Transactions* 5 (3), S. 123–135. DOI: 10.13031/2013.42273.

UBA (Hg.) (2011): Daten zur Umwelt. Umweltbundesamt. Bonn. Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/4056.pdf>, zuletzt geprüft am 17.05.2022.

UBA (Hg.) (2020): Die Treibhausgase. Umweltbundesamt. Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/klimaschutz-energiepolitik-in-deutschland/treibhausgas-emissionen/die-treibhausgase>, zuletzt geprüft am 29.08.23.

Valera-Medina, A.; Xiao, H.; Owen-Jones, M.; David, W.I.F.; Bowen, P. J. (2018): Ammonia for power. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 69 (2), S. 63–102. DOI: 10.1016/j.pecs.2018.07.001.

van Boeckel, Thomas P.; Brower, Charles; Gilbert, Marius; Grenfell, Bryan T.; Levin, Simon A.; Robinson, Timothy P. et al. (2015): Global trends in antimicrobial use in food animals. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 112 (18), S. 5649–5654. DOI: 10.1073/pnas.1503141112.

van Linden, Niels; Spanjers, Henri; van Lier, Jules B. (2022): Fuelling a solid oxide fuel cell with ammonia recovered from water by vacuum membrane stripping. In: *Chemical Engineering Journal* 428 (4), S. 131081. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131081.

Verein Deutscher Ingenieure (2013): VDI-Wärmeatlas. 11., bearb. und erw. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg (SpringerLink Bücher). Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-19981-3>.

Vogel, B. (2018): Denitrifikation als Senke von N₂O-Emissionen bei der Teilstrombehandlung. Modellerweiterung und -anwendung. Dissertation. Hannover: Leibniz Universität Hannover, Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Hannover.

Wang, Ruoyu; Lin, Shihong (2021): Pore model for nanofiltration: History, theoretical framework, key predictions, limitations, and prospects. In: *Journal of Membrane Science* 620, S. 118809. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118809.

Wick, Katharina; Heumesser, Christine; Schmid, Erwin (2012): Groundwater nitrate contamination: factors and indicators. In: *Journal of Environmental Management* 111 (3), S. 178–186. DOI: 10.1016/j.jenvman.2012.06.030.

Yamamoto, Taichi; Wakamatsu, Shingo; Qiao, Sen; Hira, Daisuke; Fujii, Tkao; Furukawa, Kenji (2011): Partial nitrification and anammox of a livestock manure digester liquor and analysis of its microbial community. In: *Bioresource technology* 102 (3), S. 2342–2347. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.10.091.

Zhang, Lei; Lee, Yong-Woo; Jahng, Deokjin (2011): Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: focusing on the role of trace elements. In: *Bioresource technology* 102 (8), S. 5048–5059. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.01.082.

Zhang, Xiaolei; Fan, Linhua; Roddick, Felicity A. (2013): Influence of the characteristics of soluble algal organic matter released from *Microcystis aeruginosa* on the fouling of a ceramic microfiltration membrane. In: *Journal of Membrane Science* 425-426, S. 23–29. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.09.033.

Zielińska, M.; Cydzik-Kwiatkowska, A.; Bułkowska, K.; Bernat, K.; Wojnowska-Baryła, I. (2017): Treatment of Bisphenol A-Containing Effluents from Aerobic Granular Sludge Reactors with the Use of Microfiltration and Ultrafiltration Ceramic Membranes. In: *Water Air Soil Pollut* 228 (8), S. 282. DOI: 10.1007/s11270-017-3450-1.

Zielińska, Magdalena; Rusanowska, Paulina; Zieliński, Marcin; Dudek, Magda; Kazimierowicz, Joanna; Quattrocchi, Piera; Dębowski, Marcin (2022): Liquid fraction of digestate pretreated with membrane filtration for cultivation of *Chlorella vulgaris*. In: *Waste management (New York, N.Y.)* 146, S. 1–10. DOI: 10.1016/j.wasman.2022.04.043.