

Energieeffiziente Gärrestaufbereitung-
Auswirkung verschiedener Vorbehandlungen auf die Ultra-
filtration und Umkehrosmose von Gärresten

vorgelegt von
Tobias Gienau, M. Sc.
geb. in Leipzig

Von der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
—Dr.-Ing.—

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Rudibert King
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Matthias Kraume
Gutachterin: Prof. Dr.-Ing. Sandra Rosenberger
Gutachterin: Prof. Dr.-Ing. Anja Drews

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20. April 2018

Berlin 2018

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich meine Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht.

Ort, Datum

Tobias Gienau

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist während meiner vierjährigen wissenschaftlichen Tätigkeit an der Hochschule Osnabrück im Labor für Verfahrenstechnik entstanden. Für die fachliche, persönliche und private Unterstützung der unten aufgeführten Personen möchte ich mich herzlichst bedanken.

Mein besonderer Dank geht an:

- Herrn Kraume, Frau Rosenberger und Frau Drews für die fachliche Bewertung und Unterstützung meiner Dissertation. Im Besonderen möchte ich Frau Rosenberger für die intensive fachliche und persönliche Betreuung, die vielen Gespräche und Telefonate und die Gastfreundschaft beim jährlichen Weihnachtsdiner danken.
- Ulrich Brüß und Nils Polnik für die fachliche und technische Unterstützung bei der Umsetzung der Pilotversuche und für die sportliche Unterstützung in der Kletterhalle.
- Alle Kolleginnen und Kollegen des Labors für Verfahrenstechnik, die immer ein offenes Ohr für mich hatten und die z. T. olfaktorisch widrigen Umstände im Labor stets erduldet haben.
- Jan Mante, der neben seiner fachlichen Expertise ein wunderbares Arbeitsklima transferiert hat und jederzeit für mich erreichbar war.
- Das gesamte Team der beiden Außenstandorte, die aus Gründen der Anonymität an dieser Stelle nicht genannt werden, für die technische Unterstützung und den freundschaftlichen und offenen Umgang vor Ort.
- Alle Bacheloranden, Masteranden und wissenschaftliche Hilfskräfte: Artjom Ehrmantraut, Irene Schmidt, Kristina Lübbe, Laura Hinderink, Luis Hoppert, Sebastian Buba, Stefan Schlüter, Stefano Vernaleone, Stephan Jetscho und Torben Habighorst.
- Quenten Denon von der Universität Gent (Fachbereich angewandte analytische und physikalische Chemie) für die Durchführung der Partikelgrößenmessung und die Gastfreundlichkeit am Institut.
- Anke Putschew von der Technischen Universität Berlin (Fakultät III: Technischer Umweltschutz/Wasserreinhaltung) für die Durchführung der LC-OCD Messungen und die Herzlichkeit am Institut.
- Meine Großeltern Wilfried und Helga Meisel für die sprachliche Überarbeitung meiner Dissertation und das jahrelange Daumendrücken, egal wofür.
- Meine Eltern, die mich in allen Lebenslagen unterstützen, aufbauen oder einfach auf andere Gedanken bringen können. Ihr seid spitze!
- Meine Schwester Franziska, die beste und witzigste Schwester, die man sich vorstellen kann.
- Meine Freunde und im Besonderen an meine Freundin Maria, die es immer wieder geschafft hat, mich liebevoll auf den richtigen Weg für den Abschluss dieser Arbeit zu leiten. Ich danke dir für das unerschöpfliche Verständnis und die Zeit, die du mir für diese Arbeit eingeräumt hast. Ich werde mich revanchieren...

Zusammenfassung

Aufgrund der zunehmenden Überdüngung landwirtschaftlicher Flächen durch Wirtschaftsdünger und Gärreste aus Biogasanlagen wird eine ökonomische und ökologische Vollaufbereitungstechnik zur Separation der Nährstoffe und zur Gewinnung von Prozesswasser aus Gärresten und GülLEN benötigt. Das Vollaufbereitungsverfahren zur Düngemittelrückgewinnung durch mehrstufige Fest-/Flüssigtrennung und Membrantechnik könnte diese Anforderungen durch eine intensive Optimierung der Ultrafiltrationsstufe erfüllen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Reduktion des Energiebedarfes der Ultrafiltrationsstufe um 50 %, da diese Prozessstufe ca. 50 – 70 % des Gesamtenergiebedarfes ausmacht. Damit wäre ein wirtschaftliches Vollaufbereitungsverfahren flächendeckend einsetzbar.

Für die Optimierung der Ultrafiltrationsstufe wurden Gärreste aus 19 Biogasanlagen in einem Stichprobenumfang von 42 Proben auf ihre physikalisch/chemischen Parameter und insbesondere das separierte Zentrat auf dessen Filtrierbarkeit in einer UF-Rührzelle untersucht. Im Allgemeinen zeigte sich eine hohe Schwankungsbreite der erzielbaren Permeatflüsse. Funktionelle Zusammenhänge wurden zwischen den organischen Inhaltsstoffen, der scheinbaren Viskosität der Zentrates und dem Ultrafiltrationsfluss gefunden. Gärrestzentrate weisen ein nicht-Newtonsches rheologisches Fließverhalten auf. Hauptsächlich Biopolymere, darunter Polysaccharide und Proteine, sind sowohl für die erzielbare Flussleistung, als auch für das rheologische Verhalten relevant. Modifikation und Verringerung dieser kritischen Biopolymerfraktion bieten damit einen möglichen Optimierungsansatz, der in der Arbeit durch Ozonierung und Komplexbildung durch pH-Wert-Verschiebung realisiert wurde. Die Optimierung der Ultrafiltration wurde in drei verschiedenen Maßstäben untersucht: Labor-, Technikums- und Pilotmaßstab. Die Ozonierung zeigte dabei positive Eigenschaften in Bezug auf Flussverbesserungen und Abbau der Strukturviskosität. Durch die Modifikation und Verkleinerung der Biopolymere wurde in allen drei Maßstäben eine Flussverbesserung um den Faktor 1,4 – 2,3 erzielt.

Durch die Ansäuerung der Zentrates zu pH-Werten unterhalb der isoelektrischen Punkte der Proteine wurde eine Komplexbildung der Biopolymere erreicht, die bisher nur für Modellsysteme in der Literatur dargestellt wurde. Durch die Vergrößerung der Partikel um den Faktor 7 – 17 bei der Komplexbildung wurde in allen drei Versuchsmaßstäben eine Verbesserung der Flussleistung um ca. Faktor 2 erzielt.

Die Temperaturerhöhung wurde in Rohrmodulen im Technikums- und Pilotmaßstab untersucht. Dabei zeigte sich bei einer Temperaturerhöhung von 40 – 45 °C auf 60 – 75 °C eine Verbesserung der Flussleistung um den Faktor 1,4, die auf die sinkende Permeatviskosität und eine verbesserte Deckschichtkontrolle zurückgeführt wurde. Die Kombination aus Ozonierung und hoher Prozesstemperatur zeigte synergetische Ergebnisse, da sowohl durch die hohe Prozesstemperatur, als auch durch die Ozonierung die Zentratviskosität herabgesetzt wurde. Dadurch wurde die Reynoldszahl im Rohrmodul erhöht, was einen positiven Einfluss auf die Filtrierbarkeit zeigte. Durch die erhöhte Reynoldszahl bestand die Möglichkeit, die Strömungsgeschwindigkeit im Ultrafiltrationsloop zu verrin-

gern, was einen wesentlichen Einfluss auf den Energiebedarf der Ultrafiltrationsstufe hat. Im Rahmen der Untersuchungen wurde eine sehr gute Übertragbarkeit zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Maßstäbe festgestellt. Die Ergebnisse des Labormaßstabes erlauben eine Vorhersage der Membranflüsse auf großtechnische Ultrafiltrationsanlagen. Trotz der hohen Diversität der beprobten Anlagen ermöglichten die Ergebnisse aufgrund des hohen Stichprobenumfangs mathematische Zusammenhänge zwischen den Biopolymeren und der temperaturabhängigen scheinbaren und temperaturabhängigen Viskosität von Gärrestzentraten.

Bei der energetischen Bilanzierung der Ultrafiltrationsanlage wurden an beiden Standorten in Summe sechs Verfahrensmodifikationen gefunden, die eine Reduktion des Energiebedarfes um $\geq 50\%$ ermöglichen. Diese Projektzielstellung wurde durch eine hohe Prozesstemperatur bei gleichzeitig reduzierter Überströmungsgeschwindigkeit, Ozonierung bei gleichzeitig hoher Prozesstemperatur und durch die Ansäuerung erreicht. Der niedrigste Energiebedarf wurde durch die Ozonierung bei gleichzeitig hoher Prozesstemperatur und reduzierter Überströmungsgeschwindigkeit erreicht. Der Energiebedarf wurde bei dieser Verfahrensmodifikation um 54 – 59 % reduziert.

In einer abschließenden Wirtschaftlichkeitsbetrachtung einer $50000 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ Anlage an einem deutschen Standort wurde durch die KWK geförderte Wärmenutzung der wirtschaftlichste Fall für eine hohe Prozesstemperatur bei gleichzeitig reduzierter Überströmungsgeschwindigkeit festgestellt. Die spezifischen Gesamtkosten des volltechnischen Verfahrens wurden von 8 – 8,50 € pro Kubikmeter aufbereitetem Gärrest auf 5 – 5,50 € um 33,5 – 37,8 % reduziert. Nach Angaben der kooperierenden Firma ist damit ein wirtschaftlicher Anlagenbetrieb möglich.

Abstract

Due to a surplus of nutrients on agricultural fields from manure, dung, and digestate from biogas plants an adequate separation technique is required. Therefore, a total conditioning process based on multi stage liquid/solid separation and membrane processes to separate both nutrients and process water was investigated. The target was to improve the process performance in terms of ecological and economical aspects by changing the process conditions of the ultrafiltration step. The energy demand of the ultrafiltration step amounts to 50 – 70 % of the total energy demand of the process. An efficient and economic business case can be achieved by reducing the ultrafiltration's energy demand by 50 %.

In terms of optimisation of the ultrafiltration step, 42 individual samples from 19 different biogas plants were analysed according to their physico-chemical properties. A special focus was set on the filterability of the separated digestate. Separated digestates were characterised by a high variation in physico-chemical properties and membrane performance. Correlations were found for organic compounds, apparent viscosity of the separated digestates, and ultrafiltration performance. Separated digestates showed a non-Newtonian rheological behaviour, which was mainly attributed to biopolymers, i.e. polysaccharides and proteins. These biopolymers were relevant for both the rheological behaviour and the ultrafiltration performance. Modification of the biopolymer fraction was investigated by ozonation and complexation caused by pH adjustment. Optimisations were performed in three scale-up steps namely: lab scale, semi-technical scale, and pilot scale. Ozonation showed positive impact on the filterability and the reduction of shear-thinning viscosity. Due to the ozonation, a reduction of biopolymers was analysed in all scale-up steps. The relative improvement of ultrafiltration performance was factor 1.4 – 2.3.

The adjustment of pH value led to complexation of biopolymers. Complexation of separated digestates was achieved at pH values below isoelectric conditions of the proteins. The interaction of biopolymers of separated digestates was first reported in this study. The outcome of the biopolymer complexation was an increase of median particle sizes by factor 7 – 17. In all scale-up, steps complexation was discovered and the ultrafiltration performance was improved by factor 2.

Temperature increase of the ultrafiltration step was investigated in semi-technical and pilot scale from 40 – 45 °C to 60 – 75 °C. Caused by a decrease of permeate viscosity and an improved filter cake control the ultrafiltration performance was increased by factor 1.4. Interestingly, the combination of ozonation and temperature increase had synergetic effects, as both optimisation methods decreased the viscosity of the sample. Low viscosities were accompanied by higher Reynolds numbers, which again had positive influence on the ultrafiltration performance. Furthermore, the cross-flow velocity of the ultrafiltration process was reduced to improve the specific energy consumption of the ultrafiltration step. Transferability was demonstrated through all scale-up steps. Thereby, a precise prediction of technical membrane performances can be done based on lab scale experiments. Although there was a high variation in the analysed samples, functional correlations between the biopolymer concentration and the temperature dependent apparent viscosity of the (separated) digestate was found.

The reduction of the ultrafiltration's energy demand $\geq 50\%$ was achieved on both field experiments on site of a biogas plant with six different series of tests. Good process performances were found for high process temperature combined with a reduced crossflow velocity, high process temperatures combined with ozonation or pH adjustment. The best process performance was found by a combination of high process temperature with ozonation and a reduced crossflow velocity. The specific energy reduction of the ultrafiltration step was 54 – 59 % for the best optimisation methods.

A final focus was set on the profitability of a 50000 t·a⁻¹ reference plant on site of a German biogas plant. In this case, heat demand was supported by the combined power and heat unit, which is government-funded with the so-called "KWK-Bonus". High process temperatures and reduced crossflow velocities of the ultrafiltration step led to a high reduction in specific costs of the total conditioning process. The profitability of a 50000 t·a⁻¹ reference plant was improved from 8 – 8.50 € per cubic meter to 5 – 5.50 € per cubic meter. The relative reduction of the process costs were 33.5 to 37.8 %. This process optimisation facilitates an economically operation of the total conditioning process.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	XIII
Tabellenverzeichnis	XVII
Symbolverzeichnis	XIX
Abkürzungsverzeichnis	XXI
1 Einleitung und Zielstellung	1
2 Stand des Wissens	5
2.1 Gärrestanfall in Biogasanlagen	5
2.1.1 Biogasanlagentechnik.....	6
2.1.2 Düngepotential von Gärresten.....	7
2.1.3 Ausbringungslimitationen und rechtliche Grundlagen.....	10
2.2 Gärrestaufbereitung durch Membranverfahren	12
2.2.1 Einordnung der Aufbereitungstechnik	13
2.2.2 Vollaufbereitung durch Membrantechnik-Stand der Technik.....	15
2.2.3 Ultrafiltration biologischer Stoffsysteme	19
2.3 Strömungsmechanische Grundlagen	27
2.3.1 Rheologie Newtonscher und nicht-Newtonscher Fluide.....	27
2.3.2 Strömungsmechanik nicht-Newtonscher Fluide.....	31
2.4 Desintegrationsverfahren biologischer Stoffsysteme	35
2.4.1 Desintegration durch Änderung des pH-Wertes.....	35
2.4.2 Oxidative Desintegration durch Ozon.....	40
3 Material und Methoden	45
3.1 Pilotstandorte.....	45
3.2 Versuchsanlagen.....	46
3.2.1 Presseseparator/Zentrifugen.....	47
3.2.2 Ultrafiltrationsanlagen.....	49
3.2.3 Umkehrosmoseanlage	52
3.2.4 Ozonanlagen.....	52
3.3 Analytik.....	54
3.3.1 Probenentnahme und Probenaufbereitung.....	55
3.3.2 Analytische Methoden.....	55
3.4 Rheologische Messungen	58
3.4.1 Viskositätsmessung der Gärreste.....	59

3.4.2	Viskositätsmessung der separierten Phasen	60
3.5	Numerische Methoden	62
3.6	Wirtschaftlichkeitsberechnung	62
4	Ergebnisse und Diskussion	63
4.1	Zusammensetzung von Gärresten und Zentraten	63
4.2	Rheologie	66
4.2.1	Viskosität der Gärreste	66
4.2.2	Viskosität der Zenträte	71
4.3	Charakterisierung der Ultrafiltrationsflüsse	79
4.4	Optimierung der Ultrafiltrationsperformance durch Additive.....	89
4.4.1	Optimierung durch Säure	90
4.4.2	Optimierung durch Ozon.....	101
4.5	Versuche im Pilotmaßstab.....	110
4.5.1	Feststoff- und Nährstoffseparation.....	111
4.5.2	Massenbilanzen und Nährstoffaufteilung.....	114
4.5.3	Ultrafiltrationsflüsse im Pilotmaßstab.....	117
4.5.4	Energetische Betrachtung der Ultrafiltrationsstufe	120
4.6	Wirtschaftliche Betrachtungen	130
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	135
	Literaturverzeichnis.....	XXIII
	Anhang.....	XXIX

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	Biogasanlagenanzahl und installierte Leistung von 1992 bis 2017	5
Abbildung 2-2:	Prozessschema einer Biogasanlage mit Blockheizkraftwerk	6
Abbildung 2-3:	Übersicht der Teil- und Vollaufbereitungsverfahren von Gärresten	13
Abbildung 2-4:	Prozessschema der Vollgärrestaufbereitung durch Membranverfahren	15
Abbildung 2-5:	Relativer Energieanteil nach Trenneinheiten bei der Vollaufbereitung	18
Abbildung 2-6:	Druckbereiche und Trenngrenzen von Membranverfahren	20
Abbildung 2-7:	Verfahrensschema einer Ultrafiltrationsstufe	21
Abbildung 2-8:	Aufbau einer asymmetrischen, keramischen Ultrafiltrationsmembran	22
Abbildung 2-9:	Schematischer Verlauf der Filtrationsleistung über der Zeit	22
Abbildung 2-10:	Einfluss der Prozessparameter auf die Ultrafiltrationsleistung	24
Abbildung 2-11:	Transportmechanismen bei der Querstromfiltration	25
Abbildung 2-12:	Einfluss der Partikelgröße auf die Transportgeschwindigkeit	26
Abbildung 2-13:	Fließkurven von Newtonschen und nicht-Newtonschen Fluiden	28
Abbildung 2-14:	Strömungsprofil der Rohrströmung in Abhängigkeit vom Fließindex	31
Abbildung 2-15:	Scherratenprofil einer Rohrströmung in Abhängigkeit vom Fließindex	32
Abbildung 2-16:	Abhängigkeit der kritischen Reynoldszahl vom Fließindex	33
Abbildung 2-17:	Einfluss des pH-Wertes auf die Ladung von Biopolymeren	36
Abbildung 2-18:	Einfluss des pH-Wertes und der Salzkonzentration	36
Abbildung 2-19:	Ammonium-Ammoniak-Gleichgewicht	39
Abbildung 2-20:	Verkleinerung des mittleren Partikeldurchmessers durch Ozon	42
Abbildung 2-21:	Veränderung der Größen organischer Verbindungen	44
Abbildung 3-1:	<i>Scale-up</i> Struktur für Labor-, Technikums-, Pilotmaßstab	47
Abbildung 3-2:	Verfahrensfließbild Fest-/Flüssigtrennung	48
Abbildung 3-3:	Aufnahme der Fest-/Flüssigtrennung	49
Abbildung 3-4:	Verfahrensfließbild der Ultrafiltrationsstufe im Pilotmaßstab	51
Abbildung 3-5:	Aufnahme der Ultrafiltrationsstufe im Pilotmaßstab	51
Abbildung 3-6:	Verfahrensfließbild der Umkehrosmoseeinheit im Pilotmaßstab	52
Abbildung 3-7:	Verfahrensfließbild der Ozoneinheit im Pilotmaßstab	54
Abbildung 3-8:	Aufnahme der Ozoneinheit am Standort 1	54
Abbildung 3-9:	Aufbau Rührwerksviskosimeter mit Antriebsmotor (Rheo X7)	59
Abbildung 3-10:	Leistungscharakteristik für das eingesetzte Rührwerksviskosimeter	60
Abbildung 3-11:	Rheometer Physica MCR 101	61
Abbildung 3-12:	Sprungsignal zur Bestimmung des thixotropen Verhaltens, $\vartheta = 20 \pm 0,02 \text{ }^\circ\text{C}$	61
Abbildung 4-1:	Nährstoffkonzentrationen von NawaRo-Gärresten und -Zentraten	65
Abbildung 4-2:	LC-OCD-Analyse: NawaRo-Zentrat I B und Kofermentations-Zentrat III C	66
Abbildung 4-3:	Viskositätskurven von NawaRo-Gärresten	67
Abbildung 4-4:	Temperatureinfluss auf die Viskosität von zwei NawaRo-Gärresten	69
Abbildung 4-5:	Viskositätskurven verschiedener Zenträte, $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, Anton Paar MCR 101	71

Abbildung 4-6:	Mittlere Viskositäten von NawaRo- (n = 31) und Kofermentations-Zentraten	72
Abbildung 4-7:	Viskositäten in Abhängigkeit der polymeren Substanzen	73
Abbildung 4-8:	Fließindex und Konsistenzfaktor in Abhängigkeit der polymeren Substanzen	74
Abbildung 4-9:	Vergleich der Viskositätskurven verschiedener Zentraten	75
Abbildung 4-10:	Temperatureinfluss der Viskosität: NawaRo XI B Zentrat	76
Abbildung 4-11:	Membranflüsse für NawaRo- und Kofermentations-Zentraten	79
Abbildung 4-12:	LC-OCD-Analyse von Kofermentations-Zentrat III C und Ultrafiltrat (80
Abbildung 4-13:	Membranfluss von NawaRo- (n = 31) und Kofermentations-Zentraten	81
Abbildung 4-14:	Membranfluss über der Viskosität bei 100 s^{-1}	81
Abbildung 4-15:	Membranfluss über der Reynoldszahl	82
Abbildung 4-16:	Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Permeabilität	83
Abbildung 4-17:	Einfluss der Strömungsform auf die Permeabilität	84
Abbildung 4-18:	Einfluss der transmembranen Druckdifferenz auf den Membranfluss	85
Abbildung 4-19:	Einfluss der Temperatur auf den Membranfluss	86
Abbildung 4-20:	Einfluss der Temperatur auf den Deckschicht- (R_D)	88
Abbildung 4-21:	Fluxfaktor verschiedener Optimierungsverfahren	89
Abbildung 4-22:	Durchlichtmikroskopaufnahme von NawaRo I A Zentrat	90
Abbildung 4-23:	Partikelgrößenverteilung NawaRo I A und NawaRo XI G Zentrat	92
Abbildung 4-24:	Zetapotential organischer Stoffsysteme	93
Abbildung 4-25:	Einfluss des pH-Wertes auf die Viskosität von NawaRo I A Zentrat	94
Abbildung 4-26:	Thixotropietest NawaRo I A (Referenz und pH 2)	95
Abbildung 4-27:	Membranfluss für NawaRo I A (links) und NawaRo XI G (rechts)	97
Abbildung 4-28:	Membranfluss für NawaRo XI C in Abhängigkeit vom pH-Wert	98
Abbildung 4-29:	Transportgeschwindigkeiten nach Transporttheorie	100
Abbildung 4-30:	Entfärbungswirkung von Ozon auf Kofermentations-Zentrat II	102
Abbildung 4-31:	LC-OCD-Analyse von NawaRo I B Zentrat	103
Abbildung 4-32:	Einfluss der Ozondosis auf die Viskosität von NawaRo II B Zentrat	104
Abbildung 4-33:	Einfluss der Ozondosis auf den Membranfluss, NawaRo IV D/E Zentrat	107
Abbildung 4-34:	Membranfluss für NawaRo XI B und NawaRo XII A mit und ohne Ozon	107
Abbildung 4-35:	Membranfluss für NawaRo XI mit und ohne Ozon	109
Abbildung 4-36:	Reynoldszahl über der Temperatur, Pilotmaßstab NawaRo XI	110
Abbildung 4-37:	Nährstoffkonzentrationen im Prozesswasser (UO_{Permeat})	112
Abbildung 4-38:	Sankey-Diagramm (Standort 1) für den Gesamtmassenstrom	115
Abbildung 4-39:	Aufteilung der Nährstoffe für Standort 1 (oben) und Standort 2 (unten)	116
Abbildung 4-40:	Beispielhafte Darstellung des Membranflusses und Temperatur	118
Abbildung 4-41:	Zusammenfassung der Flussleistung für alle Optimierungsmethoden	119
Abbildung 4-42:	Elektrische Leistung der Zirkulationspumpe (oben) und Reynoldszahl	121
Abbildung 4-43:	Spezifischer Energiebedarf der Ultrafiltrationsstufe	124
Abbildung 4-44:	Zusammenfassung des relativen Energieverbrauches	126
Abbildung 4-45:	Wärmetauschkonzept mit rekuperativem Wärmetauscher	127

Abbildung 4-46:	Relativer Energieverbrauch der Trenneinheiten am Gesamtverbrauch	129
Abbildung 4-47:	Spezifische Kosten des Vollaufbereitungsverfahrens	132
Abbildung A-1:	Energetische Abhängigkeiten bei laminarer und turbulenter Strömung	XXIX
Abbildung A-2:	Energetische Abhängigkeiten bei turbulente Strömung	XXIX
Abbildung A-3:	Viskositätskurven einer Verdünnungsreihe des Gärrestes NawaRo VI A	XXX
Abbildung A-4:	Schubspannung für verschiedene Zenträte	XXX
Abbildung A-5:	Validitätsberechnung Viskositätsmodell: Messung und Berechnung	XXXI
Abbildung A-6:	Temperatureinfluss auf die Schubspannung von NawaRo XI B Zenträt	XXXI
Abbildung A-7:	Titrationenkurven für NawaRo- und Kofermentations-Zenträte	XXXII
Abbildung A-8:	Partikelgrößenverteilung NawaRo I A pH 2,0 bei Zwangskonvektion	XXXII
Abbildung A-9:	Deckschichtwiderstand, NawaRo I A (links) und NawaRo XI G	XXXIII
Abbildung A-10:	Deckschichtwiderstände für NawaRo-Zenträte mit und ohne Ozon	XXXIII
Abbildung A-11:	Sankey-Diagramm (Standort 2) für den Gesamtmassenstrom,	XXXIV
Abbildung A-12:	Viskositätskurven (Standort 2) für den rezirkulierten Retentatstrom	XXXV
Abbildung A-13:	Pinch-Analyse für die Ultrafiltration	XXXV

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Fugatfaktoren für ausgewählte Substrate	8
Tabelle 2.2:	Physikalisch/chemische Parameter von verschiedenen Gärresttypen	9
Tabelle 2.3:	Mindestabwasserqualitäten nach Abwasserverordnung (AbwV)	15
Tabelle 2.4:	Massenbasierte Separationseffizienz der Fest-/Flüssigtrennungen	16
Tabelle 2.5:	Trockenrückstände (TR) und Nährstoffkonzentrationen	16
Tabelle 2.6:	Marktübersicht der Vollaufbereitungsverfahren mit Membrantechnik	17
Tabelle 2.7:	Zusammenfassung der Effekte von Ozon auf verschiedene Probenmaterialien	40
Tabelle 3.8:	Übersicht der beproben NawaRo- und Kofermentationsanlagen	45
Tabelle 3.2:	Prozessparameterübersicht der Biogasanlagen des Standorts 1+2	46
Tabelle 3.3:	Vergleich der eingesetzten Fest-/Flüssigseparatoren	48
Tabelle 3.4:	Vergleich geometrische Parameter/ Prozessbedingungen	50
Tabelle 3.5:	Vergleich der Leistungsdaten und Prozessbedingungen	53
Tabelle 3.6:	Feststoffanalytik für Nährstoffe und chemischen Sauerstoffbedarf	56
Tabelle 3.7:	Flüssiganalytik für Nährstoffe und chemischen Sauerstoffbedarf	57
Tabelle 3.8:	Messbereich des Rührwerkviskosimeters mit Rheo X7 Rührwerk	59
Tabelle 3.9:	Technische Daten Anton Paar MCR 101	61
Tabelle 4.1:	Physikalische Parameter für Gärreste und Zenträte;	63
Tabelle 4.2:	Nährstoffkonzentrationen für Gärreste und Zenträte	64
Tabelle 4.3:	Polymere Substanzen in NawaRo- (n = 31) und Kofermentations-Zenträten	65
Tabelle 4.4:	Rheologische Parameter von Gärresten	68
Tabelle 4.5:	Temperaturabhängige, rheologische Parameter für zwei Gärreste	70
Tabelle 4.6:	Rheologische Parameter der Zenträte	73
Tabelle 4.7:	Temperaturabhängige, rheologische Parameter von NawaRo XI B Zenträt	77
Tabelle 4.8:	Modellierungsparameter des Konsistenzfaktors von Zenträten	78
Tabelle 4.9:	Standardisierter Membranfluss ($J_{P,20\text{ °C}}$) und Standardabweichung	87
Tabelle 4.10:	Mediandurchmesser d_{50} für zwei NawaRo-Zenträte für verschiedene pH-Werte	91
Tabelle 4.11:	Membranfluss bei verschiedenen pH-Werten und Ausbeuten	99
Tabelle 4.12:	Rheologische Parameter für verschiedene Ozondosen (NawaRo II B Zenträt)	105
Tabelle 4.13:	Membranfluss für NawaRo XI G (0 und 53 $\text{mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{oTR}}^{-1}$)	106
Tabelle 4.14:	Membranfluss bei der Ozonierung	108
Tabelle 4.15:	Membranfluss für verschiedene Temperaturen mit Ozon, Ausbeute 70 %	109
Tabelle 4.16:	Trockenrückstände (TR) und organische Trockenrückstände (oTR)	111
Tabelle 4.17:	Nährstoffkonzentrationen	112
Tabelle 4.18:	Übersicht der getesteten Versuchsreihen zur Optimierung der Ultrafiltration	118
Tabelle 4.19:	Energiekorrelation der Zirkulationspumpe, laminare und turbulente Strömung	122
Tabelle 4.20:	Zusammenfassung der spezifischen Energie der Ultrafiltration	125
Tabelle 4.21:	Spezifische Energieverbräuche der Vollaufbereitung ohne Ultrafiltration	128
Tabelle 4.22:	Annahmen für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	130

Tabelle A.1:	Prozentuale Substratzusammensetzung der beprobten Biogasanlagen	XXXVI
Tabelle A.2:	Übersicht der im Projekt untersuchten Optimierungsansätze	XXXVII

Symbolverzeichnis

Lateinische Zeichen

Zeichen	Bedeutung	Einheit
A	Annuität	$\text{€} \cdot \text{a}^{-1}$
A	Fläche	m^2
d	Durchmesser	m
D_{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
E_A	Aktivierungsenergie	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_{spez.}$	Spezifische Energie	$\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$
F	Fugafaktor	$\text{m}^3_{\text{Gärrest}} \cdot \text{t}_{\text{Substrat}}^{-1}$
F	Fluxfaktor	---
i	Zinssatz	%
J_i	Transportgeschwindigkeit des Effektes i	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
J_p	Flux, Membranfluss	$\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
k	Konsistenzfaktor	$\text{Pa} \cdot \text{s}^n$
k_1	Stoßfaktor Arrheniusgleichung	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
k_{MO}	Metzner/Otto-Konstante	---
L	Länge	m
\dot{m}	Massenstrom	$\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}, \text{t} \cdot \text{a}^{-1}$
n	Fließindex	---
n	Stichprobenumfang	---
N	Rührerdrehzahl	s^{-1}
Ne	Newtonzahl	---
p	Druck	bar, Pa
P	Potenz	---
P_{el}	Elektrische Leistung	W
pK_s	Säurekonstante	---
r	Radius (Variable)	m
R	Allgemeine Gaskonstante	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
R	Radius	m
R_D	Deckschichtwiderstand	m^{-1}
Re_{n-N}	Nicht-Newtonsche Reynoldszahl	---
R_i	Innerer Membranwiderstand	m^{-1}
R_m	Intrinsischer Membranwiderstand	m^{-1}
S_0	Investitionssumme	€
t	Zeit, Abschreibungszeitraum	a
Ta_c	Kritische Taylorzahl	---
V	Volumen	m^3, L

\dot{V}	Volumenstrom	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}, \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
w	Strömungsgeschwindigkeit	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
\bar{w}	Mittlere Strömungsgeschwindigkeit	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
y	Raumkoordinate	---
Y	Ausbeute	--- / %

Griechische Zeichen

Zeichen	Bedeutung	Einheit
Y	Ausbeute	---
$\bar{\gamma}$	Mittlere Scherrate	s^{-1}
$\dot{\gamma}_{rep}$	Repräsentative Scherrate	s^{-1}
δ	Radienverhältnis	---
Δ	Delta, Differenz	---
ζ	Strömungswiderstandsbeiwert	---
η	Viskosität	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
η_{ges}	Gesamtwirkungsgrad	---
η_{n-N}	Nicht-Newtonsche Viskosität	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
η_{rep}	Repräsentative Viskosität	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
η_s	Scheinbare Viskosität	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
ρ	Dichte	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
τ	Schubspannung	Pa
ω_c	Kritische Winkelgeschwindigkeit	$\text{Rad} \cdot \text{s}^{-1}$
ϑ	Temperatur	$^{\circ}\text{C}, \text{K}$
ϕ_B	Volumenkonzentration in der Bulkphase	$\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$
ϕ_w	Volumenkonzentration an der Wand	$\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AbwV	Abwasserverordnung
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
ASL	Ammoniumsulfat-Dünger
BHKW	Blockheizkraftwerk
BPC	<i>Biopolymer cluster</i>
BSA	Rinderserum Albumin
BSB ₅	Biologischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen
CST	<i>Capillary suction time</i>
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
Da	Dalton (Molekülgröße)
DIN	Deutsches Institut für Normung
DOC	<i>Desolved organic carbon</i>
DümV	Düngemittelverordnung
DüV	Düngeverordnung
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
EPS	Extrazelluläre polymere Substanzen
Flux	Membranfluss
GPS	Ganzpflanzensilage
HPSEC	<i>High-pressure size exclusion chromatography</i>
HTC	Hydrothermale Karbonisierung
IEP	Isoelektrischer Punkt
Koform.	Kofermentationsanlage
LC-OCD	<i>Liquid chromatography – organic carbon detection</i>
LKW	Lastkraftwagen
MBR	Membranbioreaktor
MF	Mikrofiltration
MLSS	<i>Mixed liquor suspended solids</i>
NawaRo	Nachwachsender Rohstoff
NF	Nanofiltration
NL	Niederlande
oTR/ oTM	Organischer Trockenrückstand/ -masse
oTR _{Konz.}	Konzentration organischer Trockenrückstand
PAN	Polyacrylnitril
PE	Polyethylen
PES	Polyethersulfon
PS	Polymere Substanzen (Summe Proteine und Polysaccharide)

Abkürzung	Bedeutung
PSU	Polysulfon
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RZB	Relative Zentrifugalbeschleunigung
SRT	Schlammalter
TiO ₂	Titanoxid
TOC	<i>Total organic carbon</i>
TR	Trockenrückstand
TS	Trockensubstanz
TU	Technische Universität
UF	Ultrafiltration
UO	Umkehrosmose
UV	Ultraviolettstrahlung
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VSEP	<i>Vibratory shear enhanced processing</i>
ZrO ₂	Zirkonoxid

1 Einleitung und Zielstellung

In Deutschland und weiteren Ländern innerhalb der EU wurden in der Vergangenheit zu viele Nährstoffe auf landwirtschaftliche Flächen ausgebracht. Die Folge sind die Eutrophierung von Gewässern und eine Anreicherung von im Besonderen Stickstoff im Grund- und Trinkwasser. Deutschland wurde aus diesem Grund im Oktober 2016 wegen einer unzureichenden Umsetzung der EU-Nitratrichtlinie angeklagt. Die Überdüngung der landwirtschaftlichen Flächen resultiert aus einem lokalen Überschuss an Wirtschaftsdüngern und Gärresten aus Biogasanlagen. Der jährliche Gärrestaustoss von Biogasanlagen in Deutschland wurde im Jahr 2015 auf etwa $80 \cdot 10^6$ t geschätzt [1]. Dieser Wert wird voraussichtlich in Zukunft ansteigen, da die Anzahl der Biogasanlagen und die installierte Leistung in Deutschland ebenfalls seit vielen Jahren einen positiven Trend zeigt. Aufgrund der lokalen Unterschiede zwischen Nährstoffaufkommen und -bedarf sind z. T. Transportentfernungen von etwa 100 – 200 km [2] die Folge. Deshalb besteht seit geraumer Zeit ein hoher Bedarf, die Nährstoffe aus Wirtschaftsdüngern und Gärresten in eine transportwürdige Form zu überführen. Für die Separation von Gärresten stehen verschiedene Voll- und Teilaufbereitungsverfahren wie Vakuumverdampfer, Strippverfahren und Membranverfahren zur Verfügung. Allen Verfahren gemeinsam sind hohe Investitions- und Betriebskosten, die einen flächendeckenden Markteintritt bisher erschweren. Weiterhin können bisher nur wenige Betreiber stabil laufende Referenzanlagen vorweisen, die das Vertrauen in die Technik steigern würden.

Die Aufbereitung von Gärresten auf Basis von Membranverfahren ist ein mehrstufiges Verfahren durch einen Presseseparator, eine Dekanterzentrifuge, eine Ultrafiltration und eine mehrstufige Umkehrosmose. Durch dieses Vollaufbereitungsverfahren wird der Gärrest in einen organischen Feststoffdünger, einen Flüssigdünger und Prozesswasser in Einleiterqualität fraktioniert. Die Ultrafiltrationsstufe stellt dabei die Prozessstufe mit den höchsten Investitions- und Betriebskosten von etwa 50 – 70 % dar [3]. Die Vollkosten des Verfahrens liegen je nach Hersteller pro aufbereitetem Kubikmeter Gärrest zwischen 8 und 9 €·m⁻³ [4].

Für eine zielgerichtete Optimierung des Gesamtverfahrens ist eine Optimierung der Ultrafiltrationsstufe essentiell. Diese Optimierung kann nur auf Basis einer genauen Kenntnis des Zulaufes der Ultrafiltration und der funktionellen Zusammenhänge der Prozessparameter auf den Membranfluss erfolgen. Der Zulauf der Ultrafiltration ist der Überstand des Gärrestes nach der Separation durch den Presseseparator und die Dekanterzentrifuge. Für derartige separierte anaerobe Schlämme sind derzeit in der Literatur keine Stoffdaten verfügbar. Insbesondere rheologische Stoffgrößen wie die Viskosität (Strukturviskosität) und das temperaturabhängige Fließverhalten sind für die Optimierung dieser Verfahrensstufe notwendig. Aus verwandten Membrananwendungen (beispielsweise Membranbelebungsreaktoren) ist bekannt, dass die organischen Inhaltsstoffe von Schlämmen einen hohen Einfluss auf das viskose Verhalten und den Membranfluss haben [5]. Zentrale Probleme bei Membranverfahren mit hohen organischen Frachten und hohen Salzkonzentrationen sind das Membranfouling und Scaling. Bei einer unzureichenden Deckschichtkontrolle werden bei Membranverfahren organische Ablagerungen auf der Membranoberfläche beobachtet. Bei der Überschreitung des Löslich-

keitsproduktes kann es zur Ablagerung von Salzen kommen. Häufig werden die dargestellten Probleme durch hohe Scherungen auf der Membranoberfläche und regelmäßige Reinigungszyklen bekämpft. Obwohl das Membranfouling in der Literatur bereits seit vielen Jahren diskutiert wurde, ist bisher keine umfassende Lösung für alle Membrananwendungen gefunden worden. Insbesondere bei der Filtration von Wirtschaftsdüngern und Gärresten ist der Stand der Wissenschaft und Technik sehr lückenhaft. Aus diesem Grund wurde ein von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) gefördertes Projekt in Zusammenarbeit mit der Fa. A3 Water Solutions GmbH im Jahr 2014 initiiert. In diesem Projekt ging es neben der wissenschaftlichen Untersuchung der funktionellen Zusammenhänge des Gärrestes auf den Membranfluss der Ultrafiltration (in dieser Arbeit dargestellt) um den technischen Fortschritt in die Implementierung der Ergebnisse in volltechnische Realisierungsprojekte.

Definition der Forschungsfrage

Im Rahmen des Projektes wird eine Reduktion des Energiebedarfes der Ultrafiltrationsstufe um 50 % angestrebt. Auf Basis dieser Optimierung ist davon auszugehen, dass die Wirtschaftlichkeit und Konkurrenzfähigkeit des Membranverfahrens gegenüber anderen Vollaufbereitungsverfahren deutlich gesteigert wird. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen zuerst grundlegende, bislang im Stand der Technik und Wissenschaft unbekannte Zusammenhänge, untersucht werden. Die Forschungsfrage gliedert sich in drei wesentliche Bestandteile:

1. Systematische Untersuchung erzielbarer Ultrafiltrationsflüsse auf Basis eines ausreichend großen Stichprobenumfangs und Untersuchung der relevanten Einflussparameter auf die Membranflüsse und damit den Energiebedarf.
2. Basierend auf diesen Erkenntnissen, Erforschung von optimierten Verfahrensketten und Überprüfung der Ergebnisse im Labor- und Technikumsmaßstab.
3. *Scale-up* der Optimierungsansätze auf einen halbtechnischen Pilotmaßstab und Ableitung von prozesstechnisch und wirtschaftlich sinnvollen Prozessalternativen.

Die Optimierung der Ultrafiltration setzt ein grundlegendes Verständnis von physikalisch/biologisch/chemischen Stoffparametern voraus, die in umfangreichen Voruntersuchungen mit einem hohen Stichprobenumfang für verschiedene Gärreste und deren separierte Phasen durchgeführt werden müssen. Insbesondere rheologische Stoffdaten in Abhängigkeit vom Trockenrückstand und von der Temperatur wurden für Gärreste und deren separierte Phasen bisher in der Literatur nicht systematisch untersucht. Diese Stoffdaten sind für ein tiefgehendes Verständnis der Strömungsmechanik und Transportprozesse essentiell und somit auch für die Optimierung der Ultrafiltrationsstufe Voraussetzung.

Die Untersuchungen des Membranflusses erfolgen in erster Stufe im Labormaßstab und werden in zwei *scale-up* Stufen in den Pilotmaßstab überführt:

- Labormaßstab: *dead-end* Ultrafiltration mit 0,0033 m² Membranfläche (Rührzelle)
- Technikumsmaßstab: Querstromultrafiltration mit 0,236 m² Membranfläche (Rohrmodul)
- Pilotmaßstab: Querstromultrafiltration mit 7,328 m² Membranfläche (Rohrmodul).

Dabei wird der Einfluss der Prozessparameter auf den Membranfluss und den spezifischen Energiebedarf untersucht.

Im Stand der Technik und Wissenschaft liegen bisher keine Erkenntnisse zu Desintegrationsverfahren auf die Filtrierbarkeit von Gärresten vor, die z. B. im Bereich der Klärtechnik oder Aufbereitung von organischen Suspensionen im Allgemeinen eingesetzt werden. Zu diesen Desintegrationsverfahren werden thermische, enzymatische, chemische und oxidative Vorbehandlungen gezählt. In der Technik werden diese Verfahren eingesetzt, um den Membranfluss zu erhöhen, die Foulingrate zu reduzieren oder eine höhere biologische Verfügbarkeit zu erzielen. Insbesondere die ersten beiden genannten membranspezifischen Charakteristika stellen für die Optimierung der Ultrafiltration ein interessantes Forschungsgebiet dar und sollen daher in der vorliegenden Dissertation eingehend untersucht werden.

Da es beim *scale-up* von Membrananlagen zu z. T. erheblichen Unterschieden in Bezug auf Geometrie, Strömungsverhalten und –verteilung, Membranstandzeit und Reinigungsintervallen kommen kann, ist die Untersuchung im halbtechnischen Pilotmaßstab für eine hohe Bewertungsqualität der Ergebnisse Grundvoraussetzung. Im Rahmen eines einjährigen Feldversuches an Biogasanlagen in Norddeutschland werden die Erkenntnisse aus Labor- und Technikumsmaßstab auf den Pilotmaßstab übertragen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist ein umfassender Einblick in die rheologischen, strömungsmechanischen und filtrationsrelevanten Effekte, die eine grundlegende Optimierung von Ultrafiltrationen mit organischen Stoffsystemen ermöglichen. Durch die abschließende Kosten- und Wirtschaftlichkeitsanalyse wird darüber hinaus eine ökonomische Bewertung der verwendeten Technik dargestellt. Dies ist sowohl für die flächendeckende Markteinführung der Technik, als auch für die weitergehende wissenschaftliche Untersuchung eines technisch und ökonomisch relevanten Verfahrens essentiell.

2 Stand des Wissens

2.1 Gärrestanfall in Biogasanlagen

Die Förderung erneuerbarer Energien in Deutschland begann mit dem Erneuerbaren-Energien-Gesetz (2000) und den darauffolgenden Novellierungen (2004, 2009, 2012, 2014 und 2017). Ziel ist die Steigerung des Anteils erneuerbarer Energien im deutschen Energiemix auf mindestens 80 % des Bruttostromverbrauches bis 2050 (§1, Abs. 2, Nr. 3, EEG 2017 [6]). Die Reduktion von treibhausrelevanten Abgasen (vor allem Kohlenstoffdioxid) und die Schonung fossiler Energieressourcen stehen dabei im Vordergrund. Der Anteil erneuerbarer Energien an der Bruttostromerzeugung in Deutschland betrug 2017 etwa 33,1 % mit einer Gesamtenergie von etwa 216,6 TWh [7]. Die Bruttostromerzeugung auf Basis von Biomasse betrug ca. 45,5 TWh [7], dies entspricht einem Anteil von 21 % bezogen auf die Gesamtenergie aus erneuerbaren Energieträgern. Dazu zählen neben Biomasseverbrennungsanlagen vor allem Biogasanlagen mit einem Blockheizkraftwerk (BHKW), die über Kraft-Wärme-Kopplung Strom und Wärme erzeugen. Die Anzahl der Biogasanlagen in Deutschland hat sich durch die Subventionierung durch das EEG in den letzten 10 Jahren von etwa 3700 Anlagen (2007) auf über 9300 Anlagen (Prognose 2017) fast verdreifacht (*Abbildung 2-1*) [8]. Die Bruttostromerzeugung aus Biogasanlagen lag bei etwa 33,0 TWh (2017) [8]. Biogasanlagen trugen somit zu 15,2 % zur Stromproduktion erneuerbarer Energien in Deutschland bei.

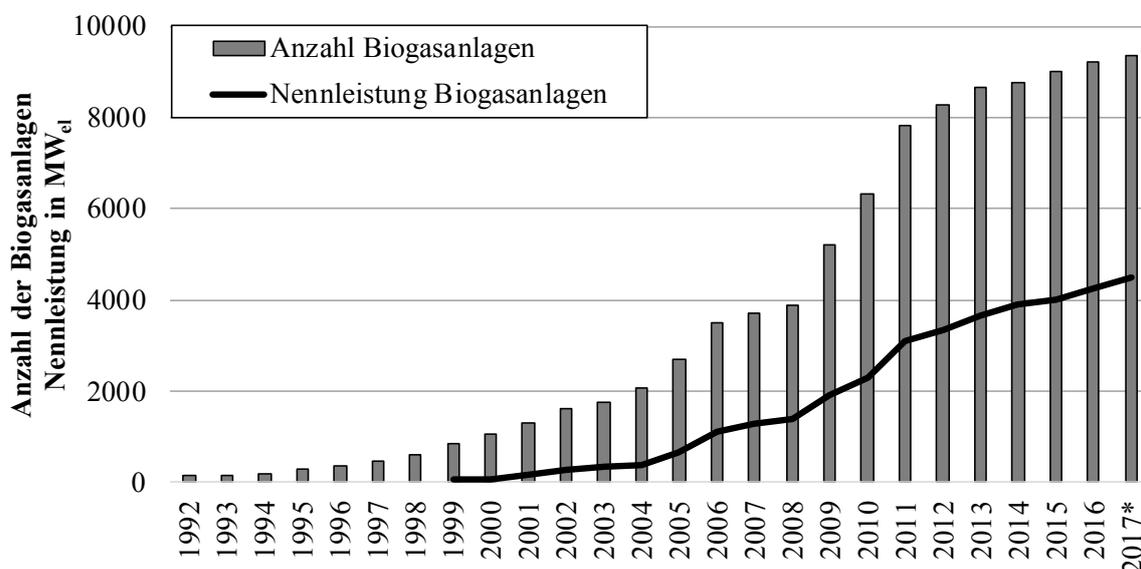


Abbildung 2-1: Biogasanlagenanzahl und installierte Leistung von 1992 bis 2017* (*Prognose), modifiziert nach [8]

Neben einem hohen quantitativen Beitrag zur Energiewende zeichnen sich Biogasanlagen durch die kurzzeitige Speichermöglichkeit von chemisch gebundener Energie (Methan) aus. Damit können Biogasanlagen, im Gegensatz zu anderen erneuerbaren Energieträgern, wie z. B. Windkraft- und Photovoltaikanlagen, flexibel auf den Energiebedarf im Netz reagieren und signifikant zur Netz- und Systemstabilität beitragen. Im Bereich der Biogasanlagentechnik ist dies unter dem Begriff „Flexibilisierung“ zusammengefasst. Der wirtschaftliche Betrieb von Biogasanlagen wird zunehmend

durch die Flexibilisierung in Form von Anlagenüberbauungen sichergestellt. Dies ist an der Diskrepanz zwischen installierter und arbeitsrelevanter Anlagenleistung zu erkennen. Im Zeitraum von 2014 bis 2017 stieg die arbeitsrelevante Anlagenleistung in Deutschland nur geringfügig von 3720 MW_{el} auf 3765 MW_{el} [8]. In diesem Zeitraum stieg die installierte Anlagenleistung von 3905 MW_{el} auf 4497 MW_{el} (vgl. *Abbildung 2-1*). Biogasanlagen sind im Durchschnitt zu etwa 20 % überdimensioniert und dies mit steigender Tendenz.

2.1.1 Biogasanlagentechnik

Die Fermentation von organischen Substraten und Wirtschaftsdüngern erfolgt mit einer ein- oder mehrgestufteten anaeroben Prozesskette aus Fermentern und Nachgärern (*Abbildung 2-2*). Das Biogas besteht überwiegend aus Methan (45 – 75 Vol.-%) und Kohlenstoffdioxid (25 – 55 Vol.-%) und zu geringen Anteilen an Schwefelwasserstoff (20 – 20000 ppm), Wasserdampf (2 – 7 Vol.-%), Stickstoff (< 5 Vol.-%), Sauerstoff (< 3 Vol.-%) und Wasserstoff (< 1 Vol.-%) [9]. Alle Prozessstufen sind gas- und wasserdicht ausgelegt. Das organische Gärsubstrat verlässt den Fermenter über einen Überlauf in Richtung Nachgärer oder wird über Fördertechnik gepumpt. Die mittlere hydraulische Verweilzeit der vollständig durchmischten Rührkesselreaktoren liegt zwischen 22 und 88 Tagen (Stichprobenumfang n = 58, einstufig) und 37 – 210 Tagen (n = 101, mehrstufig) bei einer mittleren Faulraumbelastung von 3,2 kg_{oTM}·m⁻³·d⁻¹ (oTM = organische Trockenmasse) [10]. Die hydraulische Verweilzeit berechnet sich aus dem Quotienten aus Reaktorvolumen und volumetrischem Durchsatz. Der Fermenter wird im mesophilen Betrieb zwischen 35 und 43 °C konstant temperiert. Der organische und ausgefaulte Gärreststand der Fermentation, auch Gärrest genannt, wird hydraulisch vom Nachgärer in ein oder mehrere Gärrestendlager gefördert. Die Gärrestendlager müssen nach der aktuellen Düngeverordnung (DüV) für eine Speicherkapazität von 6 Monaten für Gärreste und flüssige Wirtschaftsdünger dimensioniert sein (§ 12, Abs. 2, DüV 2017 [11]).

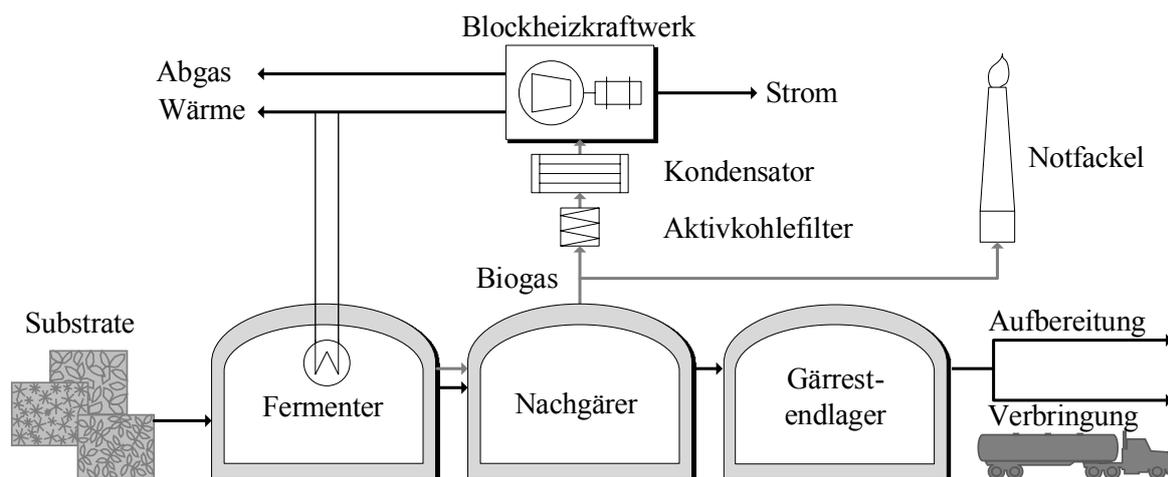


Abbildung 2-2: Prozessschema einer Biogasanlage mit Blockheizkraftwerk

Aus dem Gärrestendlager werden Gärreste entweder lokal auf landwirtschaftliche Flächen als Dünger ausgebracht oder im Falle eines lokalen Nährstoffüberschusses in entfernte Regionen mit Düngbedarf exportiert. Diese Entfernungen variieren von wenigen Kilometern bis 100 – 200 km [2].

Alternativ wird der Gärrest mit den Zielen der Wasserreduktion und Nährstoffaufkonzentration durch verschiedene Aufbereitungstechniken vor Ort aufbereitet. Über dem Fermenter und Nachgärer landwirtschaftlicher Biogasanlagen befinden sich Gasspeicher, die im Bereich weniger Millibar (Überdruck) Biogas speichern und sammeln können. Das Biogas wird aus praktischen Gründen nur an einer Bezugsstelle (häufig Nachgärer) zum Blockheizkraftwerk geleitet. Der Nachgärer wird selten aktiv beheizt. Je nach Durchsatz und Isolierung stellt sich durch den mikrobiellen Biogasprozess und die Restwärme des Substrates eine Temperatur zwischen Umgebungs- und Fermentertemperatur ein. Das Biogas muss vor dem Verbrennungsprozess entschwefelt und entfeuchtet werden, um Korrosion im Blockheizkraftwerk zu minimieren und optimale Brenneigenschaften zu realisieren. Bei intensiver Sonneneinstrahlung und hohen Temperaturen kann, je nach Dimensionierung des Blockheizkraftwerkes, ein Überdruck im Gasspeicher der Anlage entstehen. Überschüssiges Gas wird in diesem Fall von einer Notfackel verbrannt, bevor Biogas ungehindert die Anlage verlassen kann. Der Bau einer zusätzlichen Gasverbrauchseinrichtung wie einer Notfackel ist seit Januar 2014 für alle Anlagen verpflichtend (§ 6 Abs. 4 Nr. 2 EEG 2012 [12]). Im Blockheizkraftwerk werden aus Biogas Strom und Wärme gewonnen. Die elektrischen Wirkungsgrade des Motors liegen je nach Größe der Anlage und Anzahl der Betriebsstunden zwischen 31 und 42 % [13]. Der thermische Wirkungsgrad ist stark von der verwendeten Wärmenutzungstechnik abhängig und liegt leicht über dem elektrischen Wirkungsgrad. Durch die Kraft-Wärme-Kopplung werden Gesamtnutzungsgrade des Brennstoffes von 82 – 95 % erreicht [9]. Die Wärme wird vor Ort für die Beheizung der Fermenter und ggf. Nachgärer, die Beheizung von Gebäuden und Holz Trocknungen verwendet. Für Wärmenutzungen im Nahbereich (< 1 – 5 km) werden Wärmenetze verwendet. Die Wärmenutzung über größere Distanzen wird über den Bau von Satelliten BHKWs realisiert. In diesem Fall wird eine Gasleitung zum Standort des Satelliten BHKWs errichtet, um Wärme und Strom lokal zu nutzen. Der erzeugte Strom wird über Transformatoren auf die vorliegende Spannung im Netz angepasst und eingespeist.

2.1.2 Düngepotential von Gärresten

In Deutschland betrug die Menge an Gärresten aus Biogasanlagen im Jahr 2012 in Summe $65,5 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ [14]. Die arbeitsrelevante Leistung der Blockheizkraftwerke, die in erster Näherung bei geringen Abweichungen als linear zur Gärrestmenge angesehen werden kann, hat sich von 2012 bis 2017 um + 12,3 % erhöht [8]. Die jährliche Gärrestmenge im Jahr 2017 wird auf $73 - 74 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ abgeschätzt. Eine andere Studie des KTBL schätzt die Menge an Gärrest im Jahr 2015 auf etwa $80 \cdot 10^6 \text{ t}$ (Dichte ca. $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) [1].

Bezogen auf die Anlagenanzahl von 9346 Anlagen in Deutschland liegt die mittlere Gärrestmenge pro Jahr bei ca. 8500 m^3 Gärrest je Anlage beziehungsweise bei ca. 17800 m^3 Gärrest je Megawatt installierter Anlagenleistung. Die spezifischen Gärrestmengen variieren stark je nach Größe der Biogasanlagen und liegen bei kleinen Anlagen (< $0,5 \text{ MW}_{\text{el}}$) bei etwa $20000 - 70000 \text{ m}^3 \cdot \text{MW}_{\text{el}}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ und bei größeren Biogasanlagen ($0,5 - 2 \text{ MW}_{\text{el}}$) zwischen 10000 und $30000 \text{ m}^3 \cdot \text{MW}_{\text{el}}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ [15]. Eine Biogasanlage in Deutschland hat eine installierte Leistung von durchschnittlich $480 \text{ kW}_{\text{el}}$.

Die Menge an Gärrest aus einer gegebenen Biogasanlage kann bei der Kenntnis der eingesetzten Substrate über Fugatfaktoren abgeschätzt werden (Tabelle 2.1) [16,17].

Die Fugatfaktoren sind definiert als das Verhältnis von Gärrestvolumen zu eingesetztem Substrat. Das Gärrestvolumen berechnet sich aus der Summe der Massen der eingesetzten Substrate i multipliziert mit dem zugehörigen Fugatfaktor F_i nach (Gl. 2.1).

$$\dot{V}_{\text{Gärrest}} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_{\text{Substrat } i} \cdot F_i \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Der Wertebereich der Fugatfaktoren liegt zwischen 0 und $1 \text{ m}^3_{\text{Gärrest}} \cdot \text{t}_{\text{Substrat}}^{-1}$. Die Werte resultieren aus dem Umsatz der eingesetzten Organik von Feststoffen und Flüssigkeiten zu gasförmigem Biogas. Die Phasenseparation findet direkt statt, da die Löslichkeit von Methan in Wasser aufgrund des unpolaren Moleküls gering ist ($26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$) [18]. Der Fugatfaktor ist $1 \text{ m}^3_{\text{Gärrest}} \cdot \text{t}_{\text{Substrat}}^{-1}$ für Wasser (kein Umsatz) und $0 \text{ m}^3_{\text{Gärrest}} \cdot \text{t}_{\text{Substrat}}^{-1}$ für Raps (vollständiger Umsatz). Bei Silagen wird eine Biogasausbeute von ca. 25 % erwartet, der Fugatfaktor beträgt $0,75 \text{ m}^3_{\text{Gärrest}} \cdot \text{t}_{\text{Substrat}}^{-1}$.

Tabelle 2.1: Fugatfaktoren für ausgewählte Substrate modifiziert nach [16,17]

Substrat	Fugatfaktor F_i $\text{m}^3_{\text{Gärrest}} \cdot \text{t}_{\text{Substrat}}^{-1}$	Substrat	Fugatfaktor F_i $\text{m}^3_{\text{Gärrest}} \cdot \text{t}_{\text{Substrat}}^{-1}$
Wasser	1,00	Grassilage/ GPS	0,75
Gülle	0,98	Stroh	0,60
Festmist frisch	0,93	Melasse	0,39
Zuckerrübe	0,80	Getreidekorn	0,20
Maissilage	0,76	Rapsöl	0,00

Die physikalisch/chemischen Parameter von Gärresten aus Biogasanlagen sind von einer Vielzahl von Einflussgrößen abhängig. Dazu zählen die Fütterung der Biogasanlage (siehe oben), die hydraulische Verweilzeit, die Prozesstemperatur und die Zusammensetzung der Biozönose in der Biogasanlage. Bei Biogasanlagen wird nach Substrateinsatz zwischen drei Anlagentypen unterschieden, wovon die Anlagen auf Basis nachwachsender Rohstoffe aufgrund der Menge an verfügbaren Substraten am häufigsten vorkommen:

- (1) Biogasanlage auf Basis nachwachsender Rohstoffe und Wirtschaftsdüngern (kurz: NawaRo)
- (2) Biogasanlage auf Basis von Lebensmittelrückständen, organischen Produktionsrückständen, Ölen/Fetten und ggf. Wirtschaftsdüngern (kurz: Kofermentation)
- (3) Trockenfermentationen auf Basis von kommunalen Bioabfällen und Grünschnitt

Der massenbezogene Substrateinsatz von Biogasanlagen in Deutschland (2015) bestand zu 51,2 % aus nachwachsenden Rohstoffen, 41,4 % Wirtschaftsdüngern, 3,1 % Reststoffen der Industrie, Gewerbe und Landwirtschaft und zu 4,4 % aus kommunalem Bioabfall [10]. NawaRo-Anlagen machen hierbei den Großteil aller Biogasanlagen aus. Nachwachsende Rohstoffe setzen sich zusammen aus 73 % Maissilage, 12 % Grassilage, 8 % Getreide-Ganzpflanzensilage (GPS) und anderen zucker-/stärkehaltigen Substraten (7 %) [10]. Wirtschaftsdünger besteht aus 61 % Rindergülle, 13 % Schweinegülle und 8 % Rinderfestmist [10].

In einer Studie von Möller und Müller (2012) [14] wurde die in Deutschland anfallende Nährstoffmenge in Gärresten ermittelt. Die jährliche Gärrestmenge von $65,5 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ beinhaltetete 390000 t

Stickstoff, 74000 t Phosphor und 330000 t Kalium. Die physikalisch/chemischen Parameter von Gärresten sind in *Tabelle 2.2* zusammengefasst. Dargestellt sind Parameter aus Gärresten (allgemein) [14] und Parameter des Anlagentyps NawaRo-Anlage (1) [15,19,20] und Kofermentation (2) [15,21–23]. Der Anlagentyp (3) ist im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht worden.

Der Trockenrückstand der Gärreste liegt in einem Intervall von 1,5 – 13,2 Gew.-%. Gärreste aus Kofermentationen zeigen eine große Streuung und decken den unteren Bereich der Trockenrückstände ab. NawaRo-Biogasanlagen werden aufgrund des faserreichen Materials in einem engeren Bereich von 6,1 – 8,6 Gew.-% gefahren, damit ein homogener Substrateintrag im Fermenter realisiert werden kann. Der Anteil an organischem Trockenrückstand beträgt etwa 70 %. Kofermentationen zeigen im Fall von hohen Salzfrachten reduziertere organische Trockenrückstände von 50 %. Der pH-Wert liegt im alkalischen Bereich (pH 7,3 bis 9,0).

Tabelle 2.2: Physikalisch/chemische Parameter von verschiedenen Gärresttypen

Parameter	Einheit	Gärrest allgemein [14]	Gärrest NawaRo [15,19,20]	Gärrest Kofermentation [15,21–23]
TR	Gew.-%	1,5 – 13,2	6,1 – 8,6 ^[15]	1,6 – 8,1 ^[15]
oTR	% von TR	63,8 – 75,0	69,0 – 78,0 ^[15]	51,0 – 78,0 ^[15]
pH Wert	---	7,3 – 9,0	7,7 – 8,1 ^[15]	7,3 – 8,3 ^[15]
N _{ges}	kg·t ⁻¹	1,2 – 9,1	4,3 – 9,6 ^[15]	1,4 – 10,8 ^[15]
NH ₄ -N	kg·t ⁻¹	1,5 – 6,8	2,3 – 6,1 ^[15]	0,6 – 8,6 ^[15]
P ₂ O ₅	kg·t ⁻¹	0,4 – 2,6	1,4 – 6,5 ^[19,20]	0,2 – 1,6 ^[21–23]
K ₂ O	kg·t ⁻¹	1,2 – 11,5	2,0 – 5,4 ^[19,20]	1,1 – 3,9 ^[21–23]

Zu den düngerelevanten Nährstoffen im Gärrest zählen im Wesentlichen Stickstoff, Phosphor und Kalium. Gesamtstickstoff liegt in Konzentrationen von 1,2 – 9,1 kg·t⁻¹ mit einem hohen Anteil an direkt verfügbarem Ammoniumstickstoff von 1,5 – 6,8 kg·t⁻¹ vor. Phosphor unterliegt einer großen Streuung je nach Anlagentyp zwischen 1,4 und 6,5 kg·t⁻¹ (NawaRo) und 0,2 – 1,6 kg·t⁻¹ (Kofermentation). An dieser Stelle gibt es Abweichungen beim Vergleich der verschiedenen Literaturstellen. Bei Fest-/Flüssigseparationen ist bekannt, dass der Phosphor des Gärrestes mit der festen Phase abgetrennt wird [19,23,24]. Phosphor ist demzufolge an den partikulären Feststoff im Gärrest gebunden.

Große Standardabweichungen in Bezug auf den Trockenrückstand korrelieren folglich mit Abweichungen in der Phosphorkonzentration. Kaliumkonzentrationen im Gärrest liegen zwischen 1,2 und 11,5 kg·t⁻¹. Kalium liegt in Lösung als Ion vor (K⁺) und wird bei Fest-/Flüssigseparationen zu gleichen Konzentrationen in die feste und flüssige Phasen abgetrennt [19,23,24].

Aufgrund der hohen Konzentrationen an Nährstoffen stellen Gärreste ein hochwertiges Düngeprodukt dar. Die faserreichen organischen Rückstände im Gärrest beinhalten organischen Stickstoff und Phosphor und zeigen bei einer gezielten Rückführung in Anbausysteme mit Energiepflanzen eine positive Wirkung auf die Humusbilanz der Böden [25]. Humusreiche Böden sind im Kontext der Nährstoffauswaschung wichtig und tragen zum Schutz der Grund-/Trinkwasserqualität bei.

Die Düngeeigenschaften von Gärresten liegen auf vergleichbarem Niveau wie synthetische Dünger oder Gülle [26]. Dies wurde durch verschiedene Studien in Bezug auf Stickstoff [27] und Phosphor bestätigt [24]. Bei den durchgeführten Tests wurde zudem festgestellt, dass die biologische Stabilisierung des Gärrestes einen positiven Einfluss auf die Desodorierung hat und Geruchsbelästigungen im Vergleich zur Gülle reduziert werden konnten. Der Marktwert des Gärrestes richtet sich nach dem Wert der beinhalteten Nährstoffe und den aktuellen Marktpreisen.

Aktuelle Marktpreise für die Vermarktung von synthetischen Düngern liegen je nach verwendetem Nährstoffdünger für Stickstoff bei $0,57 - 0,76 \text{ €} \cdot \text{kg}_N^{-1}$, für Phosphor bei ca. $0,67 \text{ €} \cdot \text{kg}_{P_{2O_5}}^{-1}$ und für Kalium bei $0,49 - 0,92 \text{ €} \cdot \text{kg}_{K_{2O}}^{-1}$ (Stand Oktober 2017, [28]). Durch Berechnung der Nährstoffverfügbarkeiten und Marktpreise werden in der Literatur verschiedene Werte für einen Kubikmeter Gärrest angegeben: $4,40 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3} - 5,92 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ [15,29]. Auf Basis der mittleren Marktpreise und Nährstoffverfügbarkeiten wurde ein theoretischer Marktwert von Gärresten von ca. $6,25 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ ermittelt. Dabei wurden folgende Konzentrationen und Verfügbarkeiten in Anlehnung an [29] angenommen: Stickstoff $4,5 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$, 59 % verfügbar, Phosphor $2,0 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$, 100 % verfügbar, Kalium $4,8 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$, 100 % verfügbar (Kalk vernachlässigbar).

Die Vermarktung der Nährstoffe ist derzeit begrenzt möglich. In einer niederländischen Studie von Velthof (2011) [30] wurden Preise für Nährstoffkonzentrate auf Basis von Gärresten mit $1,25 \text{ €} \cdot \text{t}^{-1}$ (2009) und $1,19 \text{ €} \cdot \text{t}^{-1}$ (2010) angegeben. Der eigentliche Wert des Nährstoffkonzentrates durch Berechnung der Einzelnährstoffpreise lag in diesem Fall bei etwa $12,0 \text{ €} \cdot \text{t}^{-1}$. In einer schweizer Studie von Engeli et al. (2013) [22] wurde beschrieben, dass Gärrestkonzentrate kostenfrei vom Hof abgeholt wurden, sodass der kostenintensive Transport entfiel. Im Allgemeinen fehlt für den Verkauf von Nährstoffen aus Gärresten und dessen konzentrierte Fraktionen ein etablierter Markt mit stabilen und geregelten Preisen und Abnehmern. Durch die Endlichkeit der Phosphorreserven und die energieintensive Herstellung von synthetischen N-Nährstoffdüngern (z. B. nach dem Haber-Bosch-Verfahren), könnten sich in naher Zukunft Änderungen für die Vermarktung von Gärprodukten ergeben.

2.1.3 Ausbringungslimitationen und rechtliche Grundlagen

Auf europäischer Ebene reguliert die Richtlinie 91/676/EWG (Nitratrichtlinie) [31] den „Schutz der Gewässer vor Verunreinigung durch Nitrat aus landwirtschaftlichen Quellen“. Die Richtlinie limitiert die Nitratkonzentration des Grundwassers auf $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, um gesundheitliche Folgen durch zu hohe Nitratbelastungen zu begrenzen. In einer Studie von van Grinsven et al. (2010) [32] wurde ein gesteigertes Darmkrebsrisiko festgestellt, wenn Trinkwasser einen Schwellenwert von $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Nitrat überschreitet. Dies stellt 50 % des Grenzwertes der USA und Europa dar. Bei einer Konzentration von $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ im Trinkwasser wurde ein hohes Risiko für Methämoglobinämie (Sauerstoffunterversorgung des Gewebes) besonders bei Säuglingen und Kleinkindern festgestellt [33].

Deutschland wurde von der europäischen Union aufgrund von Verstößen gegen die Richtlinie 91/676/EWG im Oktober 2016 angeklagt. Grund sind ein mangelnder Gewässerschutz, vor allem verursacht durch übermäßige Düngung mit stickstoffreichen Wirtschaftsdünger, Gärresten und chemischen Düngern. Die deutsche Düngeverordnung (DüV) [11], die die Umsetzung der europäischen Nitratrichtlinie in nationales Recht darstellt, wurde deshalb im Jahr 2017 novelliert. Sie regelt die

„Anwendung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln nach den Grundsätzen der guten fachlichen Praxis“. Durch die Novelle wurden Sperrfristen für das Ausbringen von Düngemitteln mit wesentlichem Gehalt an Stickstoff verlängert bzw. eingeführt (z. B. Sperrfrist für Festmist und Kompost 15. Dez. – 15. Jan. (§ 6, Abs. 7, Nr. 2, DüV 2017)). Darüber hinaus werden in der neuen Düngeverordnung Gärreste und Wirtschaftsdünger in die Stickstoffobergrenze von $170 \text{ kg}_N \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ miteingeschlossen (§ 6, Abs. 4, DüV 2017). Aufgrund der oben beschriebenen positiven Düngeeigenschaften und humusbildenden Inhaltsstoffe werden Gärreste vorzugsweise in Nähe der Biogasanlage auf landwirtschaftliche Flächen verbracht. Die Verbringung erfolgt in unmittelbarer Nähe über Zugmaschinen mit Güllefässern. Die Einarbeitung des Gärrestes in den Boden bei der Düngung mit z.B. Schleppschläuchen muss nach der neuen Düngeverordnung innerhalb von vier Stunden erfolgen, um die Ammoniakemissionen gering zu halten (§ 6, Abs. 1, DüV 2017). In einer Studie von Riva et al. (2016) [27] konnten die Ammoniakemissionen durch die direkte Einarbeitung im Vergleich zum oberflächlichen Aufbringen um 69 bis 77 % verringert werden. Wenn keine lokale, hofnahe Verwertung möglich ist, werden Gärreste über große Distanzen mit LKW-Transporten ($20 - 22 \text{ m}^3$) in Regionen mit Düngebedarf exportiert. Die oben genannten Änderungen der Düngeverordnung machen die lokale Nutzung des Gärrestes zunehmend schwerer, und Gärreste müssen zu hohen Transportkosten aus der Region gebracht werden. Aufgrund der geringen Trockenrückstände der Gärreste (1,5 – 13,2 Gew.-%) wird bei den Nährstoffexporten im Wesentlichen Wasser transportiert (87,8 – 98,5 %). Dies macht den Export der Nährstoffe in ferne Regionen teuer und reduziert die Wirtschaftlichkeit der Biogasanlage. Ausbringungslimitationen können sowohl in Bezug auf Stickstoff, als auch in Bezug auf Phosphor vorliegen. Die Düngeverordnung beschränkt ebenfalls die P-Düngung mit verschiedenen Grenzwerten je nach Phosphorgehalt im Boden. Bei einer Konzentration von 20 mg Phosphat im Boden (Calcium-Acetat-Lactat-Extraktionsverfahren), dürfen phosphorhaltige Dünger höchstens in Höhe der voraussichtlichen Phosphorabfuhr durch die Anbaufrucht aufgebracht werden (§ 3, Abs. 6, DüV 2017).

Die Überdüngung von landwirtschaftlichen Flächen ist nicht auf die deutsche Landwirtschaft beschränkt. Nährstoffüberschüsse in Bezug auf Phosphor und Stickstoff (verbunden mit Nitratproblemen) sind von vielen Nationen innerhalb und außerhalb der europäischen Union bekannt: Deutschland [2,34], Niederlande [30,35], Italien [19], Frankreich [3], Österreich [36], Schweiz [22] und China [37]. In Deutschland kristallisiert sich eine Konkurrenzsituation zwischen Verbringung von Wirtschaftsdüngern und Gärresten aus Biogasanlagen heraus. Problematisch ist die Ausbringung von Nährstoffen in Regionen mit hoher Veredelungsdichte z. B. in Niedersachsen [2] und Nordrhein-Westfalen [34]. Im Nährstoffbericht Niedersachsen 2015/16 wurden die Anzahl der Nutztiere auf 2,6 Mio. Rinder, 10,6 Mio. Schweine und in Summe 105 Mio. Legehennen und Hühner [2] beziffert. Zudem befinden sich in Niedersachsen 1535 Biogasanlagen, die Nährstoffe in Form von Wirtschaftsdüngern aufnehmen und im Anschluss als Gärrest ausstoßen. Die Biogasanlagenanzahl in Niedersachsen macht einen deutschlandweiten Anteil von etwa 17 % aus. Der Anteil der Viehhaltung Nordrhein-Westfalens ist niedriger als in Niedersachsen, liegt im Bereich der Schweine- und Rinderhaltung aber auf hohem Niveau. Im Jahr 2013/2014 lag die Anzahl der Nutztiere in Nordrhein-Westfalen bei 1,46 Mio. Rindern, 7,38 Mio. Schweinen und in Summe 8,79 Mio. Legehennen und Hühnern

[38]. Die Anzahl der Biogasanlagen in Nordrhein-Westfalen hat sich im Zeitraum von 2011 bis 2015 geringfügig gesteigert von 573 Anlagen auf 623 Anlagen. Dies macht deutschlandweit einen Anteil von etwa 7 % aus (2015). Am Beispiel der beiden genannten Bundesländer wird deutlich, dass der lokale Nährstoffausstoß hoch ist. Durch die Novellierung der Düngeverordnung sind die bilanzierten Stickstoffmengen gestiegen. Auf Basis der alten Düngeverordnung wurde eine durchschnittliche Stickstofffracht von $99 \text{ kg}_N \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ für Niedersachsen ermittelt [39]. Werden Nährstoffe aus Gärresten mit einbezogen (DüV 2017), beträgt der Durchschnittswert auf Landesebene $123 \text{ kg}_N \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ [2]. Dieser Wert liegt im landesweiten Durchschnitt unter der Obergrenze von $170 \text{ kg}_N \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$, fünf Landkreise überschreiten den Grenzwert z. T. deutlich mit $171 - 203 \text{ kg}_N \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ (Grafschaft Bentheim, Vechta, Cloppenburg, Ammerland und Rothenburg). Dazu kommt eine Überfrachtung der Landkreise Vechta und Cloppenburg durch Phosphor mit 26 und $36 \text{ kg}_{P_{2O_5}} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$. In anderen Landkreisen (Raum Hannover, Region Harz und Lüneburger Heide) besteht ein Düngebedarf und Möglichkeiten, Nährstoffe auf Feldern auszubringen. Die Transportdistanzen zur Verteilung der Nährstoffe liegen in Niedersachsen bei 100 – 200 km zwischen den Regionen mit Düngemittelüberschuss und –bedarf. Es liegt somit kein grundsätzliches Problem einer zu hohen Nährstofffracht vor, sondern ein Nährstoffverteilungsproblem zwischen Veredelungs- und Ackerbauregionen. Die Transportkosten sind neben der Distanz und der Transporttechnik von saisonalen Schwankungen abhängig. In der Literatur werden verschiedene, z. T. stark unterschiedliche Kostenintervalle genannt.

- Distanzen von 3 – 20 km: $4,50 - 10,00 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ [40]
- Distanzen von 10 – 20 km: $5,18 - 8,38 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ [41]
- Distanzen von 50 – 200 km: $6,80 - 19,60 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ [42]
- Distanzen von 100 – 200 km: $16,00 - 25,00 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ [43]
- Güllebörse (Kreis Steinfurt): $10,00 - 17,00 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ (Lokale Information, 2017)
- Güllebörse (Niederlande): $7,00 - 20,00 \text{ €} \cdot \text{t}^{-1}$ [30]

Die Kosten für die Verbringung der Gärreste über Distanzen über 20 km liegen zwischen 10 und $25 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$. Durch die geringe Transportwürdigkeit des Gärrestes besteht zunehmend Interesse an einer Aufbereitung der Gärreste vor Ort. Neben einer Reduktion des hohen Wasseranteils werden Nährstoffkonzentrationen (N/P/K) erhöht, was die Transportwürdigkeit steigert. Durch die Aufbereitung ist es weiterhin möglich, eine Fraktionierung der verschiedenen Nährstoffe zu realisieren. Dabei entstehen verschiedene organische und anorganische Düngemittel, die einen hohen Anteil an organischem Stickstoff und Phosphor oder anorganischen Salzen wie Ammoniumstickstoff und Kalium vorweisen [19]. Die Fraktionierung zu organischen N/P-Düngern und anorganischen N/K-Düngern stellt aufgrund der verschiedenen lokalen Nährstoffüberschüsse einen besonderen Mehrwert dar [20].

2.2 Gärrestaufbereitung durch Membranverfahren

Im folgenden Abschnitt werden verschiedene Möglichkeiten zur Voll- und Teilaufbereitung von Gärresten gezeigt. Ein besonderer Fokus liegt auf der Vollaufbereitung durch eine mehrstufige Fest-/Flüssigtrennung, Ultrafiltration und eine mehrstufige Umkehrosiose. Es werden Grundlagen zur

Filtration biologischer Stoffsysteme und Modellierungsansätze zur Beschreibung druckgetriebener Filtrationseinheiten dargestellt.

2.2.1 Einordnung der Aufbereitungstechnik

Bei der Aufbereitung von Gärresten wird zwischen Teil- und Vollaufbereitungen unterschieden (Abbildung 2-3). Während bei einer Vollaufbereitung eine vollständige Fraktionierung und Aufbereitung des Prozesswassers auf Einleiterqualität angestrebt wird, findet bei der Teilaufbereitung nur eine Fest-/Flüssigtrennung und/oder eine Stickstoffentfrachtung der flüssigen Phase statt. Für die Aufbereitungen stehen unterschiedliche Verfahren und Kombinationen aus diesen zur Verfügung.

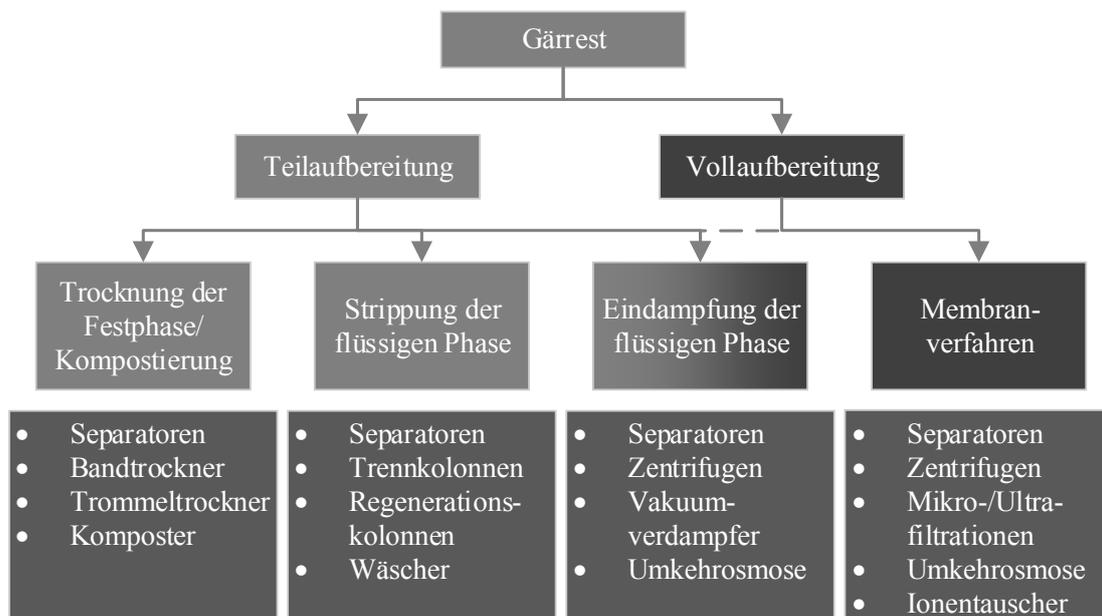


Abbildung 2-3: Übersicht der Teil- und Vollaufbereitungsverfahren von Gärresten

Die Fest-/Flüssigtrennung der Teilaufbereitung wird technisch über Pressschneckenseparatoren mit Maschenweiten von 0,5 – 1,0 mm ausgeführt [1]. Pressschneckenseparatoren sind auf landwirtschaftlichen Betrieben seit langer Zeit zur Gülle- und Gärrestseparation im Einsatz. Die spezifischen Kosten für die Separation liegen je nach Auslastungsgrad bei 0,80 – 2,00 €·m_{Gärrest}⁻³ [1]. Alternativ oder zusätzlich kommen Band- oder Trommeltrockner zum Einsatz, um einen ausreichend trockenen Feststoff zu erzeugen. Bei der Trocknung über Band- oder Trommeltrockner wird der Feststoff des vorseparierten Gärrestes mit warmer Luft durchströmt und in ein stabiles und lagerfähiges Produkt überführt. Die spezifischen Kosten für die Trocknung bei Nutzung der Biogasabwärme (KWK-Bonus) liegen bei etwa 2,00 – 3,00 €·m_{Gärrest}⁻³ [1].

Die Strippung von Gärresten erfolgt nach einer Fest-/Flüssigtrennung durch Separatoren. Die flüssige Phase wird einer Trennkolonne zugeführt und im Gegenstrom zu heißer Luft oder Wasserdampf geleitet [44]. Ziel der Strippung ist das Austreiben des gelösten Ammoniums in die Gasphase als Ammoniak. Große Phasenaustauschflächen werden über regellose Füllkörperschüttungen oder strukturierte Packungen in der Trennkolonne realisiert. Durch die hohe Temperatur in der Trennkolonne

und einen basischen pH-Wert wird das Ammoniak-Ammonium-Gleichgewicht auf die Seite des Ammoniaks verschoben [45]. Ammoniak kann im Abluftstrom aus dem Prozess entfernt werden. Das Ammoniak im Zirkulationsgas wird in einer anschließenden Regenerationskolonne mithilfe von sauren Wäschern desorbiert. Beim Einsatz von Schwefelsäure entstehen als Prozessprodukte eine Ammoniumsulfatlösung (ASL-Dünger) und ein separierter Gärrest mit geringen Konzentrationen an Stickstoff. Dieses Teilaufbereitungsverfahren findet Anwendung bei Biogasanlagen mit Substraten, die einen hohen Stickstoffanteil haben (z. B. Hühnertrockenkot). Um eine Ammoniakhemmung der Biologie und eine damit verbundene verminderte Biogasausbeute zu verhindern, wird ein Teilstrom des Gärrestes zwischenbehandelt. Der nährstoffarme Gärrest wird der Biogasanlage wieder zugeführt. Die Ammoniakstrippgrade liegen dabei nach Herstellerangaben bei etwa 80 – 90 % (Fa. GNS, ANA-Strippverfahren [46]). Alternativ kann die Strippung am Ende der Prozesskette der Biogasanlage eingesetzt werden. Die Kosten für die Strippung variieren stark je nach Hersteller und Literaturstelle: $5,50 \text{ €} \cdot \text{m}_{\text{Gärrest}}^{-3}$ – $10,70 \text{ €} \cdot \text{m}_{\text{Gärrest}}^{-3}$ [15,46]. Erlöse für die Nutzung der Wärme und die Werte der Nährstoffe liegen in Summe bei den oben genannten Fällen bei $3,00$ – $5,26 \text{ €} \cdot \text{m}_{\text{Gärrest}}^{-3}$.

Die Eindampfung der flüssigen Phase erfolgt mit mehrstufigen Verdampfern nach einer Fest-/Flüssigkeitrennung durch Separatoren oder Zentrifugen. Ziel der Vakuumverdampfung ist eine Massenreduktion des Gärrestes und eine Aufkonzentration der Nährstoffe. Der Verdampfer wird im leichten Vakuum betrieben, sodass die zur Verfügung stehende BHKW-Wärme mit einem Temperaturniveau von 80 – 90 °C genutzt werden kann. Energetisch wird das Verfahren durch eine mehrstufige Verdampfung optimiert. Dabei wird je nach Herstellerangaben bei einer mehrstufigen Verdampfung eine Wärmemenge von 286 – $350 \text{ kWh}_{\text{th}} \cdot \text{m}_{\text{Gärrest}}^{-3}$ benötigt (Fa. MKR und [47]). Zusätzlich beträgt der elektrische Energiebedarf 5 – $8 \text{ kWh}_{\text{el}} \cdot \text{m}_{\text{Gärrest}}^{-3}$ [47]. Aufgrund des oben beschriebenen Ammoniak-Ammonium-Gleichgewichtes ist es nötig, den Gärrest zuvor mit Schwefelsäure anzusäuern. Je nach Gärrest werden dabei 6 – $8 \text{ L} \cdot \text{m}_{\text{Gärrest}}^{-3}$ konzentrierte Schwefelsäure benötigt [47]. Der Brüden des Prozesses ist weitestgehend frei von Nährstoffen und kann je nach Ausführung auf Einleitfähigkeit gereinigt werden. Um eine ausreichend hohe Sicherheit für eine direkte Einleitfähigkeit zu erreichen, wird dem Verfahren z. T. eine Umkehrosmosemembran nachgeschaltet (Biogasanlage Penkun, Deutschland). Die Nettokosten inklusive der Erlöse für Nährstoffe und Wärmeenergie liegen zwischen $4,11$ und $5,45 \text{ €} \cdot \text{m}_{\text{Gärrest}}^{-3}$ [15,48].

Bei Vollaufbereitungsverfahren ist das Ziel ein einleitfähiges Prozesswasser. Das Einleiten von kommunalem Abwasser in einen Vorfluter ist über die Abwasserverordnung (AbwV) geregelt [49]. Für Prozesswässer aus Gärrestaufbereitungsanlagen gibt es derzeit keine einheitlichen Bewertungskriterien und es werden Fallentscheidungen je nach Vorfluter und Gewässerqualität vorgenommen. Zur Orientierung dient die Mindestabwasserqualität für kommunales Abwasser nach der Abwasserverordnung. Je nach Größe der Biogasanlage liegt die Fracht an biologischem Sauerstoffbedarf (BSB₅) in der Größenklasse 3 – 5. Die Grenzwerte der Größenklasse 5 werden nur durch eine Vollaufbereitung erreicht. Je nach Auslegung der Anlagen sind für die Vollaufbereitung die Vakuumverdampfung und Membranverfahren geeignet. Die Aufbereitung durch Membranverfahren wird im folgenden Abschnitt genauer betrachtet. Sie stellt die zentrale Aufbereitungstechnik dieser Arbeit dar.

Tabelle 2.3: Mindestabwasserqualitäten nach Abwasserverordnung (AbwV) für kommunale Klärwerke

Größenklasse der Abwasserbehandlungsanlage	CSB in mg·L ⁻¹	BSB ₅ in mg·L ⁻¹	NH ₄ -N in mg·L ⁻¹	N _{ges} in mg·L ⁻¹	P _{ges} in mg·L ⁻¹
Klasse 3 300 – 600 kg·d ⁻¹ (BSB ₅ , roh)	90	20	10	---	---
Klasse 4 600 – 6000 kg·d ⁻¹ (BSB ₅ , roh)	90	20	10	18	2
Klasse 5 > 6000 kg·d ⁻¹ (BSB ₅ , roh)	75	15	10	13	1

2.2.2 Vollaufbereitung durch Membrantechnik-Stand der Technik

Die Anwendung von Membranverfahren in der Gärrestaufbereitung resultiert aus langjährigen Erfahrungswerten aus der Wasser- und Gülleaufbereitung. Bei der Aufbereitung von Gärresten auf Basis von Membrantechnik werden die oben beschriebenen Fest-/Flüssigtrennungen und Membranverfahren miteinander verschaltet, um eine vollständige Aufbereitung bis zur Einleitfähigkeit zu erreichen (Abbildung 2-4). Die Fest-/Flüssigtrennung erfolgt durch Presseseparatoren und Dekanterzentrifugen. Die Feststoffe des Separators und der Dekanterzentrifuge stellen einen organischen N/P-Dünger dar. Bei der Fest-/Flüssigtrennung werden Flockungsmittel eingesetzt, die eine effektive Abscheidung der Organik und Nährstoffe ermöglichen. Dies ist eine notwendige Bedingung, um einen stabilen Membranbetrieb zu erreichen. Die Abscheidung der Partikel erfolgt über Mikro- oder Ultrafiltrationsmembranen. Das Retentat der Filtration wird, je nach Verfahrensweise, vor die Fest-/Flüssigtrennung rezirkuliert oder als Düngeprodukt verwendet.

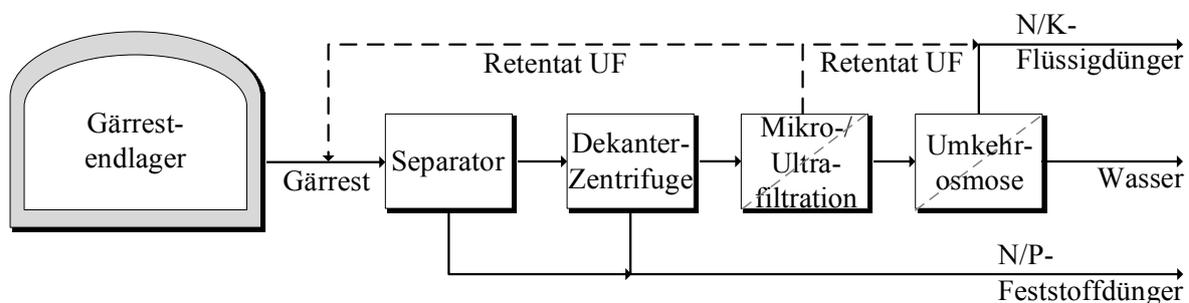


Abbildung 2-4: Prozessschema der Vollgärrestaufbereitung durch Membranverfahren

Die Erzeugung von einleitfähigem Wasser erfolgt im Wesentlichen durch mehrstufige Umkehrosmosemembranen und ggf. Ionentauscher. Das Konzentrat der Umkehrosmoseeinheit ist ein anorganischer N/K-Flüssigdünger.

Die Fest-/Flüssigtrennung durch Separatoren und Dekanterzentrifugen zeigt hohe Trenngrade in Bezug auf den Trockensubstanzgehalt, Stickstoff und Phosphor (Tabelle 2.4) [50,51]. Im Allgemeinen liegen die erreichbaren Separationseffizienzen des Presse-separators unter der Effizienz einer Dekanterzentrifuge für die genannten Parameter. Die Trenneffizienz des Dekanters wird durch den Einsatz von polymerem Flockungsmittel gesteigert. Die Trenneffizienz bei einer Dekanterzentrifuge mit polymerem Flockungsmittel beträgt bei der Trockensubstanz ca. 70 % und bei Stickstoff ca. 40 %. Phosphor wird mit Separationseffizienzen von 82 – 93 % abgetrennt. Der Überstand der Separation (Zulauf Filtration) enthält wenig Phosphor.

Tabelle 2.4: Massenbasierte Separationseffizienz der Fest-/Flüssigtrennungen, zusammengefasst und gerundet nach [50,51]

Trenneinheit	Separationseffizienz in %		
	Trockensubstanz	Stickstoff	Phosphor
Pressseparator [50]	20 – 65	5 – 28	7 – 33
Pressseparator: Schweine/Rindergülle [51]	7 – 78	1 – 37	11 – 74
Dekanter [50]	54 – 68	20 – 40	52 – 78
Dekanter mit Flockungsmittel: Schweine/Rindergülle [50]	65 – 71	34 – 41	82 – 93

In einer niederländischen Studie wurden ebenfalls Phosphorseparationseffizienzen von 83 % nach einer Dekanterzentrifuge bestimmt [30]. Die Vollaufbereitung mit einer Dekanterzentrifuge, keramischen Ultrafiltrationsmembranen und mehrstufiger Umkehrosmose erzeugte weiterhin ein Nährstoffkonzentrat (Flüssigdünger Umkehrosmose) mit hohen Nährstoffkonzentrationen. Die Konzentration an Ammoniumstickstoff wurde um + 175 % im Vergleich zur Eingangskonzentration der Anlage gesteigert. Für Kalium wurde eine Aufkonzentration von fast + 200 % bestimmt. Die Konzentration an Phosphor wurde auf < 25 % im Konzentrat vermindert, da bereits 83 % des Phosphormassenstroms nach der Fest-/Flüssigtrennung in die feste Phase überführt wurden.

Die Konzentrationen der Düngeprodukte sind abhängig von der Eingangskonzentration im Gärrest. Eine Übersicht der Trockenrückstände und Nährstoffkonzentrationen von Gärrest und den jeweiligen Düngeprodukten und Prozesswasser ist in *Tabelle 2.5* ausgewertet [19,52,53]. Die Feststoffe des Separators und der Dekanterzentrifuge sind stichfest (TR = 15,9 – 22,7 %) und hoch angereichert an Gesamtstickstoff und Phosphor. Insbesondere die Nährstoffkonzentrationen des Dekanters liegen mit 7,3 – 10,8 kg·t⁻¹ (N_{ges}) und 2,4 – 7,4 kg·t⁻¹ (Phosphor) auf hohem Niveau. Das Konzentrat der Umkehrosmose (UO) stellt einen anorganischen N/K-Dünger dar. Stickstoff liegt zu hohen Anteilen als Ammonium vor und ist im Vergleich zum Gärrest um den Faktor 3,4 angereichert. Die Konzentration an Phosphor ist sowohl im Konzentrat der Umkehrosmose als auch im Prozesswasser gering (≤ 0,1 kg·t⁻¹). Die Prozesswasserqualität zeigt bei den Literaturstellen große Schwankungen. Die unteren Werte der Nährstoffkonzentrationen liegen im Bereich der direkten Einleiterqualität (vgl. *Tabelle 2.3*). Der obere Intervallbereich erfordert eine indirekte Einleitung über ein kommunales Klärwerk.

Tabelle 2.5: Trockenrückstände (TR) und Nährstoffkonzentrationen von Gärrestvollaufbereitungen mit Membranen, zusammengefasst aus [19,52,53]

Parameter		Gärrest	Feststoff	Feststoff	Konzentrat	Prozesswasser
		Feed	Separator	Dekanter	UO	UO
TR	%	7,0 – 7,9	19,8 – 22,7	15,9 – 20,1	2,8 – 3,6	≤ 0,13
N _{ges}	kg·t ⁻¹	3,4 – 5,0	3,3 – 6,7	7,3 – 10,8	4,8 – 6,9	0,008 – 0,085
NH ₄ -N	kg·t ⁻¹	1,7 – 2,3	1,3 – 1,8	1,3 – 2,2	4,8 – 5,7	0,007 – 0,025
Phosphor	kg·t ⁻¹	0,8 – 2,2	0,8 – 5,2	2,4 – 7,4	0,03 – 0,10	≤ 0,01
Kalium	kg·t ⁻¹	2,9 – 5,4	2,5 – 5,2	2,8 – 4,7	9,9 – 10,0	0,018 – 0,050

Auf dem Markt existieren einige Anbieter, die nach dem oben gezeigten Prozessschema Aufbereitungsanlagen für Gärreste anbieten. Eine Übersicht der verfügbaren Prozesslösungen ist in *Tabelle 2.6* dargestellt. Die Tabelle beinhaltet nur Anlagenbauer und Betreiber, die auf Anfrage oder Recherche eine ausreichende Dokumentation des Prozesses vorweisen konnten und mindestens eine Referenzanlage besitzen. Die gezeigten Anlagen unterscheiden sich in Details in der verwendeten Separationstechnik. Alle Anlagenbauer/Firmen geben an, durch die verwendete Separationstechnik einleitfähiges Wasser erzeugen zu können. Dies hängt, wie oben dargestellt, von der Gewässergüte des Vorfluters ab und kann nicht pauschal bewertet werden. Bei besonders hohen Anforderungen an die Permeatqualität werden optional Ionentauscher nachgeschaltet. Die Fest-/Flüssigtrennung erfolgt durch Presse-separatoren und/oder Dekanter. Die Porenfiltration erfolgt meist über Mikro-/Ultrafiltrationen. Die Firmen Big Dutchman und Doehler Agrar setzen für die Umkehrosmostufe eine vibrierende Membran ein, z. T. ohne eine vorgeschaltete Ultrafiltration.

Die verwendete Technik basiert auf polymeren Membranen, die durch einen Unwuchtantrieb in Vibration versetzt werden. Dieses Verfahren ist im Vergleich zu etablierter Technik auf Basis von keramischen Membranen (Fa. A3 Water Solutions) neu. Ziel der vibrierenden Membranen (VSEP) ist die bessere Kontrolle von Membranfouling und Scaling beim Umkehrosmostrieb.

Tabelle 2.6: Marktübersicht der Vollaufbereitungsverfahren mit Membrantechnik: MF = Mikrofiltration, UF = Ultrafiltration, UO = Umkehrosmostechnik

Hersteller	Separationstechnik	Wasserqualität	Permeatausbeute	Referenzanlagen	Betriebszeit
A3 Water Solutions	Separator + Dekanter + UF + UO	einleitfähig	50 %	3	7 – 10 Jahre
Big Dutchman	Separator + UF + Vibrations-UO	einleitfähig	50 %	1	5 Jahre
Doehler Agrar	Separator + Vibrationssieb + Vibrations-UO	einleitfähig	59 %	1	0,5 Jahre
Vapora (NL)	Separator + Vorfiltration + MF + UO + Ionentauscher	einleitfähig	51 %	1	5 – 6 Jahre

Shi und Benjamin (2009) [54] konnten eine reduzierte Foulingrate und einen höheren Rückhalt von Ionen mit vibrierenden VSEP-Umkehrosmostemembranen nachweisen. Weitere Unterschiede der verwendeten Systeme können in Bezug auf die Standzeiten der Membranen entstehen. Für keramische Membranen beträgt die Standzeit nach Betreiberangaben zwischen 7 und 10 Jahren (Ultrafiltration, Fa. A3 Water Solutions). Polymere Membranen für den Umkehrosmostrieb werden je Verfahrensstufe mit einer Standzeit von 0,75 Jahren (Konzentratstufe Umkehrosmostechnik) bis hin zu 2 Jahren (Umkehrosmostechnik I-III) angegeben (Fa. A3 Water Solutions). Für die VSEP-Membranen ist die Standzeit der Membran bisher unbekannt. Es ist mindestens von einer mechanischen Herstellergarantie von einem Jahr auszugehen. Erwartungsgemäß liegen die Standzeiten deutlich unter denen von keramischen Modulen und unter denen von gewöhnlichen Wickelmodulen im Umkehrosmostrieb. Dafür werden aufgrund der fehlenden Ultrafiltrationsstufe wesentliche Investitions- und Betriebskosten eingespart. In einer wirtschaftlichen Abschätzung muss an dieser Stelle das Optimum zwischen Investitions-, fixen und variablen Betriebskosten gefunden werden.

Der MemFis-Filtrationsprozess der Fa. Big Dutchman wird in der oben dargestellten Separationstechnik mit einer Vollkostenbilanz von $8 - 9 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ benannt [4]. Eine genaue Auflistung der Kosten ist nicht bekannt. Es handelt sich um Containerlösungen mit integrierter Separationstechnik. Gleiche Kosten werden von der Firma A3 Water Solutions beziffert. Die Vollaufbereitung von Gärresten durch Separator, Dekanterzentrifuge, Ultrafiltration und dreistufiger Umkehrosiose mit Konzentratstufe betragen $8 - 9 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ inklusive Abschreibung der Anlage (Investitionskosten), fixen und variablen Betriebskosten und Membranrückstellung [3].

Die Firma Wehrle Umwelt (oben nicht dargestellt) kalkuliert die Kosten für die Betriebsmittel und Energiekosten zu $4,74 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ ohne Abschreibung der Anlage [55]. Inklusive Investitionskosten und Membranrückstellung werden die Vollkosten auf einen vergleichbaren Bereich von etwa $7 - 9 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ abgeschätzt. Die Firma Wehrle Umwelt konnte keine Referenzanlage vorweisen. Eine Studie des KTBL „Verfahren zur Aufbereitung von Gärprodukten“ berechnet die Kosten für das Membranverfahren ebenfalls mit Vollkosten von ca. $8 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ [56].

Der Grund für die hohen Vollkosten für das Aufbereitungsverfahren mit Membrantechnik ist der Energieverbrauch des Prozesses, der im Vergleich zu anderen thermischen Verfahren nur elektrisch basiert ist. In einer schweizer Studie [57] wurde eine Vollaufbereitungsanlage in der Nähe von Zürich mit Fest-/Flüssigtrennung, Ultrafiltration und dreistufiger Umkehrosiose mit Konzentratstufe für einen Zeitraum von 15 Monaten energetisch bilanziert. Im Zeitraum von Februar 2012 bis April 2013 wurde ein mittlerer spezifischer Energieverbrauch pro Kubikmeter Gärrest von $22,5 \text{ kWh}_{\text{el}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ ermittelt.

Die Arbeitsgruppe Chiumenti et al. (2013) [19] ermittelte an einem norddeutschen Standort mit ähnlicher Technik, basierend auf einem Separator, Dekanter, Ultrafiltration und mehrstufiger Umkehrosiose, einen spezifischen Energieverbrauch pro Kubikmeter Gärrest von $20 - 25 \text{ kWh}_{\text{el}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$. Die relativen Energieanteile nach Trenneinheit sind in *Abbildung 2-5* ausgewertet [57]. Die Fest-/Flüssigtrennung durch den Separator besitzt einen geringen Energieanteil von 2 % des Gesamtverfahrens. Der Hauptanteil der Energie wird durch die elektrischen Antriebe der Ultrafiltrationsstufe verbraucht (69 %). In Summe werden 29 % der Energie durch die vier Umkehrosiosestufen verbraucht, wobei die Umkehrosiosestufe I (UO I) mit 16 % den größten Anteil hat.

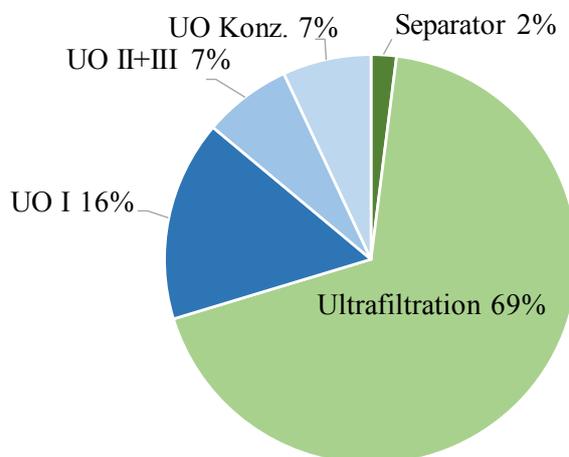


Abbildung 2-5: Relativer Energieanteil nach Trenneinheiten bei der Vollaufbereitung, modifiziert nach [57]

Die Ultrafiltration wird auch in anderen Literaturstellen als Trenneinheit mit dem größten prozentualen Energiebedarf des Gesamtprozesses dargestellt [15,19]. Grund für den hohen relativen Energiebedarf ist die hohe Strömungsgeschwindigkeit, die bei der Ultrafiltration im Querstrombetrieb für die Kontrolle des Membranfoulings notwendig ist. Waeger et al. (2010) [58] zeigten in einer Studie den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit in der Ultrafiltration von Gärresten auf den spezifischen Energiebedarf. Bei einer Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit von $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ auf $4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ stieg der spezifische Energiebedarf von ca. $6 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{Filtrat}}$ auf $10 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{Filtrat}}$, der absolute Energiebedarf erhöhte sich von 4 auf 14 W um den Faktor 3,5. Die transmembrane Druckdifferenz zeigte in den Untersuchungen einen geringen Einfluss auf den Energiebedarf [58]. Die in der Studie genannten Energien beziehen sich auf eine Parametersensitivität bei einer Ausbeute von 0 % mit vollständiger Filtratrückführung. Im technischen Betrieb werden Ausbeuten zwischen 60 und 85 % realisiert [3,19], was zu einer deutlichen Erhöhung der partikulären Konzentration und Reduktion der Flussleistung führt. Die reduzierten Flüsse korrelieren reziprok mit dem spezifischen Energiebedarf. Meixner et al. (2015) [23] zeigten den Einfluss der Aufkonzentration auf die Flussleistung bei der Ultrafiltration von separierten Gärresten nach Zentrifugation mit 6573 g. Die Ultrafiltration erfolgte bei einer Überströmungsgeschwindigkeit von $6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, einer transmembranen Druckdifferenz von 0,8 bar und einem partikulären Trockensubstanzgehalt von 0,47 %. Bei einer Ausbeute von 0 % mit vollständiger Filtratrückführung wurde auf der keramischen Ultrafiltrationsmembran eine Flussleistung von $40 - 50 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ gemessen. Mit steigender Ausbeute wurde eine Abnahme der Flussleistung auf $10 - 15 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ bei Ausbeuten von 70 – 80 % bestimmt. Durch die Aufkonzentration in der Ultrafiltration betrug der partikuläre Trockensubstanzgehalt bei den genannten Ausbeuten etwa 1,65 % – 2,60 %. Der partikuläre Trockensubstanzgehalt zeigte einen signifikanten Einfluss auf die Flussleistung und damit auf die Energie des Verfahrens. Durch eine modifizierte Vorseparation mit Flockungsmitteln wurde der partikuläre Trockensubstanzgehalt auf 0,22 % gesenkt, was zu einer Steigerung der Flussleistung um etwa Faktor 2 führte [23].

2.2.3 Ultrafiltration biologischer Stoffsysteme

Einer Studie des BCC Research zufolge liegt der globale Markt für Abwasser-Recycling und Aufbereitungstechniken im Jahr 2017 zwischen 20 und 25 Milliarden Euro [59]. Das Marktvolumen für Membrantechnik wird mit ca. 3,3 Milliarden Euro für das Jahr 2020 abgeschätzt [60]. In der Abwasserbehandlung findet Membrantechnik vorwiegend Anwendung bei Membranbioreaktoren (MBR). Das Marktvolumen für MBR-Anwendungen betrug 2013 ca. 0,5 Milliarden Euro und wurde für 2015 auf 1,3 Milliarden Euro geschätzt [61]. Anders als im mittlerweile etablierten Markt für Abwasseraufbereitung durch Membranen ist der Markt für die Aufbereitung von Gärresten durch Membrantechnik wesentlich jünger. Dies liegt zum einen in der zeitlichen Notwendigkeit der Aufbereitung selbst begründet. Der Nährstoffausstoß durch Wirtschaftsdünger und Biogasanlagen ist in der letzten Dekade signifikant angestiegen und stellt sich in Regionen hoher Veredelungsdichte als kritisch heraus. Membranverfahren werden anhand ihrer Betriebsweisen charakterisiert.

Es wird zwischen kontinuierlichen Querstromfiltrationen und diskontinuierlichen oder quasi-kontinuierlichen *dead-end* Filtrationen unterschieden. Bei der Querstromfiltration wird eine Membran an

der aktiven Trennschicht quer überströmt, womit ein kontinuierlicher Abtransport der Deckschicht ermöglicht wird. Im stationären Fall liegen Aufbau der Deckschicht und Abtransport durch den Querstrom im Gleichgewicht. Bei der *dead-end* Filtration wird mit fortlaufender Filtration ein stetig wachsender Filterkuchen (Deckschicht) aufgebaut. Die Filtrationswiderstände steigen mit zunehmender Deckschicht bis zum maximalen Prozessdruck des Verfahrens an. Der Filterkuchen wird zyklisch abgetragen und somit die Filtration regeneriert. Weiterhin werden Membrantrennverfahren nach der abtrennbaren Molekül- und Partikelgröße und dem zugehörigen Betriebsdruckfenster unterteilt (Abbildung 2-6) [62]. Die Mikrofiltration arbeitet bei Betriebsdrücken von 0,5 – 4 bar und hält aufgrund ihrer Trenngrenze Bakterien und organische Partikel im Mikrometerbereich zurück. Mikrofiltrationen werden häufig zur Konzentrierung von organischen Suspensionen verwendet [62].

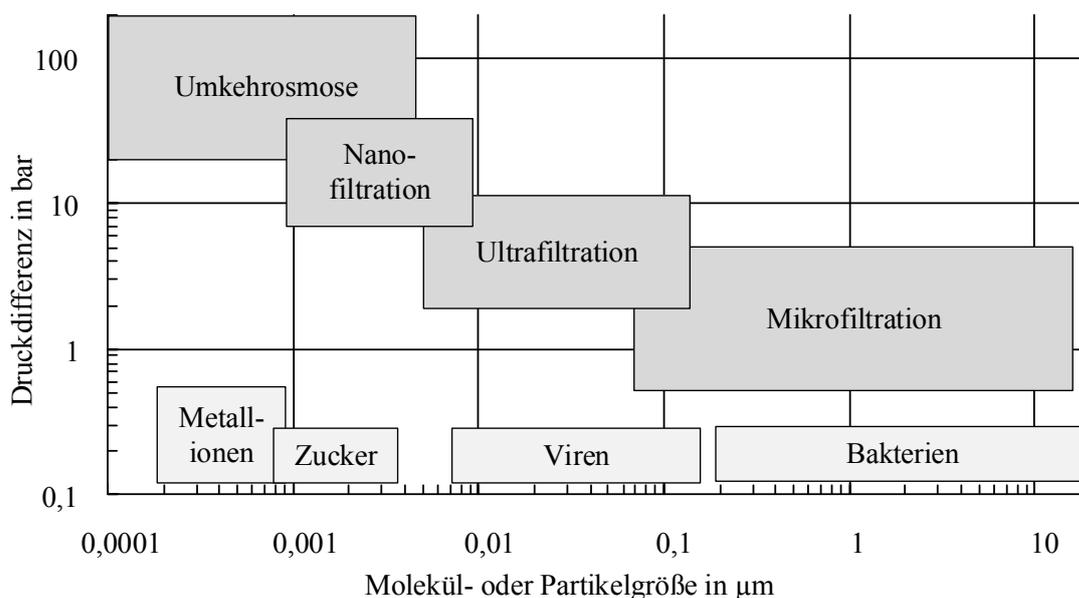


Abbildung 2-6: Druckbereiche und Trenngrenzen von Membranverfahren, modifiziert nach [62]

Die Ultrafiltration zeigt Überschneidungsbereiche mit der Mikrofiltration und arbeitet bei Betriebsdrücken von etwa 2 bis über 10 bar. Durch den deutlich kleineren Porendurchmesser der Ultrafiltrationsmembran werden neben Bakterien auch Viren zurückgehalten. Ein Rückhalt von gelösten Salzen, Zuckern und Proteinen wird mit einer Nanofiltration oder Umkehrosmose erreicht. Anders als bei der Mikro- und Ultrafiltration handelt es sich bei der Nanofiltration und Umkehrosmose nicht um eine Porenmembran, sondern um eine Lösungs-Diffusions-Membran. Typische Trenngrenzen der Nanofiltration liegen bei etwa 200 Dalton (entspricht etwa einem Nanometer), während die Umkehrosmose einen signifikanten Rückhalt für gelöste Salze oder Moleküle < 150 Da erreicht [62,63]. Der Druckbereich der Nanofiltration und Umkehrosmose liegt zwischen etwa 5 und 200 bar. Sehr hohe Membrandrücke werden bei der Umkehrosmose im Bereich der Meerwasserentsalzung und Aufbereitung von Deponiesickerwasser benötigt, da aufgrund der hohen Salzkonzentration ein hoher zu überwindender osmotischer Druck vorliegt [63].

Die Ultrafiltration biologischer Stoffsysteme findet Anwendung in einer Vielzahl von Themenfeldern. Dazu gehört die Wasseraufbereitung durch Membranbioreaktoren [64,65], Stofftrennung von

Wasser-Öl-Emulsionen [66], Algenaufbereitung [67], Lebensmitteltechnik [68] und die Nährstoffaufbereitung von Wirtschaftsdüngern [52] und Gärresten [19,58,69]. Im technischen Betrieb werden Ultrafiltrationen als Querstromfiltrationen ausgeführt, um eine konstante Deckschichtkontrolle zu erreichen. Ein allgemeines Verfahrensschema einer kontinuierlichen Ultrafiltrationsstufe ist in *Abbildung 2-7* dargestellt. Die Filtrationseinheit wird über eine Vordruckpumpe und eine Zirkulationspumpe betrieben. Dies ermöglicht mit Einschränkungen die variable Einstellung von Druck und Überströmungsgeschwindigkeit der Kreiselpumpen.

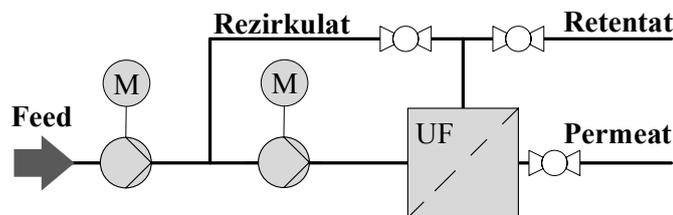


Abbildung 2-7: Verfahrensschema einer Ultrafiltrationsstufe

Über Ventile wird der Volumenstrom vom Rezirkulat und Retentat eingestellt. Das Permeat verlässt den Prozess meist drucklos. Die Modulverschaltung kann parallel und in Reihe erfolgen, je nach Durchsatz und Aufkonzentration in der Anlage. Bei der Membran wird zwischen den Werkstoffklassen Polymermembranen und keramische Membranen unterschieden. Als Polymerwerkstoffe kommen Polysulfon (PSU) [70], Polyethersulfon (PES) [71], Polyvinylidenfluorid (PVDF) [72], Polyacrylnitril (PAN) [52], Polyethylen (PE) [61] und weitere Polymere zum Einsatz. Die polymeren Membranen werden als Rohrmodul, Plattenmodul oder Wickelmodul mit den jeweiligen spezifischen Oberflächen von $< 80 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, $< 400 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ und $< 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ verbaut. Polymere Membranen zeigen z. T. geringe Beständigkeiten gegenüber Reinigungsmitteln (z. B. oxidative Reinigungsmittel) und hohen mechanischen/thermischen Belastungen.

Bei keramischen Membranen wird als Werkstoff Zirkonoxid (ZrO_2), Aluminiumdioxid (Al_2O_3) oder Titanoxid (TiO_2) verwendet [58,66,67]. Die Membranen werden als asymmetrische Membranen in einem mehrstufigen Sinterungsverfahren hergestellt. Der prinzipielle Aufbau und eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer keramischen Ultrafiltrationsmembran ist in *Abbildung 2-8* dargestellt. Die aktive Trennschicht (Membranoberfläche) der gezeigten Membran hat einen nominalen Porendurchmesser von ca. 50 nm. Die Trennschicht ist nur wenige Mikrometer groß und wird in einem Versinterungsprozess auf den keramischen Grundkörper aufgebracht. Der Grundkörper ist die Stützschiicht der Membran und hat mechanische Funktionen. Die Stützschiicht ist aus größerem Material gefertigt, um bei der Durchströmung mit Permeat einen kleinen Druckverlust zu erzeugen. Durch den asymmetrischen Aufbau mit einer dünnen aktiven Trenn- und groben Stützschiicht werden geringe intrinsische Membranwiderstände realisiert. Keramische Membranen können aufgrund des unflexiblen Materials nur als Rohr- oder Plattenmodul gefertigt werden. Im Vergleich haben keramische Membranen eine geringere spezifische Oberfläche und höhere Herstellungskosten. Keramische Membranen haben wesentlich höhere mechanische und thermische Beständigkeiten und werden nicht negativ von sauren, basischen oder oxidativen Reinigungsmitteln beeinflusst. Dies ermöglicht intensive Reinigungszyklen, die bei der Filtration biologischer Stoffsysteme häufig notwendig sind.

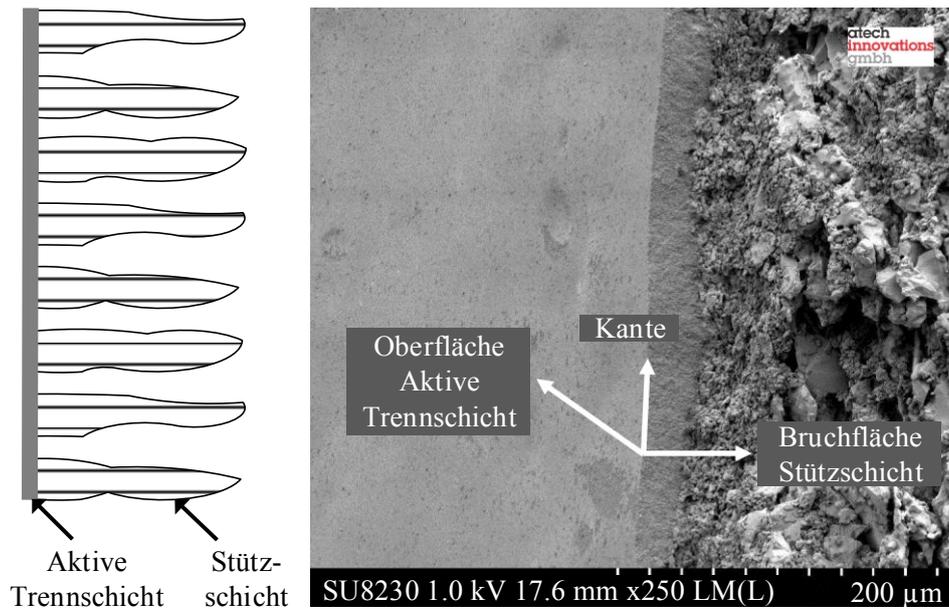


Abbildung 2-8: Aufbau einer asymmetrischen, keramischen Ultrafiltrationsmembran (links: Membranschema, rechts: Rasterelektronenmikroskopaufnahme), Foto: Fa. Atech innovations GmbH/Fa. A3 Water Solutions GmbH

Die Dauer und Häufigkeit der Reinigungszyklen beeinflusst die Ökonomie einer Filtrationsanlage und wird wesentlich durch den Effekt des Membranfoulings bestimmt. Fouling beschreibt die zeitliche Abnahme der Filtrationsleistung bei konstanten Prozessparametern aufgrund folgender Einzel-faktoren [70].

- Membranverblockung
- Adsorption von Makromolekülen und kolloidalen Teilchen
- Wachstum von Mikroorganismen auf und in den Filtrationskanälen (Bio-Fouling)
- Salzablagerungen durch Überschreitung des Löslichkeitsproduktes (Scaling)
- Membranalterung

Einige der oben genannten Effekte können durch eine Membranreinigung mit verschiedenen Reinigungsmitteln behoben werden (reversibel). Die Membranalterung hingegen ist ein irreversibler Effekt. Ein schematischer Verlauf einer Filtrationsanwendung ist in *Abbildung 2-9* über der Zeit dargestellt. Ohne Membranfouling würde sich die Filtrationsleistung über der Zeit nach einer Einlaufphase nicht mehr ändern (theoretischer Verlauf).

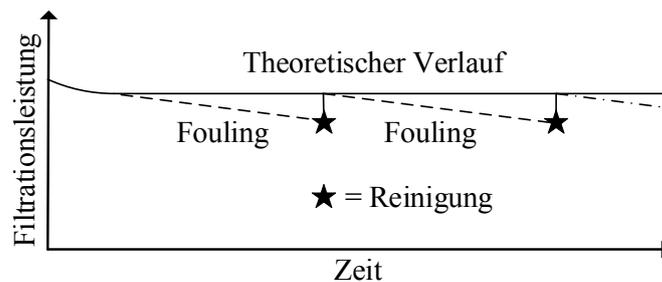


Abbildung 2-9: Schematischer Verlauf der Filtrationsleistung über der Zeit

Beim realen Betrieb wird eine stetige Abnahme der Filtrationsleistung vermessen. Je nach Dauer der chemischen Reinigungsprozedur wird eine Reinigung zu verschiedenen Betriebszeitpunkten durchgeführt. Als Orientierungswert wird die Reinigung bei einer Reduktion von 30 % der ursprünglichen Filtrationsleistung im untersuchten Verfahrensprozess durchgeführt [3]. Die Betriebszeit bis zu diesem Reinigungskriterium kann je nach Anwendung zwischen Stunden bis Wochen liegen.

Deckschichtmodell

Die mathematische Modellierung von druckgetriebenen Mikro- und Ultrafiltrationsverfahren erfolgt häufig über das Deckschichtmodell (*resistance in series model*) [58]. Die Form der Gleichung geht auf das Gesetz von Darcy zurück (*Darcy's law*). In Gleichung 2.2 ist J_p der flächenspezifische Membranfluss, Δp die transmembrane Druckdifferenz, η_{Filtrat} die Filtratviskosität, R_m der intrinsische Membranwiderstand, R_D der Deckschichtwiderstand und R_i der innere Membranwiderstand durch Porenverblockung.

$$J_p = \frac{\Delta V}{\Delta t \cdot A} = \frac{\Delta p}{\eta_{\text{Filtrat}} \cdot (R_m + R_D + R_i)} \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Die Annahmen des Deckschichtmodells sind eine laminare Strömung (Hagen-Poiseuille) durch die Filtrationsmembran. Weiterhin wird die Druckdifferenz als lineare Triebkraft für den Membranfluss angenommen. Der intrinsische Membranwiderstand R_m wird mit einer sauberen Membran mit Wasser ermittelt (Wasserwert). Der Deckschichtwiderstand R_D und der innere Membranwiderstand durch Porenverblockung R_i werden über verschiedene Rückspül- und Reinigungsvorgänge bestimmt. Das *resistance in series model* ist in der Literatur in verschiedenen Komplexitäten zu finden. In vielen Fällen wird der Widerstand durch die Filtration nur durch den intrinsischen Membranwiderstand und den Deckschichtwiderstand beschrieben. Bei der Ultrafiltration von biologischen Stoffsystemen dominiert der Filtrationswiderstand, hervorgerufen durch Deckschichtbildung oder Verblockung [61] und liegt, je nach Stoffsystem, eine Größenordnung über dem Membranwiderstand [58]. Der Anteil des Deckschichtwiderstandes am Gesamtwiderstand zeigt einen Zusammenhang mit der Stoffkonzentration. In einer Studie von Chang und Kim (2005) [73] stieg der Anteil des Deckschichtwiderstandes von 57,7 % (Schlammkonzentration 90 mg·L⁻¹) auf 82,3 % an (Schlammkonzentration 3700 mg·L⁻¹). Filtriert wurde ein synthetisches Abwasser mit einer Ultrafiltrationsmembran (Trenngrenze 30 kDa) im Batchversuch.

Der Deckschichtwiderstand ist abhängig von einer Vielzahl an Parametern wie Stoffkonzentration, Wandschubspannung, Stoffdichte und Druck. Da die Deckschicht durch hohe Drücke komprimiert wird, erhöht sich die Dichte des Filterkuchens und somit der Strömungswiderstand [62]. Durch diese Druckabhängigkeit der Deckschicht ist das Deckschichtmodell nur bei einer linearen Abhängigkeit zwischen Filtratfluss und transmembraner Druckdifferenz anwendbar. Durch den signifikanten Einfluss des Deckschichtwiderstandes wird die Ultrafiltrationsleistung von anaeroben Schlämmen und separierten Gärresten durch die Prozessparameter transmembrane Druckdifferenz, Überströmungsgeschwindigkeit und Temperatur maßgeblich gesteuert (*Abbildung 2-10*). Die Filtrationsleistung steigt mit steigender transmembraner Druckdifferenz bis zu einem Plateau-Wert an. Eine weitere Steigerung des transmembranen Druckes führt zu keiner höheren Flussleistung, da die Deckschicht

komprimiert wird. Die Effekte der steigenden Triebkraft und des steigenden Filtrationswiderstandes kompensieren sich gegenseitig.

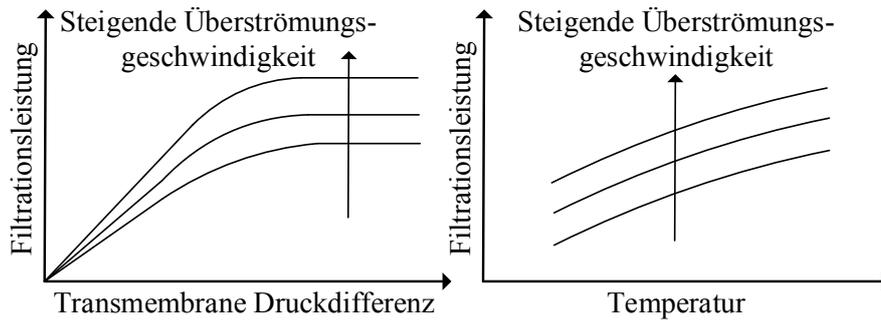


Abbildung 2-10: Einfluss der Prozessparameter auf die Ultrafiltrationsleistung

Die Überströmungsgeschwindigkeit hat dabei einen positiven Einfluss auf die Filtrationsleistung und führt zu einer Verschiebung des Kurvenverlaufes zu höheren Werten. Neben der Verschiebung der Flussleistung zu höheren Werten wurde eine Verlängerung der Linearität bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten festgestellt [66]. Grund dafür ist die verbesserte Kontrolle der Deckschicht bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten und Scherungen.

Die Temperatur hat einen ausgeprägten Einfluss auf die Filtration, da Stoffparameter wie die Viskosität des Fluides von der Temperatur abhängen. Das Filtrat der Ultrafiltration ist partikelfrei und verhält sich rheologisch wie Wasser. Die Viskosität von Wasser fällt mit steigender Temperatur von ca. 1 mPa·s ($\vartheta = 20\text{ °C}$, $p = 1,01325\text{ bar}$) auf ca. 0,5 mPa·s ($\vartheta = 55\text{ °C}$, $p = 1,01325\text{ bar}$) ab [74]. Anhand des Deckschichtmodells (Gleichung 2.2) ist ersichtlich, dass durch eine Halbierung der Permeatviskosität die Flussleistung laut Modell um den Faktor zwei bei sonst konstanten Prozessparametern ansteigt. Die einheitliche Bewertung von Flussleistungen bei verschiedenen Temperaturen kann über die Änderung der Viskosität mit steigender Temperatur nach Gleichung 2.3 vorgenommen werden [61]. Dabei ist $J_p(\vartheta)$ die Flussleistung bei einer Temperatur ϑ in der Einheit $^{\circ}\text{C}$.

$$J_p(\vartheta) = J_p(20\text{ °C}) \cdot 1,025^{20\text{ °C} - \vartheta} \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Es muss an dieser Stelle darauf verwiesen werden, dass durch die Temperaturkorrektur nach Gleichung 2.3 lediglich der Einfluss der Temperatur auf die Permeatviskosität berücksichtigt wird. Durch die Änderung der Temperatur ändert sich außerdem die Viskosität des Materials innerhalb der Ultrafiltrationsanlage (Zentrat und Retentat), die einen ausgeprägten Einfluss auf die Scherintensität und Strömungsform in der Querstromfiltration besitzt. Des Weiteren zeigt die Temperatur einen Einfluss auf die diffusiven Effekte, die einen Abtransport der Deckschicht in die Bulkphase ermöglichen. Nach der Stokes-Einstein-Beziehung korreliert der Diffusionskoeffizient linear mit der Temperatur des Mediums und reziprok zur Fluidviskosität. Eine hohe Temperatur führt somit in zweifacher Wirkung zu einer gesteigerten Partikeldiffusion von der Deckschicht die Bulkphase. Eine detailliertere Modellierung der genannten Effekte ermöglicht das *critical flux* Modell.

Transporttheorie

In der Transporttheorie von Belfort et al. (1994) [75] werden verschiedene für die Deckschichtkontrolle einer Filtration relevante Effekte quantifiziert und ins Verhältnis gesetzt. Für die Filtration ohne Membranfouling wird vorausgesetzt, dass der Abtransport von Partikeln und Kolloiden von der Membranoberfläche in die Bulkphase größer ist als der Transport zur Membranoberfläche. Dem Modell zufolge werden vier verschiedene Einzeleffekte unter der Annahme sphärischer Partikel und laminarer Strömung in Wandnähe quantifiziert.

- *Permeate flux* ($J_{Permeat}$): Partikeltransport von der Bulkphase zur Membranoberfläche durch das Permeat
- *Inertial particle lift* (J_{Lift}): Partikeltransport von der Membranoberfläche in die Bulkphase durch Lift-Kräfte unter Vernachlässigung von Partikel-Partikel Interaktion
- *Shear induced diffusion* ($J_{Scherung}$): Partikeltransport von der Membranoberfläche in die Bulkphase durch scherinduzierte Diffusion¹
- *Brownian diffusion* ($J_{Diffusion}$): Partikeltransport durch Brown'sche Partikeldiffusion von hoher Konzentration (Deckschicht) zur geringen Konzentration (Bulkphase)

Die aufgeführten Effekte sind in *Abbildung 2-11* veranschaulicht. Die Kontrolle der Deckschicht wird dem Modell zufolge über die Transportmechanismen *inertial particle lift* (J_{Lift}), *Brownian diffusion* ($J_{Diffusion}$) und *shear induced diffusion* ($J_{Scherung}$) realisiert, die eine Transportgeschwindigkeit senkrecht zur Membranoberfläche verursachen. Entgegengesetzt wirkt der Transportmechanismus durch den Membranfluss (*permeate flux* = $J_{Permeat}$).

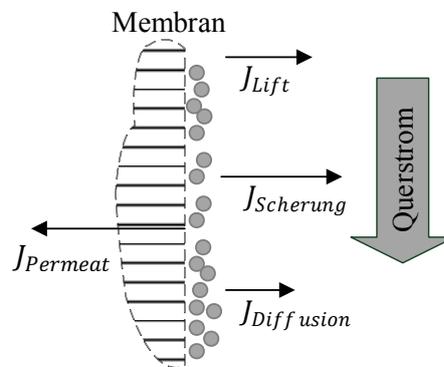


Abbildung 2-11: Transportmechanismen bei der Querstromfiltration mit Porenfiltrationen

Die Berechnung der Transportgeschwindigkeiten in $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ erfolgt nach *Gleichung 2.4 – 2.7*. In den aufgeführten Gleichungen sind \dot{V}_p der Permeatvolumenstrom der Membran, A_{Poren} der freie Poren-

¹ Scherinduzierte Diffusion beschreibt den Partikeltransport von der Membranoberfläche in die Bulkphase aufgrund von Teilchenbewegung zwischen verschiedenen Stromfäden durch Partikelwechselwirkungen. Dabei kann die Teilchenbewegung so groß sein, dass die Partikel von der Membranoberfläche in die Bulkphase gelangen und abtransportiert werden [75].

querschnitt durch die Membranoberfläche, $\dot{\gamma}_{rep}$ die repräsentative Scherrate, d_p der Partikeldurchmesser, ρ die Dichte des Fluides, η_{rep} die repräsentative Viskosität, ϕ_w/ϕ_B das Konzentrationsverhältnis zwischen Wand und Bulkphase, L die Länge der Membran und D_{eff} der effektive Diffusionskoeffizient.

$$J_{Permeat} = \frac{\dot{V}_P}{A_{Poren}} \quad (Gl. 2.4)$$

$$J_{Lift} = 0,036 \cdot \dot{\gamma}_{rep}^2 \cdot d_p^3 \cdot \rho \cdot \eta_{rep}^{-1} \quad (Gl. 2.5)$$

$$J_{Scherung} = 0,072 \cdot \dot{\gamma}_{rep} \cdot d_p^{4/3} \cdot \left(\frac{\phi_w}{\phi_B}\right)^{1/3} \cdot L^{-3} \quad (Gl. 2.6)$$

$$J_{Diffusion} = 1,31 \cdot \dot{\gamma}_{rep}^{1/3} \cdot \left(\frac{D_{eff}}{d_p}\right)^{2/3} \cdot \left(\frac{\phi_w}{\phi_B}\right)^{1/3} \cdot L^{-1/3} \quad (Gl. 2.7)$$

Die Haupteinflussgrößen der für die Deckschichtkontrolle relevanten *Gleichungen 2.5–2.7* sind die repräsentative Scherrate, der Partikeldurchmesser und weitere Stoffgrößen wie die repräsentative Viskosität. Die Bestimmung der repräsentativen Scherrate und Viskosität nicht-Newtonscher Fluide wird in *Abschnitt 2.3.2* beschrieben. Das Konzentrationsverhältnis zwischen Wand und Bulkphase (ϕ_w/ϕ_B) ist schwierig experimentiell zu bestimmen und wird in Anlehnung an Literaturwerte abgeschätzt ($\phi_w/\phi_B = 20$) [76]. Der Partikeldurchmesser zeigt einen übergeordneten Einfluss auf die verschiedenen Transportmechanismen. Der Einfluss der Partikelgröße auf die Transportgeschwindigkeit ist in *Abbildung 2-12* qualitativ veranschaulicht.

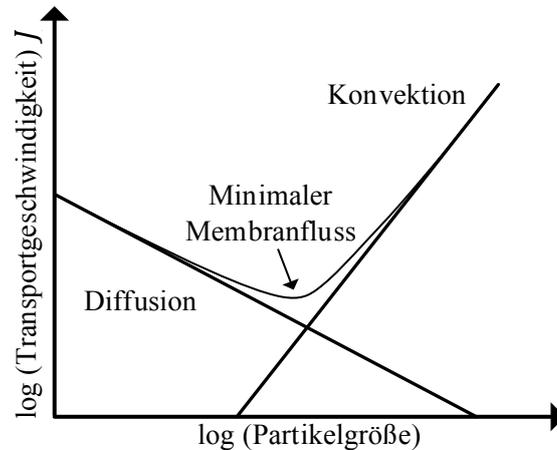


Abbildung 2-12: Einfluss der Partikelgröße auf die Transportgeschwindigkeit

Die Diffusionsgeschwindigkeit korreliert nach *Gleichung 2.7* mit einer negativen Potenz zur Partikelgröße ($J_{Diffusion} \sim d_p^{-2/3}$). Mit steigendem Partikeldurchmesser nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit ab. Die konvektiven Effekte (*inertial particle lift, shear induced diffusion*) korrelieren mit positiven Potenzen mit der Partikelgröße ($J_{Lift} \sim d_p^3, J_{Scherung} \sim d_p^{4/3}$). Da diffusive und konvektive Effekte in die gleiche Richtung wirken (orthogonal zur Membranoberfläche), kann die Superposition der Einzeleffekte in Form einer Summenkurve dargestellt werden. Am Minimum der Summenkurve liegt der auf Basis der Theorie minimale Membranfluss. Es beschreibt den Punkt, an dem die kumulierten Transporteffekte die geringste Transportgeschwindigkeit und somit die geringste Partikelabtragung ermöglichen. Beim Überschreiten dieser Flussleistung wird Membranfouling beobachtet [61].

2.3 Strömungsmechanische Grundlagen

In den folgenden Kapiteln werden die strömungsmechanischen und rheologischen Grundlagen dargestellt. Die Rheologie nicht-Newtonscher Fluide führt zu wesentlichen Veränderungen von Strömungsform und -profil und hat somit Einfluss auf Prozessparameter bei der Querstromfiltration wie Überströmungsgeschwindigkeit und Druckverlust. Für die zielgerichtete Optimierung der Filtrationseinheit sind diese Zusammenhänge essentiell.

2.3.1 Rheologie Newtonscher und nicht-Newtonscher Fluide

Die Rheologie beschreibt die Deformation und das Fließverhalten von Fluiden. Rheologische Stoffgrößen sind für eine Vielzahl von technischen Anwendung von grundlegender Bedeutung. In einem Review von Ratkovich et al. (2013) [77] wurde der Einfluss der Rheologie von Klärschlämmen auf folgende Prozesse beschrieben: 1) Pumpvorgänge von Schlämmen, 2) Mischen und Rühren, 3) Stofftransport, 4) Absetzverhalten, 5) Membranfiltration und 6) Schlammentwässerung. Diese Zusammenhänge wurden auch von Langhans (2004) [78] für die rheologischen Eigenschaften von Gärsuspensionen aufgezeigt.

Fluide werden in Newtonsche und nicht-Newtonsche Fluide unterteilt. Newtonsche Fluide zeigen einen proportionalen Zusammenhang zwischen der Schubspannung τ und dem Schergradient dw/dy . Der Proportionalitätsfaktor ist die dynamische Viskosität η (Gl. 2.8) [79].

$$\tau = \eta \cdot \frac{dw_x}{dy} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Gl. 2.8})$$

Für Newtonsche Fluide ist die Viskosität nicht vom Schergradienten abhängig und ist bei gleicher Temperatur und Partikelkonzentration eine konstante Stoffgröße. Die Abhängigkeit der Viskosität Newtonscher Fluide von der Temperatur und von der Partikelkonzentration kann über verschiedene Modellansätze berechnet werden. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität $\eta(\vartheta)$ wird häufig über einen Exponentialansatz von Arrhenius modelliert (Gl. 2.9). Dabei sind k_1 der Stoßfaktor, E_A die Aktivierungsenergie und R die allgemeine Gaskonstante ($R = 8,314 \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Die Abhängigkeit der Partikelkonzentration (z. B. für Suspensionen) wird durch den Ansatz von Einstein (Gl. 2.10) [80] unter der Annahme homogen verteilter ungelöster Kugeln beschrieben. Die Viskosität der Suspension wird berechnet über die Wasserviskosität η_{Wasser} und die Volumenkonzentration ϕ der Partikel.

$$\eta(\vartheta) = k_1 \cdot \exp\left(\frac{E_A}{R \cdot \vartheta}\right) \quad (\text{Gl. 2.9})$$

$$\eta(\phi) = \eta_{Wasser} \cdot (1 + 2,5 \cdot \phi) \quad (\text{Gl. 2.10})$$

Nicht-Newtonsche Fluide

Bei nicht-Newtonschen Fluiden ist die Viskosität neben der Temperatur und der Partikelkonzentration vom Schergradienten und ggf. von der Scherdauer (z. B. Thixotropie) abhängig. Es wird zwischen dilatanten (scherverdickenden) und strukturviskosen (scherverdünnenden) Fluiden unterschieden. Ein allgemeiner 2-Parameteransatz ist der Ansatz von Ostwald/ de Waele (*power law equation*,

2.11). Die scherratenabhängige Viskosität $\eta(\dot{\gamma})$ wird über den Konsistenzfaktor k und den Fließindex n beschrieben.

$$\eta(\dot{\gamma}) = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Für dilatante Fluide gilt für den Fließindex $n > 1$, bei strukturviskosen Fluiden gilt $0 < n < 1$. Bei $n = 1$ geht das Fließmodell von Ostwald/de Waele in das Fließgesetz von Newton $\eta = \text{konstant}$ über. Die Modellierung der Temperaturabhängigkeit erfolgt in Analogie zu Newtonschen Fluiden. In verschiedenen Studien wurde gezeigt, dass der Konsistenzfaktor k eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit hat ($k(\vartheta)$), während der Fließindex in weiten Temperaturbereichen näherungsweise konstant bleibt [81–83]. Unter der Annahme, dass der Fließindex nicht von der Temperatur abhängig ist ($n \neq f(\vartheta)$), entsteht der Ausdruck nach Gleichung 2.12. Ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Konsistenzfaktors $k(\vartheta)$ mit dem Temperatureinfluss auf die Wasserviskosität kann über die Gl. 2.13 analog zum auf 20 °C korrelierten Membranfluss $J_p(20\text{ °C})$ (vgl. Gl. 2.3) erfolgen.

$$\eta(\dot{\gamma}, \vartheta) = k(\vartheta) \cdot \dot{\gamma}^{n-1} = k_2 \cdot \exp\left(\frac{E_A}{R \cdot \vartheta}\right) \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{Gl. 2.12})$$

$$k(\vartheta) = k(20\text{ °C}) \cdot 1,025^{20\text{ °C} - \vartheta} \quad (\text{Gl. 2.13})$$

Für die Bestimmung des Fließverhaltens von Schlämmen [77,84], Algen [82], Güllen [81], Gärresten [85] und deren separierten Phasen [69,86,87] hat sich das Fließmodell von Ostwald/de Waele als zweckmäßig erwiesen. Bei den oben genannten Stoffgruppen wurde ein nicht-Newtonsches, strukturviskoses Fließverhalten festgestellt. Die Strukturviskosität beruht auf den Interaktionen der vorliegenden Partikel/mikrobiellen Inhaltsstoffe. Mit zunehmender Scherung werden Verschlaufungen der Inhaltsstoffe gelöst, womit die intermolekularen Anziehungskräfte abgeschwächt werden. Die Folge ist eine geringere Viskosität mit zunehmender Scherintensität [79].

Bei der Modellierung nach Ostwald/de Waele darf der Gültigkeitsbereich der Modellierung nicht überschritten werden. Newtonsche Fluide zeigen eine konstante Viskosität über dem Schergradienten (Abbildung 2-13). Strukturviskose Fluide zeigen eine Abnahme der Viskosität über dem Schergradienten in einem definierten Scherintervall.

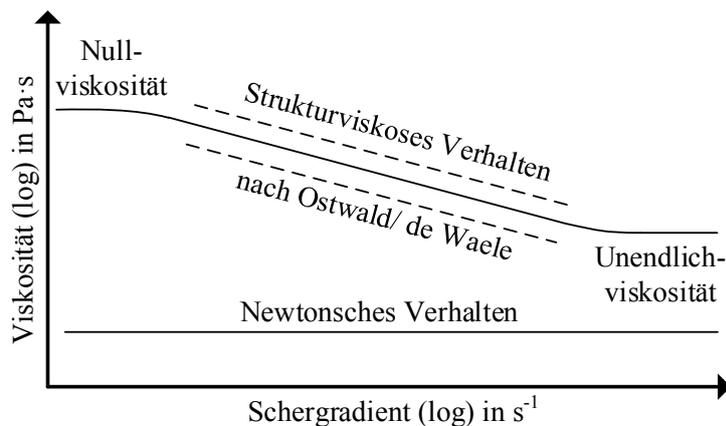


Abbildung 2-13: Fließkurven von Newtonschen und nicht-Newtonschen Fluiden

Bei kleineren und wesentlich größeren Schergradienten können Null- und Unendlichviskositäten auftreten. In diesen Bereichen verhält sich das Fluid Newtonsch und hat eine konstante Viskosität. Die

Entschlaufung der mikrobiellen Inhaltsstoffe liegen entweder vollständig oder gar nicht vor. Die Viskosität ist in diesen Bereichen nicht von der Scherung abhängig.

Weitere Modellierungsansätze, die z. T. die Randbereiche mit Null- und Unendlichviskositäten einschließen, sind in Form von empirischen Modellen bekannt [79]:

- Ostwald/de Waele (2 Parameter)
- Herschel-Bulkley (3 Parameter, Modellierung einer Fließgrenze)
- Carreau (4 Parameter, Modellierung von Null- und Unendlichviskositäten)
- Carreau-Yasuda (5 Parameter, Modellierung von Null- und Unendlichviskositäten).

Die bestimmten Parameter haben häufig einen empirischen Charakter und können schwer physikalisch bewertet werden. Aus diesem Grund sollte auf ein möglichst einfaches Fließmodell zurückgegriffen werden, das die gemessene Fließkurve im relevanten Bereich hinreichend genau beschreibt.

Einfluss des Trockensubstanzgehaltes

Der Trockensubstanzgehalt von biologischen Stoffsystemen hat einen ausgeprägten Einfluss auf die Viskositätskurven von nicht-Newtonschen Fluiden. Bei allen in der Literatur gezeigten Ergebnissen wird eine Zunahme der Viskosität mit steigendem Trockensubstanzgehalt festgestellt. Die meisten Publikationen stammen aus dem Bereich der MBR-Anwendung mit Belebtschlamm [65,88–90], weniger aus dem Bereich der anaeroben Schlämme und Güllen [81,85,91]. Allen gemeinsam ist die Zunahme der Viskosität mit steigendem Trockensubstanzgehalt, genauer dem Konsistenzfaktor. Der Konsistenzfaktor als „Maß der Viskosität“ zeigt eine deutliche Zunahme, während steigende Trockensubstanzgehalte eine Verringerung des Fließindex bewirken. In Studien von Rosenberger et al. (2002) [90] und Delgado et al. (2008) [65] konnte gezeigt werden, dass durch steigende Trockensubstanzgehalte (0 – 50 g·L⁻¹) der Konsistenzfaktor von 1 Pa·sⁿ um mehrere Zehnerpotenzen ansteigt, während der Fließindex von 1 (Newtonschen) auf < 1 fällt (nicht-Newtonschen). Die nicht-Newtonsche Viskosität η_{n-N} wurde mit den Gleichungen 2.14 [90] und 2.15 [65] in Abhängigkeit vom Trockensubstanzgehalt (TS) in der Einheit g·L⁻¹ und der Scherrate $\dot{\gamma}$ in der Einheit s⁻¹ modelliert.

$$\eta_{n-N} = \exp(1,9 \cdot TS^{0,43}) \cdot \dot{\gamma}^{(-0,22 \cdot TS^{0,37})} \quad (\text{Gl. 2.14})$$

$$\eta_{n-N} = \exp(1,71 \cdot TS^{0,45}) \cdot \dot{\gamma}^{(-0,068 \cdot TS^{0,81})} \quad (\text{Gl. 2.15})$$

Für Gärreste aus Biogasanlagen und deren separierte Phase existieren bisher keine derartigen funktionellen Zusammenhänge. Für Maissilagen mit unterschiedlichen Trockensubstanzgehalten (8,5 – 15,1 %) sind Analysen von Brehmer et al. (2012) [85] durchgeführt worden. Die Analysen zeigen einen ähnlichen Einfluss des Trockensubstanzgehaltes auf den Konsistenzfaktor und den Fließindex. Es handelt sich bei dem gezeigten Beispiel allerdings um einen kleinen Stichprobenumfang. In einer Studie von Jiang et al. (2014) [91] zeigte anaerober Klärschlamm mit Trockensubstanzgehalten von 8 – 16 % eine deutliche Zunahme des Konsistenzfaktors mit dem TS bei sonst gleichbleibendem Fließindex. In der doppelt-logarithmischen Darstellung liegen die Fließkurven mit steigendem Trockensubstanzgehalt zu höheren Viskositäten parallelverschoben vor.

Fließgrenzen und Thixotropie

Das Auftreten von Fließgrenzen ist in der Literatur für hochkonzentrierte, anaerobe Schlämme beschrieben. Die Fließgrenzen wurden bei Trockensubstanzgehalten von 1,85 – 4,9 % [92] und von 8 – 16 % festgestellt [91]. Der Übergangsbereich zwischen elastischem und viskosem Fließverhalten wurde bei relativen Dehnungen von 10 – 100 % ermittelt. Das Auftreten von Fließgrenzen ist bei der Durchmischung in Biogasfermentern von Relevanz. Durch die Notwendigkeit einer Mindestdehnung bzw. Mindestschubspannung, um ein viskoses Fließverhalten zu erreichen, kann es in Fermentern zur Ausbildung von Totzonen und Inhomogenitäten kommen. Diese Effekte haben einen negativen Einfluss auf den Stoffaustausch und die Biogasausbeute.

Eine Zeitabhängigkeit der Viskosität bei gleichbleibender Scherintensität ist in der Literatur für viele mikrobielle Systeme bekannt. Die Abnahme der Viskosität bei konstanter Scherung wird unter dem Begriff Thixotropie zusammengefasst. Thixotrope Eigenschaften wurden für viele Belebtschlämme [84,88,93], Bioschlämme aus der Papierindustrie [94] und hochkonzentrierte, fermentierte Schweinegülle (TR = 20,1 %) festgestellt [95]. Für Gärreste aus Biogasanlagen wurde im Allgemeinen kein thixotropes Verhalten gemessen [85]. Der Grund für die Thixotropie liegt in der mikrobiellen Flockenstruktur, die durch intensive Scherung beeinträchtigt wird. Bei hoher Scherbeanspruchung kommt es zu einem zeitlichen Strukturabbau der mikrobiellen Flocken. Bei geringen Scherbeanspruchungen (Ruhephasen) findet ein vollständiger Aufbau der Flockenstruktur statt. Diese Flockenstruktur ist für Belebtschlämme [61] aber weniger für Gärreste bekannt. Gärreste zeigen aus diesem Grund meist keinen zeitabhängigen Strukturabbau.

Messtechnik

Im Allgemeinen sind in der Literatur eine Vielzahl von Publikationen zu rheologischen Eigenschaften von Belebtschlämmen, anaeroben Schlämmen, Algen und anderen biologischen Stoffsystemen erschienen. Die rheologische Charakterisierung von organischen Rückständen von Biogasanlagen (Gärreste) und deren separierten Phasen sind in der Literatur bisher nicht systematisch untersucht worden. Dies liegt vor allem an der komplexen Messtechnik, die für die Aufnahme der Fließkurven notwendig ist. Für die Messung der rheologischen Eigenschaften von biologischen Stoffsystemen sind prinzipiell drei Messsystemtypen geeignet:

- Rheometer mit Einfach-/Doppelspaltgeometrien [88]
- Rohrviskosimeter [85,89]
- Rührwerkviskosimeter [85,89,96,97]

Die Bestimmung der Rheologie von nicht-Newtonschen, organischen Flüssigkeiten mit hohem Strukturanteil kann nicht in gewöhnlichen Einfach-/Doppelspaltgeometrien vermessen werden. Die im Gärrest enthaltenen Fasern und Partikel überschreiten die Spaltbreite um ein Vielfaches. Die separierten Phasen von Gärresten nach einer Fest-/Flüssigtrennung können mit Einfach-/Doppelspaltgeometrien vermessen werden.

Die rheologische Charakterisierung von Gärresten erfolgt mit Rohrviskosimeter und Rührwerkviskosimeter. Rohrwerkviskosimeter bestehen aus einer definierten Messstrecke in der der Druckver-

lust des Fluides genau bestimmt werden kann. Über physikalische Ansätze werden die Schubspannung und die Scherrate ermittelt, die eine Bestimmung der rheologischen Größen zulassen [85]. Bei diesem Verfahren werden große Probenvolumina benötigt (> 100 L) und es liegt eine über den Radius veränderliche Scherrate vor.

Die Bestimmung der Viskosität mit einem Rührwerksviskosimeter erfolgt über Ähnlichkeitstheoretische Ansätze auf Basis der Rührcharakteristik nach dem Metzner/Otto- [98] oder Rieger/Novak-Verfahren [99]. Beide Verfahren basieren auf der Rührwerkscharakteristik, die mit einem Newtonschen Fluid bestimmt wird. Bei diesem Verfahren werden kleine Probenvolumina (< 10 L) benötigt und es kann auf kommerzielle Rührwerkstechnik zurückgegriffen werden.

2.3.2 Strömungsmechanik nicht-Newtonscher Fluide

Die oben beschriebene Rheologie nicht-Newtonscher Fluide zeigt in Abhängigkeit vom Fließindex n einen deutlichen Einfluss auf die Form des Strömungsprofils in einer laminaren Rohrströmung. Das Strömungsprofil ist nach Gleichung 2.16 für vier verschiedene Fließindizes in Anlehnung an [100] für eine laminare Strömung berechnet worden. Darin sind $w(r)$ die radienabhängige und \bar{w} die mittlere Strömungsgeschwindigkeit und R der Rohrradius.

$$\frac{w(r)}{\bar{w}} = \left(\frac{3n+1}{n+1} \right) \cdot \left(1 - \frac{r}{R} \right)^{1+\frac{1}{n}} \quad (\text{Gl. 2.16})$$

Für ein Newtonsches Fluid ($n = 1$) entsteht ein parabolisches Strömungsprofil bei der Auftragung des Radienverhältnisses über dem Geschwindigkeitsverhältnis (Abbildung 2-14). Bei strukturviskosen Fluiden ($n < 1$) wird der Verlauf des Strömungsprofils flacher, der Grenzfall ($n = 0$) stellt eine Pfropfenströmung (*plug flow*) dar. Das laminare Strömungsprofil strukturviskoser Fluide ähnelt bei dieser Darstellung dem turbulenten Strömungsprofil eines Newtonschen Fluides.

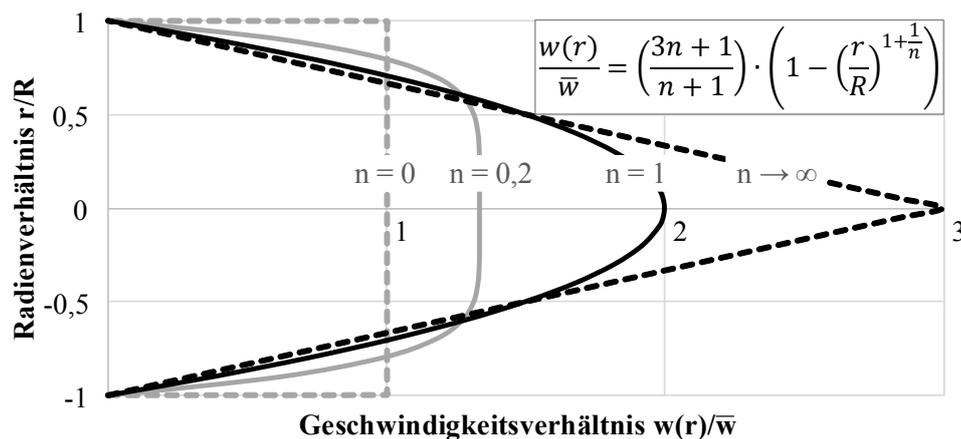


Abbildung 2-14: Strömungsprofil der Rohrströmung in Abhängigkeit vom Fließindex

Für den anderen Grenzfall ($n \rightarrow \infty$) geht das Strömungsprofil in ein lineares Strömungsprofil durch die Variable $(r/R)^1$ über. Die maximale Strömungsgeschwindigkeit an der Radienkoordinate $r/R = 0$ beträgt 3.

Durch Ableitung der obenstehenden Gleichung nach dem Radienverhältnis r/R erhält man das Scherratenverhältnis $\dot{\gamma}/\bar{\gamma}$ (Gl. 2.17). Für Newtonsche Fluide mit $n = 1$ liegt ein linearer Zusammenhang zwischen Scherratenverhältnis und Radienverhältnis vor ($\dot{\gamma}/\bar{\gamma} \sim (r/R)^1$). Bei nicht-Newtonschen Fluiden ($n < 1$) ändert sich die Abhängigkeit und zeigt im Außenbereich des Rohres höhere Scherraten im Vergleich zu Newtonschen Fluiden (Abbildung 2-15).

$$\frac{d\left(\frac{w(r)}{\bar{w}}\right)}{d\left(\frac{r}{R}\right)} = \frac{d\left(\frac{w(r)}{r}\right)}{\left(\frac{w}{R}\right)} = \frac{\dot{\gamma}(r)}{\bar{\gamma}} = \left| \frac{-(3n+1)}{n} \right| \cdot \left(\frac{r}{R}\right)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Gl. 2.17})$$

Für strukturviskose Fluide mit $n = 0,2$ ist der Zusammenhang zwischen Scherratenverhältnis und Radienverhältnis $\dot{\gamma}/\bar{\gamma} \sim (r/R)^5$. Da bei Rohrmodulen die aktive Trennschicht im Außenbereich des Rohres sitzen, ist die Höhe der Scherrate für die scherinduzierten Transportmechanismen relevant. Im gezeigten Beispiel liegt das Scherratenverhältnis um den Faktor 2 höher im Vergleich zu einem Newtonschen Fluid. Der positive Effekt des höheren scherinduzierten Transportes wird aufgrund der meist höheren Viskosität im Vergleich zu Wasser jedoch verringert.

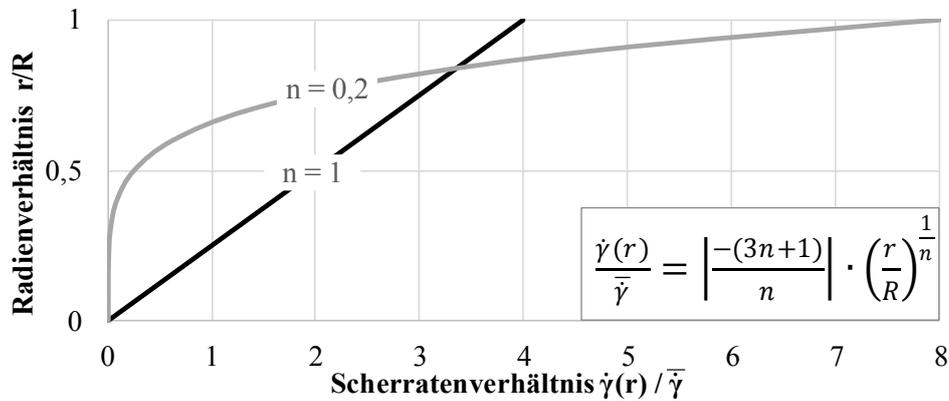


Abbildung 2-15: Scherratenprofil einer Rohrströmung in Abhängigkeit vom Fließindex

Die Reynoldszahlen einer Rohrströmung und eines Rührprozesses mit nicht-Newtonschen Fluiden sind in Gleichung 2.18 und 2.19 dargestellt [100,101]. In den Gleichungen sind d der Rohrdurchmesser, ρ die Fluidichte, k der Konsistenzfaktor und N die Rührerdrehzahl..

$$Re_{n-N, Rohr} = \frac{\bar{w}^{(2-n)} \cdot d^n \cdot \rho}{k \cdot \left(\frac{1+3-n}{4-n}\right)^n \cdot 8^{n-1}} \quad (\text{Gl. 2.18})$$

$$Re_{n-N, Rührer} = \frac{N^{(2-n)} \cdot d^2 \cdot \rho}{k} \quad (\text{Gl. 2.19})$$

Hintergrund dieser Definition ist die Berechnung von Widerstandsbeiwerten für die Druckverlustberechnung von Rohrströmungen. In einer Studie von Dodge und Metzner (1959) [101] wurde der Transfer von Strömungsphänomenen Newtonscher Fluide auf nicht-Newtonsche Fluide gezeigt. Durch die in Gleichung 2.18 definierte Reynoldszahl für nicht-Newtonsche Fluide wurde gezeigt, dass der Widerstandsbeiwert ζ einer Rohrströmung analog zum Newtonschen Widerstandsbeiwert mit der Gleichung 2.20 bestimmt werden kann. Druckverluste einer Rohrströmung können im laminaren Fall nach Gleichung 2.21 mit der Länge der Rohrleitung L und dem Durchmesser d berechnet werden.

$$\zeta_{laminar} = \frac{64}{Re_{n-N}} \quad (Gl. 2.20)$$

$$\Delta p = \zeta \cdot \frac{\rho}{2} \cdot \bar{w}^2 \cdot \frac{L}{d} \quad (Gl. 2.21)$$

Die kritische Reynoldszahl für die laminare Strömungsform ist, anders als bei Newtonschen Fluiden, eine Funktion des Fließindex.

Die kritische Reynoldszahl von Newtonschen Fluiden ($Re_{kritisch}$) einer Rohrströmung wurde 2011 von Forschern am Max-Planck-Institut in Göttingen zu $Re_{kritisch} = 2040 \pm 10$ bestimmt [102]. Dieser Wert wurde ebenfalls in der Studie von Dodge und Metzner (1959) [101] für einen Fließindex von $n = 1$ definiert. Eine grafische Auswertung des Übergangs von laminarer zu turbulenter Strömungsform ist in *Abbildung 2-16* dargestellt [101]. Die kritische Reynoldszahl steigt von 2040 ($n = 1$) mit fallendem Fließindex auf ca. 2750 ($n = 0,4$) an. Für den Bereich unterhalb der kritischen Reynoldszahl kann der Widerstandsbeiwert für die Druckverlustberechnung nach *Gleichung 2.20* ermittelt werden.

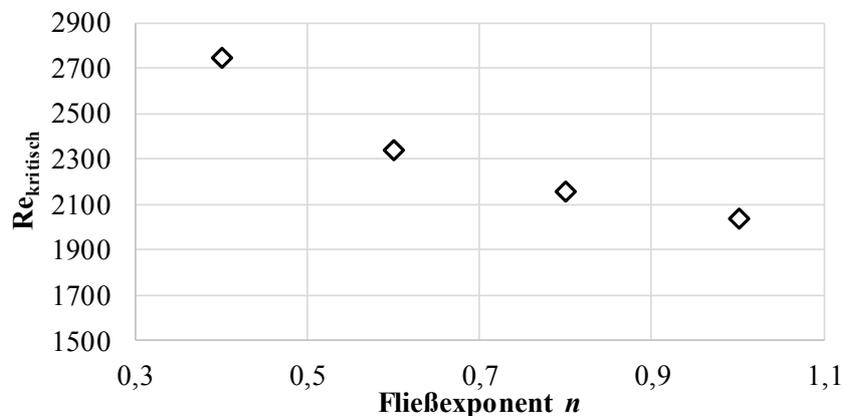


Abbildung 2-16: Abhängigkeit der kritischen Reynoldszahl vom Fließindex (Rohr), nach [101]

Die Berechnung des Widerstandsbeiwertes für Reynoldszahlen oberhalb der kritischen Reynoldszahl erfolgt über die *Gleichung 2.22* [101]. Mithilfe dieser Formel kann in Abhängigkeit vom Fließindex n und der nicht-Newtonschen Reynoldszahl Re_{n-N} der turbulente Widerstandsbeiwert $\zeta_{turbulent}$ bestimmt werden.

Die *Gleichung 2.22* ist in Bezug auf ζ nicht algebraisch auflösbar, die Lösung muss iterativ bestimmt werden.

$$\frac{1}{\sqrt{\zeta_{turbulent}}} = -\frac{0,2}{n^{1,2}} + \frac{2}{n^{0,75}} \cdot \log \left(Re_{n-N} \cdot \left(\frac{\zeta_{turbulent}}{4} \right)^{1-n/2} \right) \quad (Gl. 2.22)$$

Mit den gezeigten Gleichungen kann der Druckverlust einer Rohrströmung für den laminaren und turbulenten Fall bestimmt werden. Die elektrische Antriebsleistung einer Kreiselpumpe kann über den Volumenstrom \dot{V} , den Druckverlust über das Rohrsystem Δp und den Gesamtwirkungsgrad η_{ges} berechnet werden [100]. Der Gesamtwirkungsgrad hängt ab vom hydraulischen, mechanischen und elektrischen Wirkungsgrad.

$$P_{el} = \frac{\dot{V} \cdot \Delta p}{\eta_{ges}} \quad (Gl. 2.23)$$

Für die Optimierung des Energiebedarfes der Ultrafiltration ist es notwendig, den funktionellen Einfluss der Betriebsparameter auf den Energieverbrauch zu definieren. Neben vielen linearen Einflüssen auf die elektrische Leistung der Kreislaufpumpe (Länge der Leitung, Dichte etc.), korreliert die Strömungsgeschwindigkeit im Ultrafiltrationskreislauf mit Potenzen > 1 mit der elektrischen Leistung. Durch Kombination der oben dargestellten Gleichungen kann für den laminaren Fall eine analytische Lösung berechnet werden (vgl. *Abbildung A-1*). Die elektrische Antriebsleistung korreliert mit der Strömungsgeschwindigkeit \bar{w} mit der Potenz $1 + n$ (Gl. 2.24).

Für den turbulenten Fall (nicht-Newtonsch) kann die *Gleichung 2.22* nicht algebraisch aufgelöst werden. Durch iterative Berechnungen an relevanten Beispielen für die Ultrafiltrationsanwendung konnte gezeigt werden, dass die elektrische Antriebsleistung mit der Strömungsgeschwindigkeit mit der Potenz $2 + n$ hinreichend genau abgebildet werden kann (Gl. 2.25). Die Gültigkeit wurde für Fließindizes von $0,5 - 0,7$ über einen großen Bereich von Strömungsgeschwindigkeiten mit Korrelationsmaßen von $0,927 \leq R^2 \leq 0,997$ gezeigt (vgl. *Abbildung A-2*). Für den Newtonschen Fall mit $n = 1$ geht die iterative Lösung in den Grenzfall für Newtonsche Fluide bei hohen Reynoldszahlen über (Gl. 2.26). Somit zeigt *Gleichung 2.25* zum einen eine Validität für nicht-Newtonsche Fluide und geht für $n = 1$ in den bekannten Zusammenhang für Newtonsche Fluide über.

$$P_{el, laminar, n-N} \sim \bar{w}^{1+n} \quad (\text{analytische Lösung}) \quad (\text{Gl. 2.24})$$

$$P_{el, turbulent, n-N} \sim \bar{w}^{2+n} \quad (\text{iterative Lösung}) \quad (\text{Gl. 2.25})$$

$$P_{el, turbulent, Newton} \sim \bar{w}^3 \quad (\text{Grenzfall, sehr hohe Reynoldszahlen}) \quad (\text{Gl. 2.26})$$

Eine weitere Möglichkeit, den Druckverlust im Rohrleitungssystem zu bestimmen, ist eine repräsentative Scherrate für die vorliegende Strömung zu berechnen (Gl. 2.27) [83]. Die repräsentative Scherrate hängt vom Fließindex n der mittleren Strömungsgeschwindigkeit \bar{w} und dem Rohrdurchmesser d ab. Nach dem Ansatz von Ostwald/de Waele resultiert eine repräsentative Viskosität (Gl. 2.28). Das nicht-Newtonsche Fließverhalten wird dabei auf ein Newtonsches Fließverhalten übertragen. Auf Basis der repräsentativen Viskosität werden nach den Formeln für Newtonsche Fluide von Prandtl, Nikuradze etc. Widerstandsbeiwerte berechnet, die die Druckverlustberechnung ermöglichen. Die Bestimmung der repräsentativen Viskosität findet weiterhin in der Berechnung des Wärmeübergangs bei nicht-Newtonschen Fluiden Anwendung [83].

$$\dot{\gamma}_{rep} = 8 \left(\frac{4}{n+3} \right)^{\frac{1}{n-1}} \cdot \frac{\bar{w}}{d} \quad (\text{Gl. 2.27})$$

$$\eta_{rep} = k \cdot \dot{\gamma}_{rep}^{n-1} \quad (\text{Gl. 2.28})$$

Beim Rühren und Fördern von nicht-Newtonschen Fluiden konnte die Bildung von Kavernen beobachtet werden [85]. Durch die hohe Schergeschwindigkeit bei schnelllaufenden Propeller- und Impellerrührern oder im Laufrad einer Kreiselpumpe bilden sich durch die lokale Viskositätserniedrigung Kavernen aus. Ein kleiner Teil des Fluidvolumens wird an dieser Stelle intensiv verrührt/gefördert, während außerhalb der Kaverne fast keine Vermischung stattfindet [85]. Für die Dimensionierung einer Kreiselpumpe muss dieser Effekt in Form von Sicherheitsfaktoren bedacht werden. Ein funktioneller Zusammenhang der Förderleistung einer Kreiselpumpe bei der Förderung von nicht-Newtonschen Fluiden existiert derzeit nicht.

2.4 Desintegrationsverfahren biologischer Stoffsysteme

Als chemische Desintegrationsverfahren von biologischen Stoffsystemen werden chemische Verfahren (Änderung des pH-Wertes) und oxidative Verfahren vorgestellt. Beide Desintegrationsverfahren sind von biologischen Stoffsystemen wie Belebtschlämmen, anaeroben Schlämmen, Industrieabwässern, Algensuspensionen oder Gällen bekannt. Im Bereich der Gärrestaufbereitung sind diese Verfahren bisher nicht angewendet. Aufgrund der Ähnlichkeit der verschiedenen Stoffgruppen zu Gärresten aus Biogasanlagen stellt der dargestellte Stand der Wissenschaft ein breites Spektrum an Desintegrationsmöglichkeiten dar.

2.4.1 Desintegration durch Änderung des pH-Wertes

Chemische Desintegrationsverfahren von biologischen Stoffsystemen finden bei einer Vielzahl von Themenfeldern Anwendung. Im Bereich der Lebensmitteltechnik werden die Interaktionen von Biopolymeren zur gezielten Steuerung des Emulsionsverhaltens eingesetzt [103]. Die gezielte Steuerung der Biopolymerinteraktionen, im Wesentlichen von Polysacchariden und Proteinen, wird weiterhin in der Membrantechnik untersucht [76,104,105]. Die Effekte, die bei der pH-Wert Änderung von Polysacchariden und Proteinen auftreten, basieren auf den unterschiedlichen Ladungszuständen, die die beiden Stoffgruppen bei unterschiedlichen Konzentrationen an Oxoniumionen (H_3O^+) annehmen können. Die Ladung eines Partikels an der Oberfläche der Helmholtz–Doppelschicht kann bei Polysacchariden und Proteinen in Abhängigkeit vom pH-Wert verschieden sein. Das elektrische Potential oder auch Zetapotential beschreibt die Nettoladung eines bewegten Teilchens in einer Suspension (*Abbildung 2-17*). Polysaccharide zeigen durch die vorliegenden $-\text{COO}^-$ und $-\text{SO}_3^-$ Gruppen nahezu unabhängig vom pH-Wert eine negative Ladung zwischen ca. -20 und -40 mV [103]. Grund ist der niedrige pK_S -Wert der Carboxylgruppe von 2,44, wodurch die Carboxylgruppe für pH-Werte oberhalb des pK_S -Wertes unprotoniert (negativ geladen) vorliegt.

Andere funktionelle Gruppen wie Amino-, Sulfonyl- und Sulfonsäuregruppen liegen mit pK_S -Werten von 7,0 – 9,0 für pH-Werte unter 7 im protonierten Zustand vor [106].

Proteine unterscheiden sich von Polysacchariden in Bezug auf den Ladungszustand z. B. durch die vorliegenden Aminogruppen ($-\text{NH}_3^+$) und werden auch als Zwitterion bezeichnet. Proteine wechseln durch hohe Konzentrationen an Oxoniumionen (niedriger pH-Wert) den Ladungszustand von negativem Zetapotential zu positivem Zetapotential. Der Punkt mit neutralem Ladungszustand von Proteinen wird isoelektrischer Punkt (IEP) genannt. Die isoelektrischen Punkte hängen von den Proteinen selbst und von der vorliegenden Ionenstärke der gelösten Salze ab. In einer Studie von Salg et al. (2012) [107] wurde der systematische Einfluss von verschiedenen Ionen auf die Verschiebung der elektrischen Punkte von verschiedenen Modellproteinen untersucht. Im Allgemeinen zeigte sich eine Verschiebung der isoelektrischen Punkte zu geringeren pH-Werten bei steigenden Ionenstärken für Rinderserumalbumin (BSA), α -Amylase, (D,L)-Phenylalanin und Invertase.

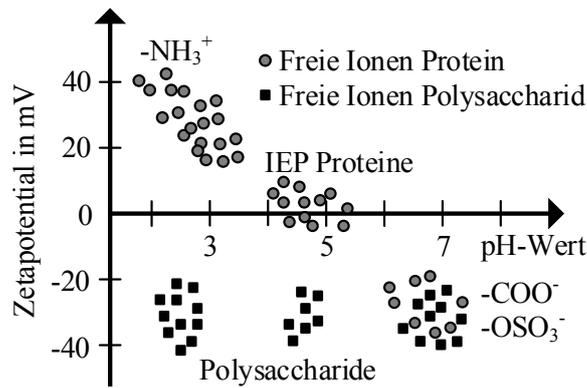


Abbildung 2-17: Einfluss des pH-Wertes auf die Ladung von Biopolymeren (Zetapotential), modifiziert nach [103]

Die isoelektrischen Punkte lagen je nach Protein und Ionenstärke zwischen einem pH-Wert von 2,74 und 4,90. Bei pH-Werten $< 3 - 5$ liegen Proteine folglich positiv geladen vor. Zeitgleich liegen die Polysaccharide eines biologischen Stoffsystems negativ geladen vor. Verschiedene Autoren berichten, dass es durch diese gegensätzlich vorliegenden Ladungszustände zu einer Selbstagglomeration oder Koagulation kommt [103,104,106,108,109].

Eine umfangreiche Übersicht der verschiedenen untersuchten Stoffsysteme, bestehend aus einem Polysaccharid und einem Protein, haben De Kruif et al. (2004) [108] zusammengefasst. Bei vielen Stoffsystemen wurde bei kritischen pH-Werten (pH 2 – 5) eine Trübung oder Koagulation der vorliegenden Organik festgestellt. Ein allgemeines Schaubild für die verschiedenen Wechselwirkungen von Biopolymeren in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Salzkonzentration ist in *Abbildung 2-18* dargestellt [108]. Durch die Ansäuerung einer Suspension bestehend aus Polysacchariden und Proteinen entstehen ab einem kritischen pH-Wert ($pH_c \approx 5 - 6$) lösliche Komplexe.

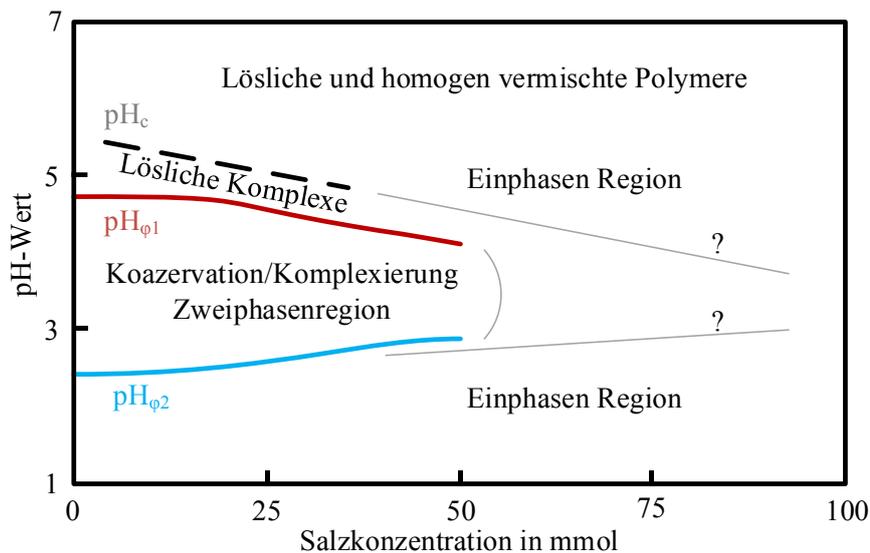


Abbildung 2-18: Einfluss des pH-Wertes und der Salzkonzentration auf die Wechselwirkungen von Biopolymeren im Einphasen- und Zweiphasensystem, modifiziert nach [103]

Hohe Salzkonzentrationen verschieben die Komplexbildung zu geringeren pH-Werten aufgrund der oben beschriebenen Verschiebung der isoelektrischen Punkte [107]. Durch weitere Ansäuerung (unterhalb von pH_{pI}) entstehen unlösliche Komplexe und es bildet sich ein Zweiphasensystem aus. Die Komplexe sind stabil bis zur unteren Grenze des Zweiphasensystems (pH_{p2}). Bei sehr niedrigen pH-Werten < 2 können die Carboxylgruppen der Polysaccharide durch die sehr hohen Konzentrationen abgesättigt werden (niedriger pK_S -Wert der Carboxylgruppe [106]). In diesem Fall liegen Polysaccharide neutral vor und es findet keine oder nur eine geringe Koagulation der Biopolymere statt. Die Ausdehnung des Zweiphasensystems liegt zwischen pH 2 und pH 5 und ist von der Salzkonzentration abhängig.

Wang et al. (2012) [106] beobachteten ein ausgeprägtes Flockungsverhalten von extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) von *Bacillus megaterium* bei pH-Werten von 2,5 – 4,8 leicht unterhalb der isoelektrischen Punkte. Sie erklärten die Koagulation mit elektrostatischen Interaktionen der vorliegenden Biopolymere im Bereich um den isoelektrischen Punkt. Bei sehr niedrigen pH-Werten $\leq 1,3$ und pH-Werten zwischen 5,7 und 10,3 wurde keine Koagulation festgestellt.

In einer Studie von Dong et al. (2015) [105] konnte durch die gezielte Zugabe von Eisen(III)-Chlorid und einer Absenkung des pH-Wertes auf 4,0 eine deutliche Vergrößerung der Flockengröße in einer synthetischen Abwasserprobe beobachtet werden. Die deutlich größeren Flocken zeigten einen positiven Einfluss auf die Ultrafiltration der Probe. Das Membranfouling der angesäuerten Proben konnte reduziert werden, während der Rückhalt organischer Verbindungen anstieg. Meixner et al. (2015) [23] konnten weiterhin zeigen, dass die Vergrößerung der Partikelstruktur durch Flockung bei der Ultrafiltration von separierten Gärresten einen positiven Einfluss auf die Flussleistung (Faktor 2) und auf den Rückhalt von Phosphor durch die Ultrafiltrationsmembran hat.

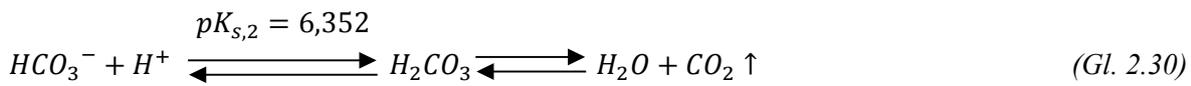
Chen et al. (2000 und 2004) [110,111] zeigten in verschiedenen Studien den Einfluss des pH-Wertes auf die Entwässerungseigenschaften von Belebtschlamm. Optimale Entwässerungseigenschaften durch Zentrifugation bei 400 g wurden bei pH-Werten von 2 – 3 gefunden [110]. In diesem Bereich zeigt der Schlamm einen deutlich höheren Trockensubstanzgehalt (ca. 25 % im Vergleich zu 15 – 20 % bei pH 7). Durch die höheren Feststoffkonzentrationen wurde das Schlammvolumen um ca. -40 bis -50 % reduziert.

Der Einfluss des pH-Wertes auf die Flockengröße und den Membranfluss von Belebtschlamm wurde von Neemann et al. (2013) [76] mit einer Mischung aus Rinderserumalbumin und Natriumalginat (je $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) untersucht. Durch die Ansäuerung wurde der mittlere Partikeldurchmesser von $0,179 \mu\text{m}$ (pH 6,5) auf $5,5 - 7,5 \mu\text{m}$ (pH 3,5) um eine Größenordnung durch Flockung vergrößert. Eine messbare Trübung wurde je nach verwendetem Biopolymerverhältnis bei pH-Werten unter 4 bis 4,5 detektiert. In einem Membrantest (pH 5,2 und pH 3,5) mit Rinderserumalbumin und Natriumalginat (je $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) zeigte sich bei konstanter Flussleistung ein geringerer Aufbau der transmembranen Druckdifferenz (Faktor 2). Der Membranfluss wurde durch die Ansäuerung unterhalb des isoelektrischen Punktes signifikant verbessert.

Die oben beschriebenen Veränderungen der Biopolymerstruktur und die ausgeprägte Flockung haben Einfluss auf die Rheologie. De Kruif et al. (2004) [108] berichteten über eine Veränderung der

Fließeigenschaften bei intensiver Koagulation von Biopolymersuspensionen in Form von zeitabhängigem Fließverhalten. Die gebildete Flockenstruktur wurde bei hoher Scherung mit der Zeit aufgebrochen und nach einer Ruhephase rückgebildet (Thixotropie). Weiterhin konnte bei geringer Scherung ($\dot{\gamma} < 30 \text{ s}^{-1}$) eine Plateauviskosität (Nullviskosität, siehe *Abschnitt 2.3.1*) beobachtet werden. Die Flockenstruktur wird bei dieser Scherung nicht aufgebrochen und es findet kein Strukturabbau statt. Das Maß der Strukturviskosität stieg mit der Stärke der elektrostatischen Wechselwirkungen. Der Strukturaufbau verlangsamte sich mit zunehmender Wechselwirkung.

Bei der Ansäuerung von fermentierten Suspensionen, wie z. B. Gärresten, entweicht chemisch gebundenes und gelöstes Kohlenstoffdioxid. Durch den Fermentationsvorgang liegt im Gärrest eine gesättigte Lösung an Kohlensäure vor. Durch die Absenkung des pH-Wertes entweicht das gelöste CO_2 , was zu einer intensiven Schaumbildung führen kann. Dies kann mit dem Kalk-Kohlensäuregleichgewicht veranschaulicht werden (*Gl. 2.29-2.30*) [112]. Aufgrund des in Gärresten vorliegenden pH-Wertes von 7 – 8, liegt in Lösung überwiegend Hydrogencarbonat (HCO_3^-) vor. Eine vollständige Deprotonierung der Kohlensäure findet durch den hohen pK_1 -Wert erst bei pH-Werten von 11 – 12 statt [112]. Durch die Absenkung des Gärrestes auf pH 2 – 4 wird das in Lösung befindliche Hydrogencarbonat vollständig aus der wässrigen Phase getrieben und entweicht als Gas (CO_2).



Das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht zeigt durch die hohen vorliegenden Konzentrationen an Hydrogencarbonat eine ausgeprägte Pufferwirkung. Für das Ansäuern von Gärresten werden deshalb große Mengen an konzentrierten Säuren verwendet. Bei der Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure (95 – 97 Gew.-%) werden für einen Kubikmeter Gärrest 6 – 8 $\text{L} \cdot \text{m}^{-3}$ für die Änderung des pH-Wertes von 7 – 8 auf 3 benötigt [47]. Das Ansäuern von Gärresten findet bei verschiedenen Aufbereitungsverfahren Anwendung. Die moderate Absenkung des pH-Wertes (pH 6 – 7) wird technisch umgesetzt, um das Ammonium-Ammoniak-Gleichgewicht gezielt zu verschieben. Das Gleichgewichtssystem ist in *Gleichung 2.31* und die Temperaturabhängigkeit des pK_s -Wertes in *Gleichung 2.32* dargestellt [113]. Bei einer Temperatur von 20 °C und neutralem pH-Wert liegt das Gleichgewicht nahezu vollständig auf der Seite des gelösten Ammoniums (NH_4^+). Mit steigender Temperatur verschiebt sich die Gleichgewichtslage auf die Seite des gelösten Ammoniaks. Gleiches gilt für steigende pH-Werte (*Abbildung 2-19*). Durch eine moderate Absenkung des pH-Wertes auf pH 6,5 – 7,0, kann die Gleichgewichtslage auch bei Temperaturen bis 60 °C zu knapp 100 % auf die Seite des gelösten Ammoniums verschoben werden.



$$pK_s = \frac{2792,92}{\vartheta} + 0,09018 \quad (\text{Gl. 2.32})$$

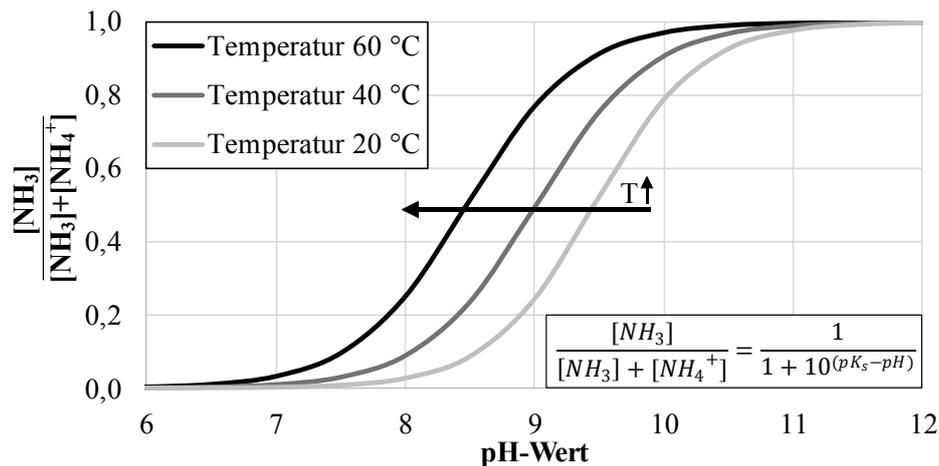


Abbildung 2-19: Ammonium-Ammoniak-Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur und vom pH-Wert, Anteil des gelösten Ammoniaks $[\text{NH}_3]$, berechnet nach [113]

Diese Gleichgewichtsverschiebung findet Anwendung in der Gärrest- und Gülleaufbereitung bei Verdampferverfahren und bei Membranverfahren. Bei der Vakuumverdampfung von Gärresten wurde gezeigt, dass in einer zweistufigen Verdampfung ohne die Absenkung des pH-Wertes etwa 80 % der Ammoniumkonzentration (3730 von $4700 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) im kondensierten Brüden vorliegt [47]. Der kondensierte Brüden stellt im Anschluss das aufgereinigte Prozesswasser des Verfahrens dar. Ohne eine Ansäuerung des Ausgangsmaterials wären diese Ammoniakkonzentrationen nicht zweckmäßig. Durch die Absenkung des pH-Wertes in der zweiten Verdampferstufe auf $\text{pH } 3,5 - 5$ wurden Ammoniumkonzentrationen von 10 bzw. $46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ im Prozesswasser erreicht [47].

Bei der Vollaufbereitung von Gärresten mit Membranverfahren werden ohne eine Absenkung des pH-Wertes im Zulauf der mehrstufigen Umkehrosiose meist keine direkten Einleiterqualitäten erreicht. Der Grund für höhere Konzentrationen an Ammoniak im Ablauf der Umkehrosiose sind der unterschiedliche Rückhalt der Umkehrosiosemembran in Bezug auf Ammoniak und Ammonium. Während Ammoniak aufgrund der Größe und Polarität des Moleküls (ähnlich zu Wasser) nur geringfügig von der Umkehrosiosemembran zurückgehalten wird, ist der Rückhalt in Bezug auf das geladene Ammonium hoch. Dieser Zusammenhang ist für verschiedene Aufbereitungsanwendungen mit Umkehrosiosen bekannt [114,115]. In einer anderen Untersuchung von Chiumenti et al. (2013) [19] wurde mit einem mehrstufigen Membranverfahren bestehend aus Ultrafiltration und mehrstufiger Umkehrosiose eine Ammoniakkonzentration von $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ im Prozesswasser bestimmt. Diese Konzentration überstieg die in Italien geltenden Vorschriften für die direkte Einleitung (Grenzwert $< 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Bei verschiedenen Referenzanlagen werden durch die Absenkung des pH-Wertes im Zulauf der Umkehrosiose Ammoniumkonzentrationen von $< 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ erreicht [3]. Dabei ist eine moderate Absenkung des pH-Wertes auf $6,5 - 7,0$ aufgrund der oben beschriebenen Gleichgewichtslage ausreichend. In entgegengesetzter Weise wird das Ammonium-Ammoniak-Gleichgewicht bei der Strippung von Wirtschaftsdüngern und Gärresten verschoben ($\text{pH} = 12,0 - 12,5$) [45,52]. Durch die Zugabe von Kalklösungen wird der pH-Wert in den basischen Bereich verschoben. Freies Ammoniak liegt bei diesen pH-Werten zu nahezu 100 % gelöst in Wasser vor und kann durch einen erhitzten Luft- oder Dampfstrom angetrieben werden.

2.4.2 Oxidative Desintegration durch Ozon

Oxidative Desintegrationsverfahren sind aus den Bereichen der Trink- und Abwasserbehandlung, Desinfektion, Desodorierung und Entfärbung bekannt [116]. Als Oxidationsmittel werden vorzugsweise Ozon (O_3) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) eingesetzt, da diese Stoffe ein starkes Oxidationsmittel darstellen. Im Bereich der Trink- und Abwasserbehandlung wird Ozon zur Desinfektion und Zerstörung von Viren eingesetzt [117]. Neben den Desinfektionseigenschaften sind starke Oxidationsmittel im Bereich der kommunalen Klärtechnik für den Einsatz einer vierten Klärstufe in der Diskussion [118]. Die zusätzliche Klärstufe ist für den Abbau anthropogener Spurenstoffe wie Antibiotika oder hormonelle Inhaltsstoffe vorgesehen, um die künftigen Anforderungen an die Effluentqualität von Klärwerken zu erfüllen [118].

Die Reaktion von Ozon mit organischen Verbindungen findet präferiert an aromatischen und aliphatischen Doppelbindungen statt [119] und führt zu einer Oxidation oder Zersetzung zu kleineren Molekülstrukturen. Die durch Ozon und Wasserstoffperoxid in das Medium eingebrachten Hydroxylradikale ($\cdot OH$) führten zu einer Auflösung der Zellwände von Mikroorganismen und Freisetzung von organischem Zellmaterial (Zelllyse) [120,121]. Dieser Effekt findet Verwendung für einen weitergehenden biologischen Aufschluss. In der Klärtechnik wird der Zellaufschluss zur Reduktion von Überschussschlamm genutzt [121,122]. Der aufgeschlossene Überschussschlamm wird nach der Desintegration mit Ozon zurück in die Nitrifikations-/Denitrifikationsstufe gefördert, wo ein weitergehender Abbau der Organik stattfindet. Die Effekte bei der Voll- und Teilstrombehandlung von organischen Proben mit Ozon sind in *Tabelle 2.7* zusammengefasst. Dabei wurden Literaturstellen für Belebtschlämme, Algensuspensionen, Industrieabwässer und Proteinlösungen ausgewertet.

Tabelle 2.7: Zusammenfassung der Effekte von Ozon auf verschiedene Probenmaterialien

Medium	Ozondosis	Beobachtete Effekte	Literaturstelle
Belebtschlamm	100 – 160 $mg_{O_3} \cdot g_{TR}^{-1}$	Gesteigerte Biogasausbeute um 8 - 25 %, Partikelverkleinerung um 10 %, höhere CST, Abnahme der Strukturviskosität	Bougrier et al. (2006) [123]
Belebtschlamm	100 $mg_{O_3} \cdot g_{TR}^{-1}$	Gesteigerte Biogasausbeute um 25 %, Partikelverkleinerung um 16 %, verbessertes Entwässerungsverhalten	Erden und Filibeli (2011) [120]
Belebtschlamm	500 $mg_{O_3} \cdot g_{TOC}^{-1}$	Partikelverkleinerung um 70 %, Geringeres Membranfouling (-70 %)	Sun et al. (2011) [124]
Belebtschlamm	12,9 $mg_{O_3} \cdot g_{TR}^{-1}$	Teilstrombehandlung + Rückvermischung, Partikelvergrößerung um +27,5 %, Verbesserte Mikrofiltrationsleistung, steigende Deckschichtporosität	Hwang et al. (2010) [104]
Belebtschlamm	50 $mg_{O_3} \cdot g_{TR}^{-1}$	Partikelverkleinerung um 5,1 %, gesteigerte Hydrophilie, verbessertes Absetzverhalten, höhere CST	Zhang et al. (2016) [121]
Algensuspension	3000 $mg_{O_3} \cdot g_{DOC}^{-1}$	Verbesserte Ultrafiltrationsleistung, steigende Porosität der Deckschicht, steigende Hydrophilie, Verkleinerung der organischen Inhaltsstoffe von Polymeren zu Huminstoffen	Wei et al. (2016) [67] [125]
Industrieabwässer	4 $mg_{O_3} \cdot L^{-1}$	Verbesserte Ultrafiltrationsleistung, geringeres Membranfouling	You et al. (2007) [72]
Weizenproteine	5 ppm	Verschiebung der Fließgrenze, verbessertes Fließverhalten	Uzun et al. (2012) [126]

Bei der anaeroben Fermentation von desintegrierten Schlämmen mit Ozon wurde eine gesteigerte Biogasausbeute beobachtet. In der Studie von Bougrier et al. (2006) [123] wurde Belebtschlamm mit Ozon in Konzentrationen von $100 - 160 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{TR}}^{-1}$ behandelt und die Menge an Biogas nach einer Fermentationsdauer von 24 d quantifiziert. Die Biogasausbeute stieg in diesem Zeitraum um + 8 % ($100 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{TR}}^{-1}$) und + 25 % ($160 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{TR}}^{-1}$).

Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Erden und Filibeli (2011) [120] bei der Ozonierung von Belebtschlamm mit Konzentrationen von $100 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{TR}}^{-1}$ in einem Fermentationsversuch (35 d). Die kumulierte Methanmenge stieg im Vergleich zur Referenz um + 25 %. Die verbesserte Biogasausbeute wurde mit einem Zellaufschluss der vorliegenden Bakterien begründet. Durch das Aufbrechen der Zellstruktur wurden organische Zellinhaltsstoffe wie Proteine in die flüssige Phase überführt. Dieser Effekt wurde in verschiedenen Studien beobachtet. Durch den Zellaufschluss bei der Verwendung von Ozon stieg die Konzentration an löslichen organischen Verbindungen (DOC = *desolved organic carbon*) oder anders ausgedrückt, die Konzentration an extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) [120,121,123,125].

Die höhere Konzentration an verfügbaren Substraten für die Fermentation resultierte in einer gesteigerten Biogasausbeute. Weitere Effekte, die bei der Desintegration von Schlämmen mit Ozon auftreten, sind Veränderungen in der Partikelgrößenverteilung, dem Absetzverhalten, der Filtrierbarkeit und der Rheologie. Die Partikelgrößenverteilung verschiebt sich nach der Desintegration von Schlämmen mit Ozon zu kleineren Partikelgrößen. Erden und Filibeli (2011) [120] führen die Partikelverkleinerung auf Zersetzungsmechanismen der Partikelstruktur von Flocken und Mikroorganismen durch Ozon zurück.

Die Verkleinerung des mittleren Partikeldurchmessers (d_{50}) ist konzentrationsabhängig und für zwei Literaturstellen in *Abbildung 2-20* ausgewertet. Der Mediandurchmesser nimmt mit steigender Ozondosis linear ab. Ozonkonzentrationen von $100 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{TR}}^{-1}$ führen zu einer Verkleinerung des Mediandurchmessers von etwa 7 – 9 %. Bei einer Konzentration von $250 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{TR}}^{-1}$ beträgt die Abnahme ca. 16 %. Partikelgrößenreduktionen von ca. -70 % wurden in von Sun et al. (2011) [124] gemessen. Die Ergebnisse dieser Studie sind aufgrund einer anders definierten Ozondosis nicht mit den oben dargestellten Konzentrationen vergleichbar ($500 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{TOC}}^{-1}$, TOC = *total organic carbon*). Eine Umrechnung konnte aufgrund fehlender Angaben nicht erfolgen.

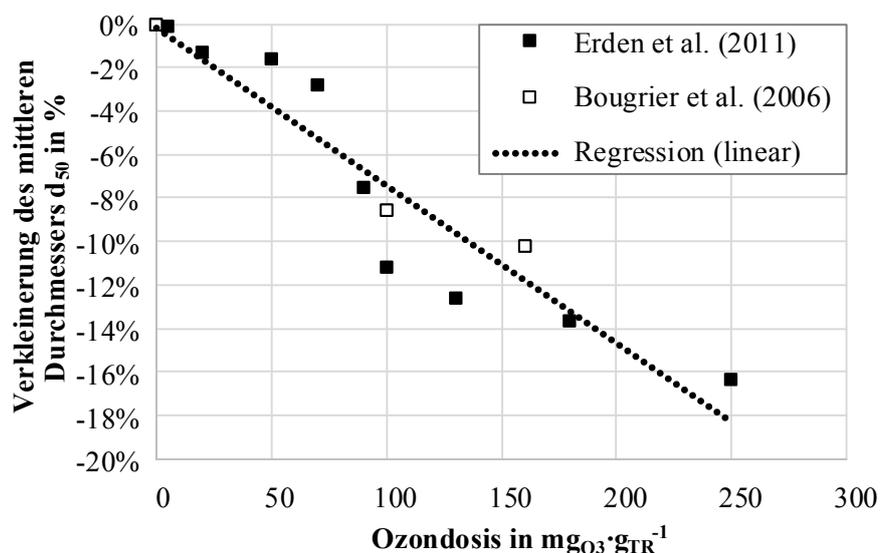


Abbildung 2-20: Verkleinerung des mittleren Partikeldurchmessers durch Ozon, ausgewertet auf Basis von [120,123]

In den oben beschriebenen Studien wurde eine Verkleinerung der Partikelgröße durch den Einsatz von Ozon festgestellt. Bei den gezeigten Beispielen wurde immer ein Vollstrom der Probe mit Ozon behandelt. Zu anderen Ergebnissen kamen Hwang et al. (2010) [104] bei der Desintegration von Überschussschlamm und einer anschließenden Rückvermischung mit dem unbehandelten Belebtschlamm. In der MBR-Anwendung wurde der Überschussschlamm mit einer Ozondosis von $12,9 \text{ mgO}_3 \cdot \text{gTR}^{-1}$ desintegriert. Die Oberflächenladung des behandelten Überschussschlammes wurde durch Ozon von einem Zetapotential von -20 mV auf $+12 \text{ mV}$ in den positiven Bereich angehoben. Bei der Vermischung mit dem unbehandelten Belebtschlamm wurde eine Koagulation beobachtet. Durch die gegensätzlich geladenen Proben wurde eine Partikelvergrößerung der Schlammflocken von $167 \mu\text{m}$ auf $213 \mu\text{m}$ um $+27,5 \%$ vermessen. Dieser Effekt zeigt deutliche Gemeinsamkeiten mit dem oben beschriebenen Koagulationsverhalten von Biopolymeren bei pH-Werten unterhalb des isoelektrischen Punktes (vgl. *Abschnitt 2.4.1*). Die vergrößerten Flocken zeigten, wie bei durch Säure koagulierten Proben, eine bessere Filtrierbarkeit mit Membranen (Mikrofiltration, $0,2 \mu\text{m}$). Die transmembrane Druckdifferenz stieg bei konstantem Membranfluss bei der desintegrierten Probe bei einer MBR-Anwendung nur um 10 kPa anstelle von 25 kPa im Referenzfall in einem Zeitraum von 8 Tagen an. Für die Betriebszeit der Anlage bedeutete dies eine verlängerte Betriebszeit bis zum nächsten Reinigungsintervall (14 statt 8 Tage) [104].

Der Einfluss von Ozon auf die Entwässerbarkeit und Filtrierbarkeit wird in der Literatur widersprüchlich beschrieben. Im Allgemeinen führt die Ozonierung von Schlämmen zu einem besseren Absetzverhalten [121]. Erfolgte die Bewertung der Filtrierbarkeit über die Bestimmung der kapillaren Fließzeit ($\text{CST} = \text{capillary suction time}$), wurde eine mitunter deutliche Verschlechterung des Entwässerungsverhaltens nach der Desintegration von Ozon gemessen [121,123]. In der Studie von Erden und Filibeli (2011) [120] wurde eine moderate Verbesserung des Entwässerungsverhaltens bis zu einer Ozondosis von $100 \text{ mgO}_3 \cdot \text{gTR}^{-1}$ festgestellt. Höhere Ozondosen führten zu einem deutlichen Anstieg der kapillaren Fließzeit und somit zu einem schlechteren Entwässerungsverhalten. In den

genannten Studien wurde die Verschlechterung der Entwässerung mit dem höheren Grad der Desintegration der Schlämme erklärt. Durch den Zellaufschluss wurden höhere Konzentrationen an EPS in der wässrigen Phase gelöst. Hohe Konzentrationen an organischen Substanzen wie Polysaccharide und Proteine (EPS) korrelieren mit einer geringeren Filtrierbarkeit und steigern die Foulingrate [5]. Andere Autoren berichten über einen deutlich gesteigerten Membranfluss bei der Desintegration von Belebtschlämmen [104], Algensuspensionen [67,125] und Industrieabwässern [72] mit Ozon bei getauchten Ultrafiltrationen und Querstromultrafiltrationen.

Bei der Ultrafiltration von Algensuspensionen steigt die transmembrane Druckdifferenz ohne Ozon in einer Zeit von 30 min auf 25 kPa (konstanter Fluss). Durch Vorbehandlung der Algensuspension mit $3000 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{DOC}}^{-1}$ wurde die transmembrane Druckdifferenz im gleichen Zeitraum auf 5 kPa begrenzt [125]. Sun et al. (2011) [124] zeigten, dass die Desintegration von Belebtschlamm mit einer Ozondosis von $180 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{TOC}}$ zu einer Reduktion der Foulingrate von -70% bei einer Mikrofiltration geführt hat. Er führte die Ergebnisse zurück auf eine deutliche Modifikation der Oberflächeneigenschaften und eine Zerkleinerung der biopolymeren Netzwerke (BPC = *biopolymer cluster*).

In den Studien von Wei et al. (2016) [67,125] wurde der Einfluss des Ozons auf die Deckschichtbildung untersucht. Bei der Desintegration mit Ozon wurden in der gebildeten Deckschicht reduzierte Deckschichthöhen bzw. höhere Porositäten der Deckschicht bestimmt. Die Porosität der Deckschicht stieg durch die Ozonbehandlung mit $3000 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{DOC}}^{-1}$ von $11,7 \%$ auf $24,7 \%$ [125]. Hwang et al. (2010) [104] zeigten bei der Ozonbehandlung eines Teilstroms mit einer Konzentration von $12,9 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{TR}}^{-1}$ und anschließender Rückvermischung (s.o.) eine Steigerung der Deckschichtporosität von 58% auf $74 - 78 \%$.

Untersuchungen der verschiedenen Einzelwiderstände nach dem Deckschichtmodell haben gezeigt, dass bei der Filtration von Algensuspensionen der Deckschichtwiderstand mit $86,5 \%$ gegenüber anderen Widerständen (Gelwiderstand, Porenverblockung und intrinsischem Membranwiderstand) dominiert. Durch die Ozonbehandlung wird der Deckschichtwiderstand signifikant reduziert. Weiterhin wurde eine geringe Reduktion von Gelwiderständen und Porenverblockung beobachtet [125]. Die Reaktion von Ozon mit der Organik der Algensuspension führte zu einer Verschiebung der lipophilen und hydrophilen Anteile in der Lösung. Durch Oxidation der Organik mit $1430 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{DOC}}^{-1}$ stieg der Anteil der hydrophilen Bestandteile von etwa 30% auf $37,5 \%$ während die lipophilen Bestandteile von 62% auf $47,5 \%$ fielen [67]. Der Anteil der transphilen Bestandteile stieg nur unwesentlich.

Die Oxidation der Algensuspension führte folglich zu einer Verschiebung zu hydrophilen Eigenschaften mit weiteren Vorteilen für die Membranbetriebszeit und Reinigungsmechanismen. Der Anteil des hydraulischen reversiblen Filterwiderstandes wurde durch die Ozonbehandlung mit zunehmender Ozondosis reduziert [67]. Neben der Verkleinerung der Partikelgröße wurden über verschiedene flüssigchromatographische Analysen (z. B. HPSEC = *high-pressure size exclusion chromatography*) Untersuchungen der molekularen Größenstruktur durchgeführt. Die Veränderungen durch die Desintegration mit Ozon auf organische Inhaltsstoffe ist in *Abbildung 2-21* auf Basis von [67] dargestellt. Die Referenz ($0 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{L}^{-1}$) zeigt einen ausgeprägten Peak im Bereich der Biopolymere

(Polysaccharide, Proteine, Huminstoffe etc.). Steigende Ozondosen vermindern den Biopolymerpeak deutlich unter der Zunahme von hochmolekularen Substanzen (1000 – 10000 Da).

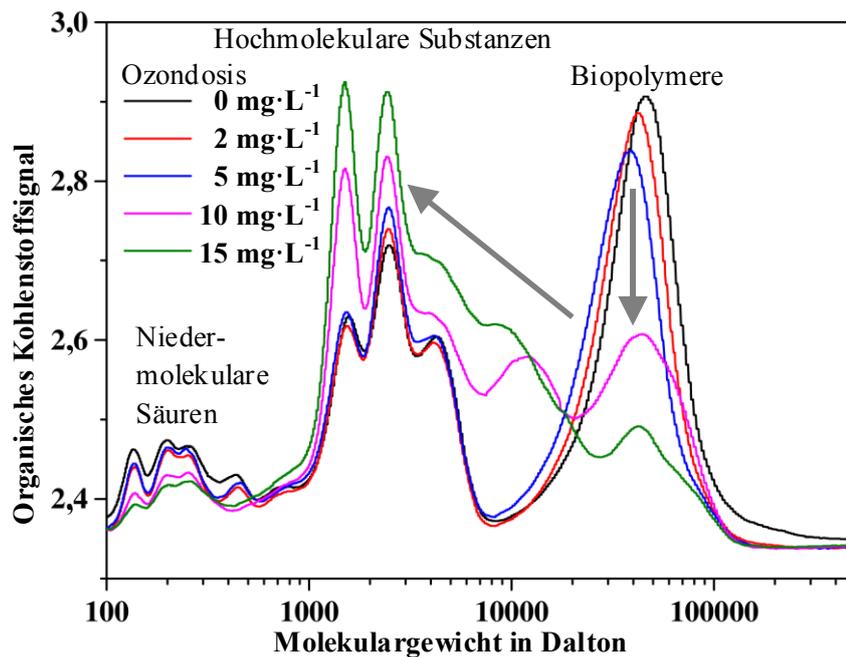


Abbildung 2-21: Veränderung der Größen organischer Verbindungen in Abhängigkeit von der Ozondosis, HPSEC-Analyse: Algensuspension, DOC = $10,5 \pm 0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Ozondosis von $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ entspricht $1430 \text{ mg}_{\text{O}_3}\cdot\text{g}_{\text{DOC}}^{-1}$, modifiziert nach [67]

Wei et al. (2016) [67] führten die Zunahme der hochmolekularen Substanzen auf den Abbau der Biopolymere zurück. Bei einer Ozondosis von $15 \text{ mg}_{\text{O}_3}\cdot\text{L}^{-1}$ (entspricht $1430 \text{ mg}_{\text{O}_3}\cdot\text{g}_{\text{DOC}}^{-1}$) wurde der Biopolymerpeak nahezu vollständig reduziert, während im Bereich hochmolekularer Substanzen zwei ausgeprägte Peaks entstanden sind. Auf die niedermolekularen Säuren ist der Einfluss des Ozons gering.

Der Strukturabbau von Biopolymeren und die Verschiebung zu kleineren Molekülgrößen im Bereich von 1000 – 10000 Da zeigt einen Einfluss auf die Viskosität der Fluide. Uzun et al. (2012) [126] zeigten bei der Ozonierung von Weizenproteinen eine Verschiebung der Fließgrenze und somit, dass die ozonierte Probe in Vergleich zur Referenz verbesserte Fließeigenschaften aufweist.

Bougrier et al. (2006) [123] stellten bei der Desintegration von Belebtschlamm mit einer Ozondosis von $100 \text{ mg}_{\text{O}_3}\cdot\text{g}_{\text{TR}}^{-1}$ einen Abbau der Strukturviskosität und eine Verschiebung der Viskosität in Richtung der Wasserviskosität fest. Die Viskosität bei einer Scherrate von 50 s^{-1} wurde durch die Ozonbehandlung von 51 mPa·s auf 11 mPa·s reduziert. Der Abbau der Strukturviskosität wurde durch die Änderung des Fließindex nach dem Modell von Ostwald/de Waele quantifiziert. Der Fließindex der Referenz zeigte mit einem Wert von $n = 0,42$ strukturviskoses Fließverhalten. Nach der Ozonbehandlung stieg der Fließindex auf $n = 0,65$. Der Abbau der Strukturviskosität steht in engem Zusammenhang mit der Größe und Konzentration von Biopolymeren. Wie oben gezeigt, hat die Ozonierung einen deutlichen Einfluss auf die Größe der Biopolymere und somit auf das rheologische Fließverhalten.

3 Material und Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 19 verschiedene Biogasanlagen aus Deutschland, den Niederlanden und der Schweiz beprobt (Tabelle 3.8). Es wurden 31 Proben aus 12 NawaRo-Biogasanlagen und 11 Proben aus 7 Kofermentationsanlagen auf ihre physikalisch/chemischen Parameter untersucht (Stichprobenumfang $n = 42$). Die Biogasanlagen in Deutschland befinden sich überwiegend in Niedersachsen und Nordrhein-Westfalen in den Bereichen hoher Veredelungsdichte (z. B. Raum Steinfurt, Raum Cloppenburg und Grafschaft Bentheim). Die Größe der Biogasanlagen zeigte eine hohe Varianz, das Intervall der installierten Leistung lag zwischen 0,5 und 6,0 MW_{el}. Die Anlage NawaRo VII und Kofermentation IV bereiten Biogas auf (z. T. neben einem BHKW) und speisen in das Erdgasnetz ein. Die Fütterung der NawaRo-Anlagen bestand im Durchschnitt zu 41 % aus Maissilage, 36 % Rinder-/ Schweinegülle und ca. 5 % aus Festmist. Weitere 18 % setzen sich aus verschiedenen Substraten wie Ganzpflanzensilage, Grassilage oder Verdünnungswasser zusammen. Eine Übersicht der Substratzusammensetzung aller beprobter Biogasanlagen ist im Anhang dargestellt (Tabelle A.1). Bei Kofermentationen ist die Substraterfassung weniger transparent und bekannt. Diese Biogasanlagen verarbeiten in Abhängigkeit von der regionalen und saisonalen Verfügbarkeit eine Vielzahl von Substraten aus Industrieüberhängen und Reststoffen. Als Substrate werden häufig Mischungen aus Lebensmittlrückständen, Resten der Biodieselproduktion und Fetten/Flotaten eingesetzt.

Tabelle 3.8: Übersicht der beprobten NawaRo- und Kofermentationsanlagen

Biogasanlage	P_{el} MW _{el}	Probenanzahl ---	Biogasanlage	P_{el} MW _{el}	Probenanzahl ---
NawaRo I	0,5	4	NawaRo XI	1,8	7
NawaRo II	4,7	2	NawaRo XII	1,3	3
NawaRo III	0,5	2	Koform. I	1,7	2
NawaRo IV	1,3	3	Koform. II	1,0	1
NawaRo V	0,6	2	Koform. III	0,8	3
NawaRo VI	1,1	2	Koform. IV	---	1
NawaRo VII	2,4	2	Koform. V	1,6	1
NawaRo VIII	0,7	2	Koform. VI	6,0	1
NawaRo IX	---	1	Koform. VII	3,1	2
NawaRo X	1,0	1			

3.1 Pilotstandorte

Die Versuche im Pilotmaßstab wurden an zwei Standorten in Deutschland durchgeführt. Ein Standort befindet sich in Niedersachsen (Grafschaft Bentheim) und ein weiterer Standort in Nordrhein-Westfalen (Kreis Steinfurt). Beide Standorte zeichnen sich durch einen lokalen Nährstoffüberschuss an Phosphor oder Stickstoff aus. Aus diesem Grund besteht Interesse, eine Nährstoffentfrachtung der Region durch die Aufbereitung des Gärrestes zu untersuchen. Die NawaRo-Anlagen haben eine

elektrische Leistung von 1,27 – 2,50 MW_{el} (Tabelle 3.2). Für beide Anlagen besteht ein Wärmekonzept über Holz Trocknung, Fermenterheizung und Fernwärme/Satelliten-BHKW. Beide Anlagen werden mesophil betrieben (39,5 – 42 °C) und haben eine Verweilzeit von 40 – 65 Tagen. Die Substratzusammensetzung der Anlagen besteht zu 36 – 51 % aus Maissilage und 36 – 37 % aus Gülle. Weitere Substrate sind Hafer/GPS und Zuckerrüben. Diese Anteile unterliegen größeren saisonalen Schwankungen und richten sich nach der Verfügbarkeit der Substrate.

Tabelle 3.2: Prozessparameterübersicht der Biogasanlagen des Standorts 1+2

Prozessparameter	Standort 1	Standort 2
Elektrische Leistung	2,5 MW _{el}	1,27 MW _{el}
Betriebstemperatur	40 – 42 °C	39,5 – 40 °C
Fermentationsverweilzeit	60 – 65 d	40 – 45 d
Fütterungsstrategie	36 % Rindergülle, 36 % Maissilage, 28 % Zuckerrübe	37 % Gülle/Mist 51 % Maissilage 12 % Hafer/GPS
Gärrestendlager-Volumen	15800 m ³	13000 m ³
Jährliche Gärrestmenge	35000 – 55000 m ³ /a	30000 – 35000 m ³ /a
Trockenrückstand Gärrest	5,8 ± 0,4 %	7,7 ± 0,5 %
Org. Trockenrückstand Gärrest	72,8 ± 1,0 %	71,2 ± 0,2 %
pH-Wert Gärrest	7,7 ± 0,2	7,8 ± 0,0

Durch eine jährliche Gärrestmenge von 30000 – 55000 m³·a⁻¹ können beide Standorte eine Lagerkapazität für einen Zeitraum von 3,5 – 5,5 Monaten für Gärreste vorweisen. Nach der aktuellen Düngerverordnung DüV 2017 [11] müssen in Zukunft weitere Lagertanks mit einem Volumen von etwa 6700 m³ (Standort 1) beziehungsweise etwa 3250 m³ (Standort 2) nachgerüstet und/oder eine Aufbereitungstechnik vorgewiesen werden (§ 12, 2017).

Die vorgeschriebene Lagerkapazität entspricht 6 Monaten für flüssige Wirtschaftsdünger oder Gärrestrückstände. Der Trockenrückstand liegt zwischen 5,8 und 7,7 % mit einem organischen Anteil von 71,2 – 72,8 %. Der pH-Wert liegt im leicht basischen Bereich (7,7 – 7,8). Die physikalisch-chemischen Parameter unterliegen geringen Standardabweichungen.

3.2 Versuchsanlagen

Im folgenden Abschnitt werden die verschiedenen Versuchsanlagen des Projektes dargestellt. Es wurden drei Versuchsmaßstäbe untersucht: 1) Labor-, 2) Technikums- und 3) Pilotmaßstab (*Abbildung 3-1*). In allen Maßstäben wurde der Gärrest durch eine Fest-/Flüssigtrennung mit einer Zentrifuge vorsepariert, im Pilotmaßstab zusätzlich mit einem Presseseparator vorentwässert. Die Anlagenleistung variiert von 1,6 L·h⁻¹ im diskontinuierlichen Betrieb (Labormaßstab) bis hin zu 3 – 5 m³·h⁻¹ im kontinuierlichen Betrieb (Pilotmaßstab). Der Überstand der Zentrifugation (Zentrat) wurde bei einigen Versuchskonfigurationen mit Ozon vorbehandelt. Die Ozonleistungen lagen zwischen 0,13 und 980 g·h⁻¹ (*scale-up* Faktor = 7500). Im Labormaßstab wurde eine *dead-end* Ultrafiltration mit einer Membranfläche von 0,0033 m² eingesetzt.

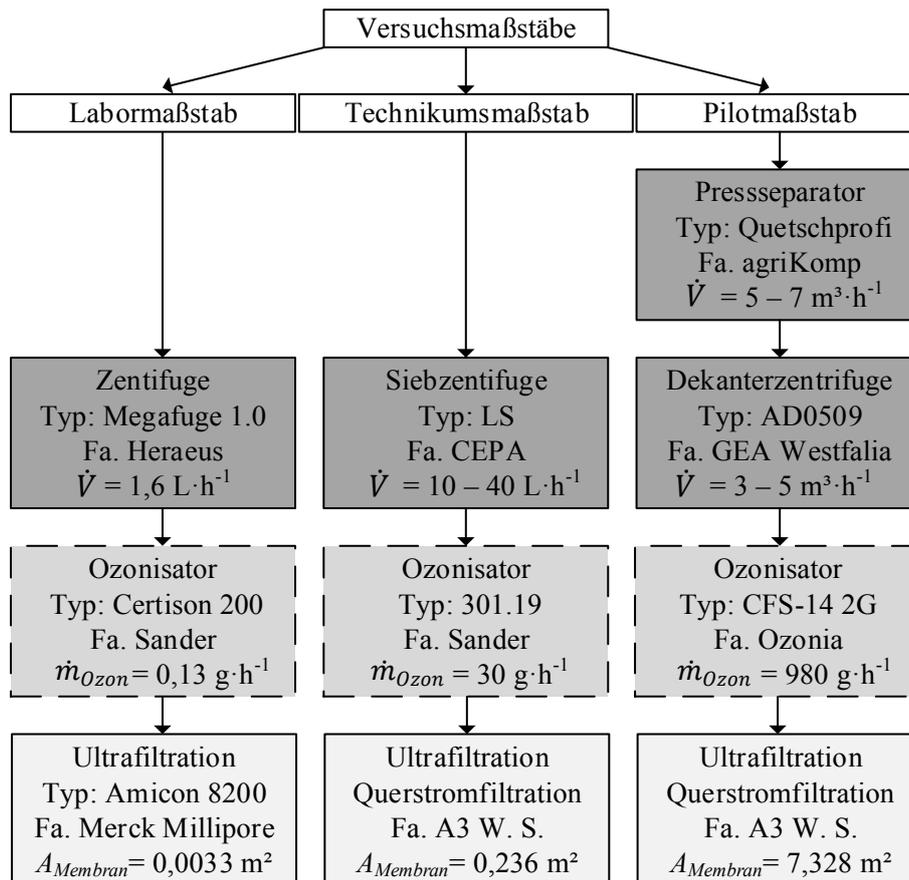


Abbildung 3-1: *Scale-up* Struktur für Labor-, Technikums-, Pilotmaßstab bestehend aus Presseseparator, Zentrifugen, optionale Ozonisatoren und Ultrafiltrationen

Im Technikums- und Pilotmaßstab wurden Querstromfiltrationen eingesetzt, die mit einem oder mehreren Membranen pro Modul ausgestattet waren. Die Membranflächen betragen 0,236 m² (Technikumsmaßstab) und 7,328 m² (Pilotmaßstab). Der *scale-up* Faktor bei der Ultrafiltration beträgt etwa Faktor 2200.

3.2.1 Presseseparator/Zentrifugen

Die Separation durch Presseseparatoren und Zentrifugation stellt den ersten Aufbereitungsschritt für die Gärrestaufbereitung dar. Im **Labormaßstab** erfolgte dies mit einer Zentrifuge Megafuge 1.0 (Fa. Heraeus) bei einer relativen Zentrifugalbeschleunigung von $RZB = 3493 \text{ g}$ im diskontinuierlichen Betrieb. Die Zentrifugationsdauer betrug 10 min und das Füllvolumen 0,4 L (vgl. *Tabelle 3.3*). Die Separationsleistung lag durch die chargenweise Betriebsweise bei ca. $1,6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

Um die Separationsleistung zu verbessern, wurden verschiedene kationische polymere Flockungsmittel eingesetzt (Typ Superfloc C-491 bis C-496, Fa. Kemira). Die kationischen Flockungsmittel sind je nach Typ verschieden stark geladen und haben eine Molekularmasse von $3\cdot 10^6$ bis $4\cdot 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Polymere wurden in Konzentrationen von $0 - 6 \text{ g}_{\text{Polymer}}\cdot\text{kg}_{\text{TR}}^{-1}$ getestet. Die polymeren Flockungsmittel zeigen eine biologische Abbaubarkeit von 20 % in 2 Jahren, die nach aktueller Düngemittelverordnung (DüMV 2017) für synthetische Flockungsmittel gefordert wird [127].

Tabelle 3.3: Vergleich der eingesetzten Fest-/Flüssigseparatoren

Bezeichnung	Hersteller/ Typ	Arbeitsweise	RZB in g
Laborzentrifuge	Heraeus/Megafuge 1.0	Diskontinuierlich	3493
Siebzentrifuge	CEPA Zentrifugenbau GmbH/LS	Semikontinuierlich	2200
Dekanter	GEA Westfalia Separator/ AD0509	Kontinuierlich	3400
Presseseparator	Quetschprofi/agriKomp	Kontinuierlich	---

Die Zentrifugation im **Technikumsmaßstab** erfolgte mit einer Siebzentrifuge Typ LS (Fa. CEPA Zentrifugenbau) im semikontinuierlichen Betrieb bei 2200 g. Das Innenvolumen der Siebtrommel betrug 2 L. Die Separationseinheit besteht aus einer gelochten Trommel mit eingelegtem Siebfilter mit einer Maschenweite von 120 µm. Der Gärrest wurde kontinuierlich mit einer Schlauchpumpe Typ 603UR/01 (Fa. Watson-Marlow) in die Zentrifuge gefördert, bis das Trommelvolumen von 2 L mit Feststoff gefüllt war. Nach einer vollständigen Entleerung wurde die Zentrifuge mit demselben Sieb weiterverwendet. Das Zentrat wurde über einen seitlichen Auslass aufgefangen. Die Separationsleistung betrug je nach Gärrest 10 – 40 L·h⁻¹.

Die Feststoffabscheidung im **Pilotmaßstab** erfolgte über eine kombinierte Fest-/Flüssigtrennung, bestehend aus einem Presseseparator und einer Dekanterzentrifuge (vgl. *Abbildung 3-2* und *Abbildung 3-3*). Der Presseseparator (Typ Quetschprofi, Fa. agriKomp) hat einen volumetrischen Durchsatz von 5 – 7 m³·h⁻¹ und arbeitet mit einem Trennsieb mit 0,5 – 1,0 mm Maschenweite. Der Gärrest aus dem Endlager wird über eine Zahnradpumpe (P-01) durch den Separator gefördert. Dabei entsteht ein Feststoff, der über Fördertechnik abtransportiert und gesammelt wird. Die dünne Phase wird von der Pumpe P-03 je nach Ventilstellung (H-05 und H-06) durch einen Verweilzeitank gefördert oder dem Dekanter direkt zugeführt. Im Verweilzeitank (Verweilzeit 5 – 7 Minuten) findet nach einer intensiven Kontaktphase eine Ruhephase statt, sodass organische Agglomerate zwischen Gärrest und Polymerlösung ausgebildet werden können. Die Polymerlösung (B-01, ca. 0,5 Gew.-%) wird im definierten Konzentrationsverhältnis (erfasst über FI01 und FI02) mit der vorseparierten Phase vermischt. Der Dekanter trennt anschließend in eine feste Phase und ein Zentrat. Der Feststoff wird gesammelt und entweder getrennt vom Feststoff des Presse separators oder gemeinsam gelagert. Das Zentrat wird gesammelt und von der Feedpumpe der Ultrafiltrationsstufe angesaugt.

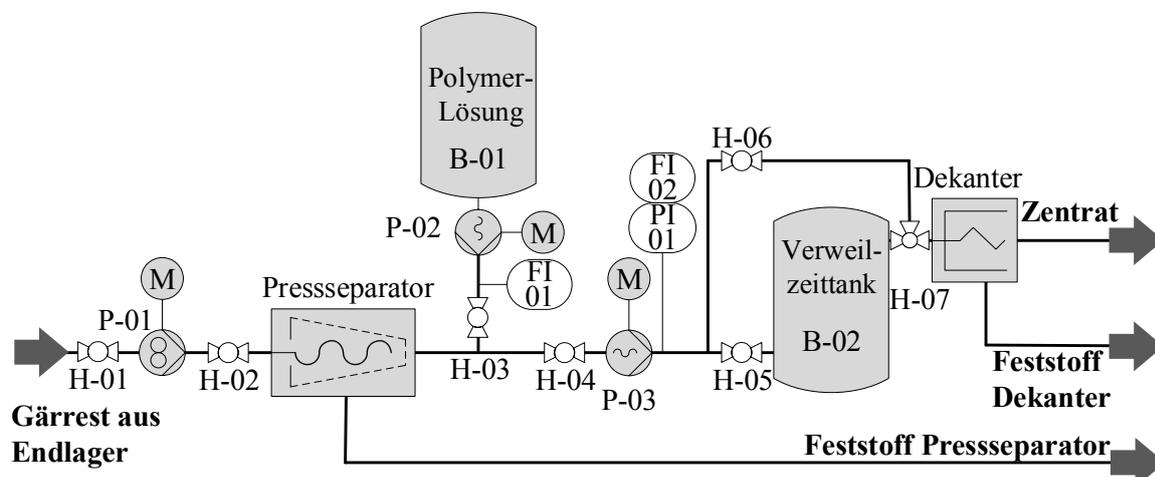


Abbildung 3-2: Verfahrensfließbild Fest-/Flüssigtrennung, Presseseparator/Dekanterzentrifuge

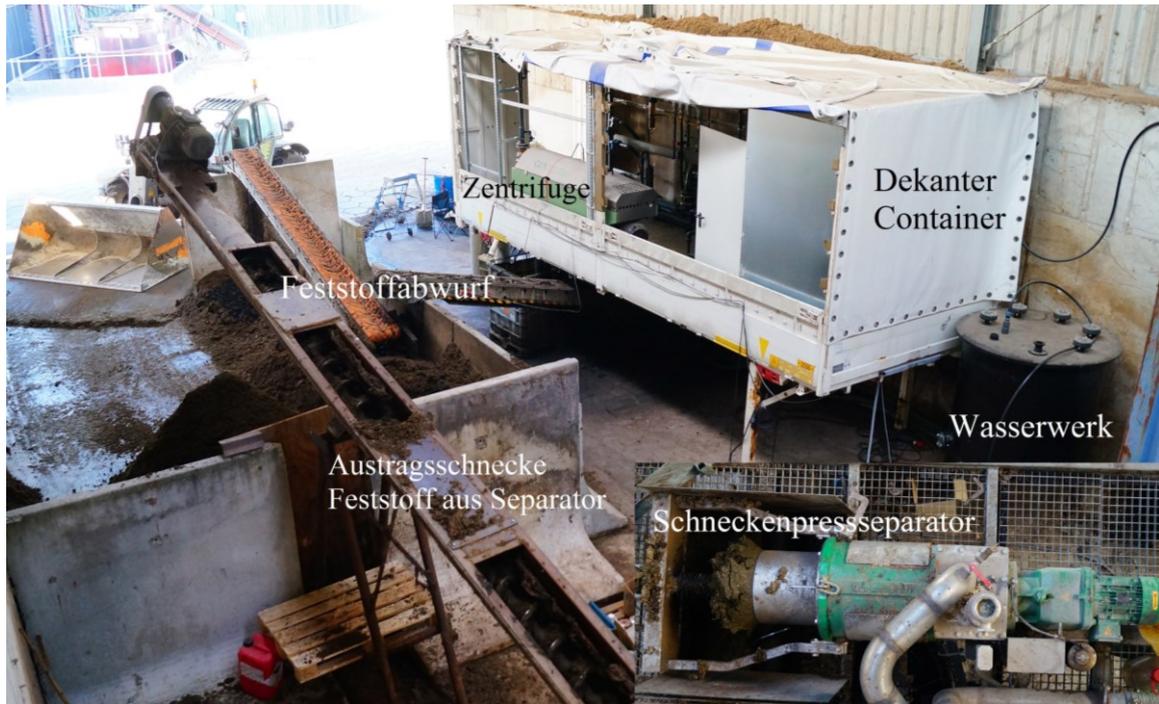


Abbildung 3-3: Aufnahme der Fest-/Flüssigtrennung bestehend aus Presseseparator und Dekanterzentrifuge am Standort 1

3.2.2 Ultrafiltrationsanlagen

Die Ultrafiltrationsleistung wurde im Labormaßstab, Technikumsmaßstab und im Pilotmaßstab untersucht. Die Anlage im Labormaßstab ist Eigentum der Hochschule Osnabrück, die Anlagen im Technikumsmaßstab und Pilotmaßstab wurden an den verschiedenen Standorten in Nordwestdeutschland von der Fa. A3 Water Solutions zur Verfügung gestellt.

Im **Labormaßstab** wurde eine Membrantestzelle Amicon 8200 (Fa. Merck Millipore) verwendet. Es handelt sich um eine *dead-end* Filtration mit eingesetztem Rührer (vgl. *Tabelle 3.4*). Die Ultrafiltrationsmembran hatte eine Trenngrenze von $0,04 \mu\text{m}$ (Polyethersulfon UP 150, Fa. Microdyn-Nadir GmbH) und wurde bei einer Temperatur von $\vartheta = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, einem transmembranen Druck von $\Delta p = 1 \text{ bar} \pm 0,1 \text{ bar}$ und einer Rührerdrehzahl von $n = 120 \text{ min}^{-1} \pm 10 \text{ min}^{-1}$ betrieben. Für jeden Versuch wurde eine neue Membran verwendet. Die Flussleistung über der Ausbeute der Membrantestzelle wurde zwischen 0 und 15 % Ausbeute mit einer Laborwaage Secura 2102-1S (Fa. Sartorius) protokolliert. Bei einer Ausbeute von 10 – 15 % blieb die mittlere Flussleistung der Membran mit einer Standardabweichung von $\pm 5 \%$ konstant. Der Mittelwert des stationären Bereiches wurde für die Flussbewertung der verschiedenen Verfahren verwendet.

Im **Technikumsmaßstab** und **Pilotmaßstab** wurden keramische $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Membranen (UF 150, Fa. Atech) mit einer Trenngrenze von $0,05 \mu\text{m}$ beziehungsweise 150 kDa eingesetzt. Die Modullänge betrug in beiden Fällen 1,2 m, der Bohrungsdurchmesser 3,3 mm. Im Technikumsmaßstab wurde eine Membraneinheit im Modul verbaut, im Pilotmaßstab 31 Membraneinheiten, was zu einer Filtrationsfläche von $0,236 \text{ m}^2$ und $7,328 \text{ m}^2$ führte.

Tabelle 3.4: Vergleich geometrische Parameter/ Prozessbedingungen der Ultrafiltrationen

Parameter	Labormaßstab	Technikumsmaßstab	Pilotmaßstab
Typ	<i>dead-end</i> Filtration	Querstrom-filtration	Querstrom-filtration
Modulanzahl	1	1	31
Modullänge	---	1,20 m	1,20 m
Anzahl Bohrungen	---	19	589
Bohrungsdurchmesser	---	3,3 mm	3,3 mm
Gesamtmembranfläche	0,0033 m ²	0,236 m ²	7,328 m ²
Porengröße	0,04 µm	0,05 µm	0,05 µm
Temperatur	20 ± 2 °C	20 – 80 °C	20 – 80 °C
Transmembraner Druck	1 bar ± 0,1 bar	1 – 4 bar	1 – 5 bar
Strömungsgeschwindigkeit	Rührer 120 min ⁻¹ $w_{Umfang} = 0,309 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	1 – 5 m·s ⁻¹	1 – 5 m·s ⁻¹
Ausbeute	0 – 15 %	0 – 40 %	70 %

Die Prozessparameter Temperatur ϑ , transmembrane Druckdifferenz Δp , Überströmungsgeschwindigkeit w und Ausbeute Y wurden bei den Anlagen im Technikumsmaßstab und Pilotmaßstab jeweils einzeln variiert, um den Einfluss des Parameters auf den Prozess quantifizieren zu können. Da sich die konstanten Prozessgrößen je nach Anlage unterscheiden, sind die genauen Werte an den jeweiligen Abbildungen benannt.

- 1) Temperaturtest:
 $20 \text{ °C} \leq \vartheta \leq 80 \text{ °C}$, $\Delta p = \text{const.}$, $w = \text{const.}$, $Y = \text{const.}$
- 2) Änderung der transmembranen Druckdifferenz:
 $0,2 \leq \Delta p \leq 4,0 \text{ bar}$, $\vartheta = \text{const.}$, $w = \text{const.}$, $Y = \text{const.}$
- 3) Änderung der Überströmungsgeschwindigkeit:
 $0,5 \leq w \leq 5,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $\vartheta = \text{const.}$, $\Delta p = \text{const.}$, $Y = \text{const.}$
- 4) Ausbeutetest (entfällt für Pilotanlage, da kontinuierlicher Betrieb):
 $0 \% \leq Y \leq 50 \%$, $\vartheta = \text{const.}$, $\Delta p = \text{const.}$, $w = \text{const.}$

Ein Verfahrensfließbild der Pilotanlage und eine Aufnahme der Anlage sind in *Abbildung 3-4* und *Abbildung 3-5* dargestellt. Das Verfahrensprinzip der Anlage im Technikumsmaßstab ist mit der Pilotanlage vergleichbar, jedoch weniger automatisiert und mit weniger Messtechnik ausgestattet. Das Zentrat des Dekanters wird im Behälter B-01 gesammelt und über die Pumpen P-01 und P-02 auf Betriebsdruck (1 – 5 bar) und die notwendige Überströmungsgeschwindigkeit (0,5 – 5,5 m·s⁻¹) gebracht. Das Zentrat wird über das keramische Modul (F-02) in die Permeat- und Retentatphase aufgetrennt. Beide Phasen können je nach Betriebsweise vollständig oder teilweise in den Arbeitstank zurückgeführt werden. Im kontinuierlichen Betrieb wird das Retentat über das gesteuerte Ventil (V-02) aus dem Prozess geführt, Permeat verlässt den Prozess drucklos über das Ventil H-08. Die Ausbeute von 70 % wird dabei automatisch geregelt, indem die jeweiligen Volumenströme über die magnetisch-induktiven Durchflussmesser FISA01 und FI02 erfasst werden. In einem Intervall von

5 Minuten (Pilotanlage) wird für 0,1 s eine zyklische Rückspülung von Permeat durch das Modul ausgelöst. Gesammeltes Permeat im Behälter B-02 wird dabei durch Druckluft für kurze Zeit rückwärts durch das Modul geleitet, um die Deckschicht abzulösen und in die Bulkphase zu überführen. Diese Möglichkeit ist bei der Anlage im Technikumsmaßstab nicht gegeben. Bei der Pilotanlage werden alle Volumenströme, Drücke und Temperaturen im Steuerungskasten von der SPS ausgewertet und dargestellt. Bei der Anlage im Technikumsmaßstab werden alle Prozessparameter lokal angezeigt und müssen händisch ausgewertet und eingestellt werden.

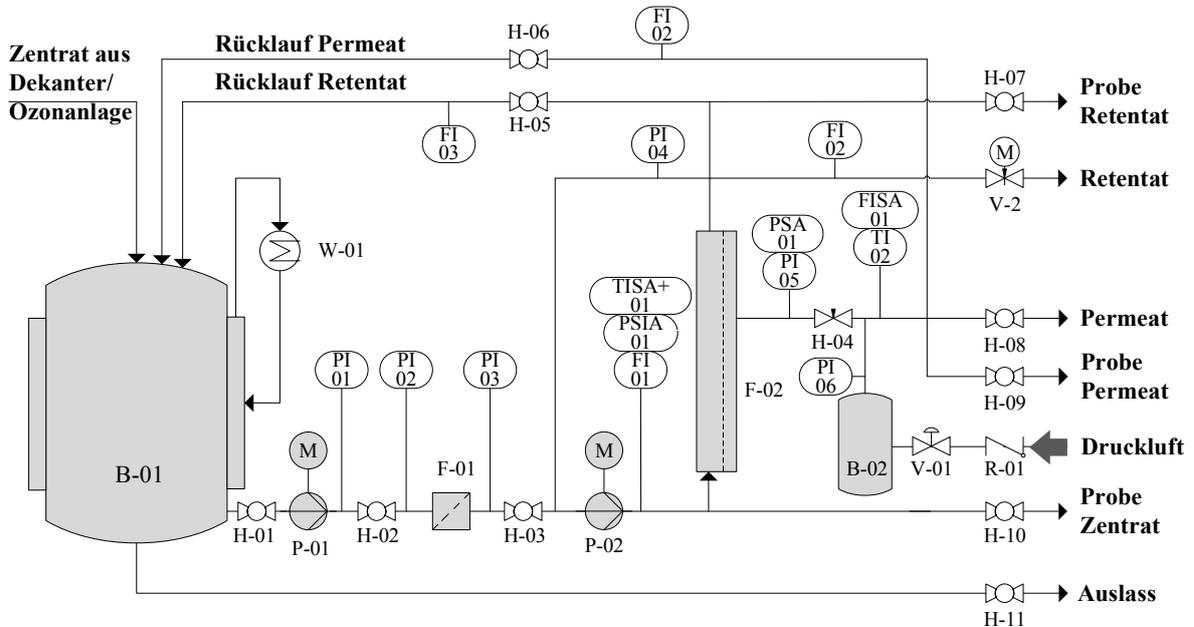


Abbildung 3-4: Verfahrensfliessbild der Ultrafiltrationsstufe im Pilotmaßstab

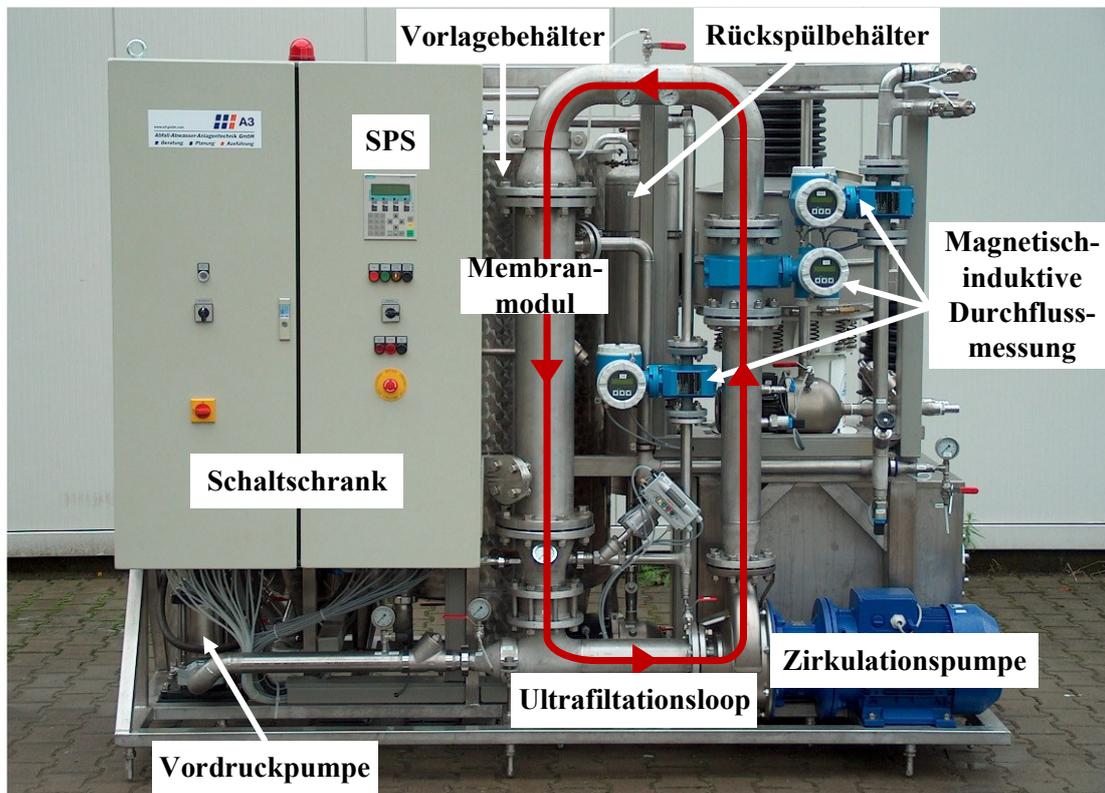


Abbildung 3-5: Aufnahme der Ultrafiltrationsstufe im Pilotmaßstab (Foto: Fa. A3)

Die Bewertung der Ultrafiltrationsoptimierung erfolgte über den Fluxfaktor F , der dem Quotienten aus Membranfluss nach ($J_{P,optimiert}$) und vor der Optimierung ($J_{P,Referenz}$) entspricht (Gl. 3.33). Im linearen Einflussbereich der transmembranen Druckdifferenz (Δp) auf den Membranfluss (J_P) kann die Permeabilität (P) berechnet werden. Die Permeabilität entspricht dem Quotienten aus Membranfluss und transmembraner Druckdifferenz (Gl. 3.34).

$$F = \frac{J_{P,optimiert}}{J_{P,Referenz}} \quad (Gl. 3.33)$$

$$P = \frac{J_P}{\Delta p} \quad (Gl. 3.34)$$

3.2.3 Umkehrosmoseanlage

Im **Pilotmaßstab** wurde das Permeat der Ultrafiltration durch eine dreistufige Umkehrosmosemembran aufgereinigt. Die dreistufige Umkehrosmose wurde bei Drücken von 12 – 60 bar, Temperaturen von 20 – 35 °C und Ausbeuten von 70 – 80 % betrieben. Die verbaute Filtrationsfläche der drei Anlagen beträgt in Summe 137,2 m². Ein Verfahrensfließbild ist in *Abbildung 3-6* dargestellt. Um einen ausreichend hohen Rückhalt für das gelöste Ammoniak realisieren zu können, wurde das Permeat der Ultrafiltration zuvor leicht angesäuert auf einen pH-Wert von 6,6 – 6,8. Der erniedrigte pH-Wert führt zu einer Gleichgewichtsverschiebung des Ammoniak-Ammonium-Gleichgewichtes auf die Seite des Ammoniums, was zu einem wesentlich erhöhten Rückhalt der Komponente auf der Umkehrosmosemembran führte (vgl. *Abschnitt 2.4.1*). Die Umkehrosmosestufe I (UO I) wird über eine Vordruck- und Hochdruckpumpe bei 40 – 60 bar betrieben. Der Betriebsdruck der 1. Stufe wird über das Ventil H-01 eingestellt. Der Druck des Permeates der UO I wird über zwei Kreiselpumpen auf jeweils 6 und 12 bar angehoben und durchströmt beide Membranmodule. Die Prozessdrücke werden über die Ventile H-02 und H-03 eingestellt. Das Konzentrat der UO II und III wird vor die erste Stufe (UO I) geleitet, um die Prozesswasserausbeute zu steigern. Die höchste Konzentration an Salzen liegt demnach im Konzentrat der UO I vor. Dieses Konzentrat wird aus dem Prozess als flüssiger Nährstoffdünger abgeführt.

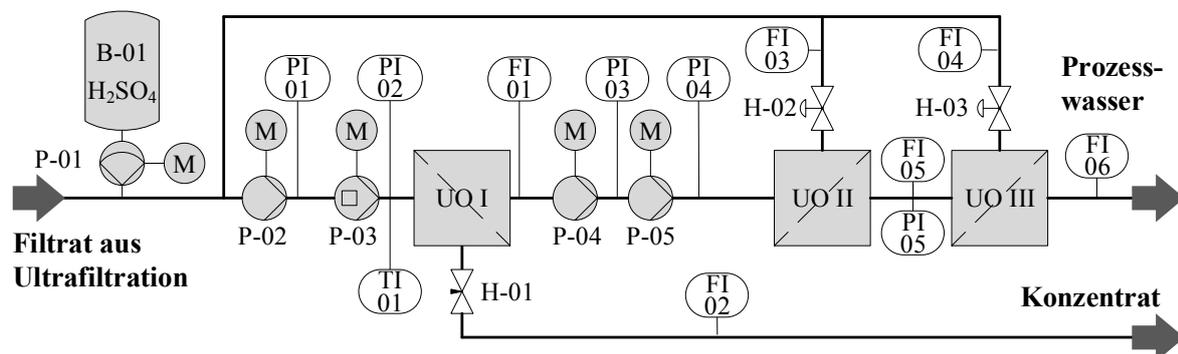


Abbildung 3-6: Verfahrensfließbild der Umkehrosmoseeinheit im Pilotmaßstab

3.2.4 Ozonanlagen

Die Ozonierung der Gärrestzentrate erfolgte in drei Maßstäben im Batchbetrieb mit Volumina von 0,23 L bis 10000 L bei Umgebungstemperatur (20 °C) und leichtem Überdruck (*Tabelle 3.5*). Im

Labormaßstab wurde ein Ozonisator Certizon 200 (Fa. Sander) mit einer Ozonleistung von $0,134 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ mit Luft aus Ausgangsmedium verwendet. Bei der Verwendung von Luft wurden niedrige Ozonkonzentrationen von ca. $1,6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ erreicht. Die Reaktionszeit der Versuche lag von 60 – 120 Minuten. Während der Reaktion wurde ca. $0,1 - 1 \text{ mL}$ Entschäumer eingesetzt (Typ: geheim, Fa. BASF), um die Oberflächenspannung herabzusetzen und ein Überschäumen zu vermeiden. Die Versuchsanlage im **Technikumsmaßstab** wurde mit technischem Sauerstoff betrieben. Die Ozonkonzentration in Ozon/Sauerstoffgemisch lag zwischen 45 und $120 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. Die Ozonleistung der Anlage betrug $30 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, das Arbeitsvolumen $30 - 40 \text{ L}$. Im Technikumsmaßstab wurde Kühlwasser mit einer Temperatur von $15 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Durchfluss von $50 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ eingesetzt.

Tabelle 3.5: Vergleich der Leistungsdaten und Prozessbedingungen der Ozonanlagen

Parameter	Labormaßstab	Technikumsmaßstab	Pilotmaßstab
Ozongenerator	Certizon 200	301.19	CFS-14 2G
Hersteller	Sander	Sander	Ozonia
Gasversorgung	Luft	Techn. Sauerstoff	Techn. Sauerstoff
Arbeitsweise	Batch	Batch	Batch
Ozonleistung	$0,134 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$	$30 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$	$980 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$
Ozonkonzentration	ca. $1,6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$	$45 - 120 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$	$50 - 150 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$
Gasdurchsatz	$100 \text{ L}_\text{N}\cdot\text{h}^{-1}$	$600 \text{ L}_\text{N}\cdot\text{h}^{-1}$	$14500 \text{ L}_\text{N}\cdot\text{h}^{-1}$
Kühlbedarf	---	H_2O ($15 \text{ }^\circ\text{C}$), $50 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$	H_2O ($15 \text{ }^\circ\text{C}$), $1100 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$
Arbeitsvolumen	$0,23 \text{ L}$	$30 - 40 \text{ L}$	10000 L
Temperatur	$20 \text{ }^\circ\text{C}$	$20 \text{ }^\circ\text{C}$	$20 \text{ }^\circ\text{C}$
Druck	$1,1 \text{ bar}_\text{abs}$	$1,4 \text{ bar}_\text{abs}$	$1,5 \text{ bar}_\text{abs}$

Die Anlage im Pilotmaßstab (*Abbildung 3-8*) wurde mit einem volltechnischen Ozongenerator (Typ: CFS-14 2G, Fa. Ozonia) mit Sauerstoff betrieben. Die Ozonleistung im Betrieb betrug $980 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ (Konzentrationen etwa $100 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$). Das Zentrat des Dekanters wurde durch die Pumpe P-01 in den Vorlagetank (B-01) gefördert. Zu Versuchsbeginn wurden sowohl der Vorlagetank (B-01) als auch der Ozonreaktor (B-02) mit Zentrat befüllt, sodass das aktive Reaktionsvolumen bei 10 m^3 lag (vgl. *Abbildung 3-7*). Während des Versuchsbetriebs wurde das Material mit der Kreiselpumpe P-02 mit einem Volumenstrom von $7 - 8 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ im Kreis zirkuliert. Über einen Venturiinjektor wurde das Ozon/Sauerstoffgemisch in die flüssige Phase eingetragen und in den Ozonreaktor gefördert. Die Reaktion von Ozon mit der vorliegenden Organik fand vollständig im Ozonreaktor statt, sodass im Bereich des Vorlagetankes keine Sicherheitstechnik benötigt wurde, da keine Ex-Zonen entstanden. Der Ozoncontainer ist mit umfangreicher Sicherheitstechnik wie einer Sauerstoff-, Ozonmessung und einem Brandmelder ausgestattet. Voralarme werden optisch angezeigt, Alarme bei kritischen Ozonkonzentrationen ($> 0,1 \text{ ppm}$) werden optisch und akustisch angezeigt, setzen die Anlage stromlos und unterbinden somit die weitere Produktion von Ozon und dessen Austreten. Nach einer Reak-

tionszeit von 2 – 4 h wurden spezifische Ozonkonzentrationen von 20 – 30 $\text{g}_{\text{Ozon}} \cdot \text{kg}_{\text{OTR}}^{-1}$ in das Medium eingebracht, und das Probenvolumen von 10 m^3 wurde zur Ultrafiltration gefördert (vgl. *Abbildung 3-4*).

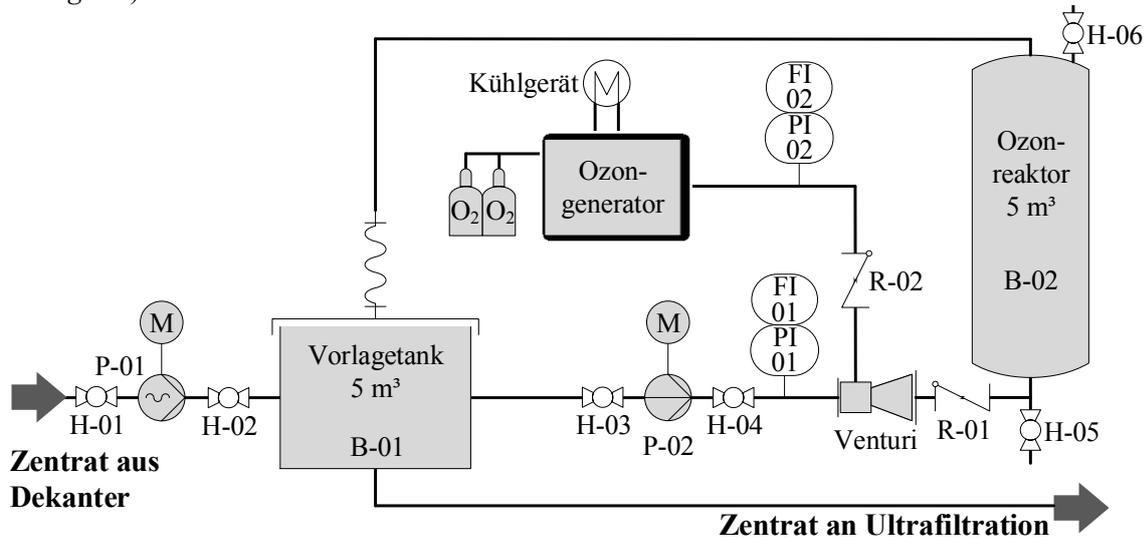


Abbildung 3-7: Verfahrensfliessbild der Ozoneinheit im Pilotmaßstab



Abbildung 3-8: Aufnahme der Ozoneinheit am Standort 1 im Pilotmaßstab

3.3 Analytik

Im Folgenden werden die Probenahme und Probenaufbereitung sowie die durchgeführten analytischen Verfahren dargestellt. Ein Großteil der Analysen wurde in den Laboren der Hochschule/Universität Osnabrück und Universität Gent selbst durchgeführt. Einige Analysen (wie z.B. die Nähr-

stoffanalytik der Feststoffe/LC-OCD) wurden an externe Institute vergeben. Zu den dargestellten Messverfahren werden Messfehler angegeben, die im Wesentlichen auf Standardabweichungen von Vielfachmessungen beruhen oder über die Fehlerfortpflanzung nach Gauß berechnet wurden.

3.3.1 Probenentnahme und Probenaufbereitung

Die Probenentnahme und -aufbereitung erfolgte nach der VDI Norm 4630 [128]. Die Gärreste wurden entweder aus dem Gärrestendlager oder dem Nachgärer der verschiedenen Biogasanlagen entnommen. Um Inhomogenitäten in den Entnahmestutzen zu vermeiden, wurde ein Vorlaufvolumen von etwa 10 Litern verworfen, bevor eine Probe entnommen wurde. Die Lagerung der Proben erfolgte unter 6 °C. Bei dieser Temperatur kann davon ausgegangen werden, dass die Biologie im Gärrest zum Erliegen kommt und keine weitere Fermentation abläuft. Für die Entnahme repräsentativer Proben wurde das Probevolumen durch intensives Rühren homogenisiert. Dies wurde technisch durch ein Rührwerk (Typ RW 25, Fa. Jürgens, Ankerrührer, 9 cm Breite, 1 – 2 Minuten, 200 – 400 min⁻¹) realisiert. Die Bestimmung der Zentratparameter (und aller weiteren separierten Phasen) erfolgte nach einer standardisierten Zentrifugation (Megafuge 1.0, Fa. Heraeus, 10 Minuten, RZB = 3493 g, 4300 min⁻¹). Für Parameter, die über die optische Dichte mit einem Photometer bestimmt wurden, wurde zuvor mindestens mikrofiltriert (0,45 µm), um die Partikel abzutrennen. Damit wurde ein Mehrbefund durch Trübung von Partikeln im Gärrest ausgeschlossen.

3.3.2 Analytische Methoden

Trockenrückstand (TR), organischer Trockenrückstand (oTR)

Der Trockenrückstand (TR) der Proben wurde nach DIN EN 12880 [129] bestimmt. Dazu wurden keramische Tiegel mit einer Probe von etwa 10 – 20 g befüllt und bei einer Temperatur von 105 ± 5 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Zwei aufeinanderfolgende Messungen im Abstand einer Stunde zeigten dabei eine Abweichung kleiner 0,5 Gew.-%. Bei einer Gärrestprobe ist die Massenkonstanz nach einer Trocknung im Wärmeschrank von 24 h erreicht (Fa. Memmert, Modell 100). Die Masse der Tiegel wurde mit der Analysewaage bestimmt (Fa. Sartorius, Modell Secura 224-1S, Reproduzierbarkeit ± 0,1 mg). Der Trockenrückstand (TR) zeigt eine Standardabweichung von ≤ 1 % bei einer Doppelbestimmung.

Der organische Trockenrückstand (oTR) oder auch Glührückstand wurde nach DIN EN 12879 [130] bestimmt. Er wird in Prozent angegeben und stellt den Anteil an organischem Trockenrückstand der Probe bezogen auf den gesamten Trockenrückstand dar. Die Tiegel wurden für mindestens 3 h in einem Thermoofen (Fa. Heraeus, Thermicon P) bei einer Temperatur von 550 ± 25 °C bis zur Massenkonstanz geglüht und nach einer Abkühlphase im Exsikkator mit der oben beschriebenen Analysewaage vermessen. Der organische Trockenrückstand zeigt ebenfalls Abweichungen ≤ 1 %. Die Konzentration an organischem Trockenrückstand wurde über das Produkt aus Trockenrückstand (TR), organischem Trockenrückstand (oTR) und Zentratdichte ($\rho_{Zentrat}$) berechnet (Gl. 3.35).

$$oTR_{Konz.} = TR \cdot oTR \cdot \rho_{Zentrat} \quad (Gl. 3.35)$$

Mikroskopie und Partikelgrößenmessung

Mikroskopische Aufnahmen wurden mit einem universellen Auflicht – Durchlicht Systemmikroskop (Fa. Olympus, Typ BX61) durchgeführt. Digitale Aufnahmen wurden mit der Mikroskop Digitalkamera (Fa. Olympus, Typ DP80) mit einer Auflösung von 12,5 Megapixeln gemacht.

Die effektiven Vergrößerungen lagen je nach Probe von 10x – 100x. Das Mikroskop verfügt über die Möglichkeit, Stapelaufnahmen durchzuführen. Dabei wird ein Serienfoto in definierten Abständen zum Objekt erstellt und digital verarbeitet, was zu einer höheren Tiefenschärfe führt. Die Partikelgrößenmessung wurde an der Universität Gent (Fachbereich angewandte analytische und physikalische Chemie) durchgeführt. Die Messung erfolgte mit einem Laserbeugungs-Partikelgrößenmessgerät (Fa. Malvern Instruments Ltd, Typ Mastersizer S long bench, Linse 300 RF, Dispersions-einheit MSX-17). Die Probe wurde tropfenweise hinzugegeben, bis eine Trübung von 10 % im Gerät erreicht wurde. Die Auswertung erfolgte über die Malvern Mastersizer Software mithilfe des polydispersen Modellansatzes. Für die wässrige kontinuierliche Phase wurde ein Brechungsindex von 1,33 verwendet. Der reale und imaginäre Brechungsindex der Partikel betrug 1,4564 und 0,1.

Nährstoffe und chemischer Sauerstoffbedarf

Die Nährstoffkonzentrationen der Feststoffe und der chemische Sauerstoffbedarf wurde extern durch die Fa. AGROLAB untersucht. Dazu zählten der Gärrest, die feste und flüssige Phase des Presseseparators und die feste Phase des Dekanters. Die DIN-Verordnungen und Messfehler [131] der jeweiligen Messparameter sind in *Tabelle 3.6* zusammengefasst.

Tabelle 3.6: Feststoffanalytik für Nährstoffe und chemischen Sauerstoffbedarf

Parameter	Typ	Messfehler [131]
Ammoniumstickstoff (NH ₄ -N)	DIN 38406-5-2 [E 5-2]	< 15,6 %
Chemischer Sauerstoffbedarf	DIN 38409-41-1 (H 41-1)	---
Gesamtstickstoff (Dumas-N)	DIN EN 16168	< 16,2 %
Gesamtstickstoff (Kjeldahl-N)	DIN 19684-4	< 16,2 %
Kalium (K ₂ O)	DIN EN ISO 11885 [E 22]	< 8,4 %
Gesamtphosphor (P ₂ O ₅)	DIN EN ISO 11885 [E 22]	< 17,2 %

Die Nährstoffkonzentrationen der flüssigen Phasen und der chemische Sauerstoffbedarf wurde im Labor mit Küvettestests der Fa. Hach Lange untersucht. Dazu zählten die flüssige Phase des Dekanters, das Permeat/Retentat der Ultrafiltration und das Permeat/Konzentrat der Umkehrosmose. Die Extinktion bzw. optische Dichte der Proben wurde mit einem UV/VIS Spektralphotometer (Fa. Hach Lange, Typ DR 5000/DR 6000) gemessen. Die verwendeten Küvettestests mit den zugehörigen Messbereichen sind der *Tabelle 3.7* zu entnehmen. Die Messung der Kaliumkonzentration erfolgte nach einer Vorfiltration (mindestens 0,45 µm). Die Standardabweichung der Doppelbestimmungen wurde überprüft und lag bei maximal ± 5 %.

Tabelle 3.7: Flüssiganalytik für Nährstoffe und chemischen Sauerstoffbedarf

Parameter	Typ	Messbereich mg·L ⁻¹
Ammoniumstickstoff (NH ₄ -N)	LCK 302	47 – 130
Chemischer Sauerstoffbedarf	LCK 314	15 – 150
Chemischer Sauerstoffbedarf	LCK 914	5000 – 60000
Gesamtstickstoff (N _{ges})	LCK 338	20 – 100
Gesamtphosphor (P ₂ O ₅)	LCK 350	4,5 – 45
Kalium (K ₂ O)	LCK 228	6 – 60

Polysaccharide und Proteine

Die Bestimmung der Polysaccharide erfolgte nach der Methode von DuBois et al. (1956) [132]. Die Kalibrierung erfolgte regelmäßig mit D-Glucose-Monohydrat im Konzentrationsbereich von 1 – 100 mg·L⁻¹. Der verdünnten Probe (1 mL) wurde zuerst 1 mL Phenol (5 Gew.-%, Fa. Sigma-Aldrich) und anschließend 5 mL konzentrierte Schwefelsäure (95 – 97 Gew.-%, Fa. Sigma-Aldrich) hinzugegeben und für 40 Minuten inkubiert. Das Absorptionsmaximum des Wellenlängenscans lag zwischen 480 und 490 nm. Die relative Standardabweichung der Doppelbestimmung lag im Mittel bei ± 1,35 % und stets < 5 %.

Die Proteine wurden nach der Methode von Bradford (1976) [133] bestimmt. Die Methode ist für die Bestimmung von Proteinen und Polypeptiden mit einer Molekülgröße > 3000 Da geeignet [134]. Die Kalibrierung erfolgte mit Rinderserum-Albumin im Bereich von 25 – 500 mg·L⁻¹. Zu jeder verdünnten Probe (0,1 mL) wurde 1 mL Coomassie-Brilliantblau G250 Reagenz (Fa. AppliChem) gegeben. Die Absorption bei einer Wellenlänge von 595 nm wurde nach 5 Minuten Inkubationszeit bestimmt. Jede Messung erfolgte als Doppelbestimmung mit einer zugehörigen Nullprobe. Im Mittel betrug die relative Standardabweichung ± 1,64 % und stets < 5 %.

LC-OCD

Die LC-OCD Messungen wurden durch die Technische Universität Berlin (Fakultät III: Technischer Umweltschutz/Wasserreinigung) durchgeführt. Bei der LC-OCD Analyse (*Liquid Chromatography – Organic Carbon Detection*) handelt es sich um eine Größenausschlusschromatografie mit einem UV_{254 nm}-Detektor und online-Kohlenstoff-Detektor (Fa. DOC Labor Dr. Huber, Karlsruhe, Germany). Für die Trennung wurde eine Toyopearl HW-50S Trennsäule (250 x 20 mm, Partikelgröße 20 – 40 µm, Fa. Tosoh Bioscience, Tokyo, Japan) verwendet. Die Probe wurde in einem Phosphatpuffer (20 mmol·L⁻¹) mit einem Durchfluss von 1,5 mL·min⁻¹ gelöst. Nach der Trennung und Detektion des UV-Signals wurde die mobile Phase in den Gräntzel-Dünnschichtreaktor geführt, wo die organischen Inhaltsstoffe oxidiert wurden. Die Oxidation erfolgte mithilfe von konzentrierter Phosphorsäure (0,4 mL·min⁻¹) und UV-Bestrahlung bei 184 nm. Das produzierte Kohlenstoffdioxid wurde mithilfe von Stickstoff (5.0) als Trägergas (20 L·h⁻¹) mit einem Infrarotdetektor erfasst.

Das Verfahren eignet sich zur qualitativen und quantitativen Analyse von organischen Inhaltsstoffen in Abwässern. Diese Bestandteile sind u. A. Polysaccharide, Proteine, Huminstoffe und niedermolekulare geladene und neutrale Inhaltsstoffe (Aminosäuren, Zucker).

Leitfähigkeit und pH-Wert

Die Leitfähigkeit der Proben wurde mit dem Multimeter HQ30D der Fa. Hach gemessen. Der Messbereich der Leitfähigkeit liegt zwischen $0,01 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ und $200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Im Bereich von $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bis $200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ beträgt die Genauigkeit der Messung $\pm 0,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Für die Messung des pH-Wertes wurde die pH-Sonde pH101 mit dem oben genannten Multimeter verwendet. Der Messbereich der Sonde liegt zwischen $2 \leq \text{pH} \leq 14$ (Natriumfehler $-0,6 \text{ pH}$ bei $\text{pH } 12,6$). Der Temperaturbereich liegt zwischen 0 und $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 0,3 \text{ K}$).

Ansäuerung

Die Ansäuerung der Zentrats und Retentats erfolgte mit konzentrierter Schwefelsäure ($95 - 97 \text{ Gew.}\%$, Fa. Sigma-Aldrich) und unter Zugabe von Entschäumer (Typ: geheim, Fa. BASF). Bei der Titration auf einen pH-Wert von 4 bis 2 wurden $6,0 - 10,0 \text{ L}_{\text{Säure}}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{Zentrats}}$ benötigt. Die zugehörigen Titrationskurven befinden sich im Anhang (vgl. *Abbildung A-7*). Die Menge an Entschäumer war gering und betrug $\ll 1 \%$ der eingesetzten Probenmenge.

Dichte

Die Dichte der Gärreste wurde mit 500 mL Messzylindern ermittelt. Die Masse wurde mit der Laborwaage Praxum 2102-1S (Fa. Satorius) erfasst. Die Dichte separierter Gärrestfraktionen wurden mit einem Pyknometer (Fa. Brand, $25 - 50 \text{ mL}$) gemessen. Die Doppelbestimmung der Dichten des Gärrestes und der separierten Phasen zeigte eine Standardabweichung von $\pm 1 \%$.

Zetapotential

Das Zetapotential wurde mit dem Messgerät Zetasizer-Nano-Series (Fa. Malvern) und der zugehörigen Software Malvern V 7.03 vermessen und ausgewertet. Die Proben wurden zuvor verdünnt (ca. $1:70$), da die Messung optisch erfolgt und der Messwert nicht konzentrationsabhängig ist. Jede Messung erfolgte als 6-fach Messung mit jeweils 90 Sekunden Abkühlzeit zwischen den Einzelmessungen. Durch die Lasermessung wurde Wärmeenergie in das System eingebracht, was zu einer Viskositätssenkung führte. Durch die Abkühlphase konnte dieser Effekt minimiert werden. Die mittlere Standardabweichung aller 6-fach Messungen betrug $\pm 6,45 \%$.

3.4 Rheologische Messungen

Die rheologischen Eigenschaften wurden sowohl von strukturbehafteten Gärresten (*Abschnitt 3.4.1*), als auch den separierten Phasen bestimmt (*Abschnitt 3.4.2*). Da sich die Medien aufgrund ihrer Partikelstruktur, Partikelgröße und Höhe der Viskosität stark unterscheiden, wurde für den Gärrest ein rheologisches Messsystem auf Basis des Konzeptes von Rieger und Novák (1974) [99] etabliert. Die rheologischen Messungen der separierten Phasen (Zentrats, Permeate, Retentats) erfolgten in einem Rheometer Physica MCR 101 (Fa. Anton Paar).

3.4.1 Viskositätsmessung der Gärreste

Der Aufbau des Rührwerksviskosimeters ist in *Abbildung 3-9* mit den zugehörigen Leistungsdaten dargestellt (*Tabelle 3.8*). Das Viskosimeter besteht aus einem temperierbaren Doppelmantelgefäß mit einem Arbeitsvolumen von 2 L. Das Vollblatt taucht zu etwa 80 % in das Medium ein. Durch diese Verfahrensweise bleiben die beiden oberen Ecken des Rührblattes außerhalb der wässrigen Phase, womit die Ecken nicht vom Umwickeln mit Fasern betroffen sind. Dies ist eine Grundvoraussetzung für den reproduzierbaren Betrieb des Messsystems. Das Rührblatt wird durch das Rührwerk Rheo X7 (Fa. HiTec Zang) angetrieben und mit der zugehörigen Software ausgewertet.

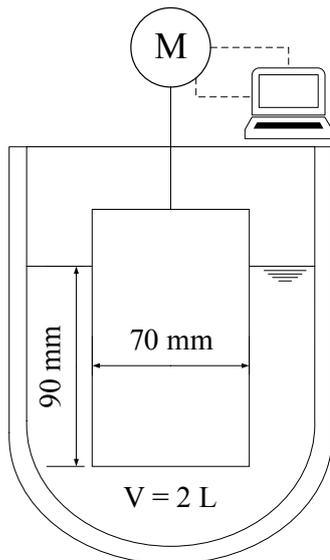


Tabelle 3.8: Messbereich des Rührwerksviskosimeters mit Rheo X7 Rührwerk

Parameter Viskosimeter	Messbereich
Maximales Drehmoment	7 N·cm
Genauigkeit Drehmoment	± 0,05 N·cm
Drehzahlbereich	30 – 3000 min ⁻¹
Genauigkeit Drehzahl	± 1 %
Temperatur	20 – 50 °C
Gesamtvolumen	2 L
Durchmesser Behälter	150 mm
Rührblattfläche	6300 mm ²

Abbildung 3-9: Aufbau Rührwerksviskosimeter mit Antriebsmotor (Rheo X7)

Das Präzisionsrührwerk erfasst die beiden Parameter Drehmoment und Drehzahl mit den Genauigkeiten von ± 0,05 N·cm beziehungsweise ± 1 %.

Für die Bestimmung der Viskosität aus einer Rührwerksanwendung haben Metzner und Otto (1957) [98] und Rieger und Novák (1974) [99] zwei Verfahren entwickelt, welche beide auf der Leistungscharakteristik der Rührwerksanwendung beruhen. Die Leistungscharakteristik wurde für diesen Zweck mit einer 65 Gew.-% Zuckerlösung im oben beschriebenen Rührwerksviskosimeter vermessen und dimensionslos als Newtonzahl über der Reynoldszahl dargestellt (*Abbildung 3-10*). Die Messpunkte wurden mit einem 3-Parameteransatz angepasst. Die mittlere Fehlerabweichung zwischen Regression und Messung beträgt ±1,16 %. Aus der Definition der Reynoldszahl mit einer drehzahlabhängigen, scheinbaren Viskosität $\eta_s(n)$, dem Durchmesser des Rührers d und der Dichte des Mediums ρ (Gl. 3.36) folgt durch Einsetzen des 3-Parameteransatzes der Zusammenhang für die Viskosität in (Gl. 3.37).

$$Re = \frac{n \cdot d^2 \cdot \rho}{\eta_s(n)} \quad (\text{Gl. 3.36})$$

$$\eta_s(n) = \frac{n \cdot d^2 \cdot \rho}{\left(\frac{Ne}{a} - c\right)^{\frac{1}{b}}} \quad (\text{Gl. 3.37})$$

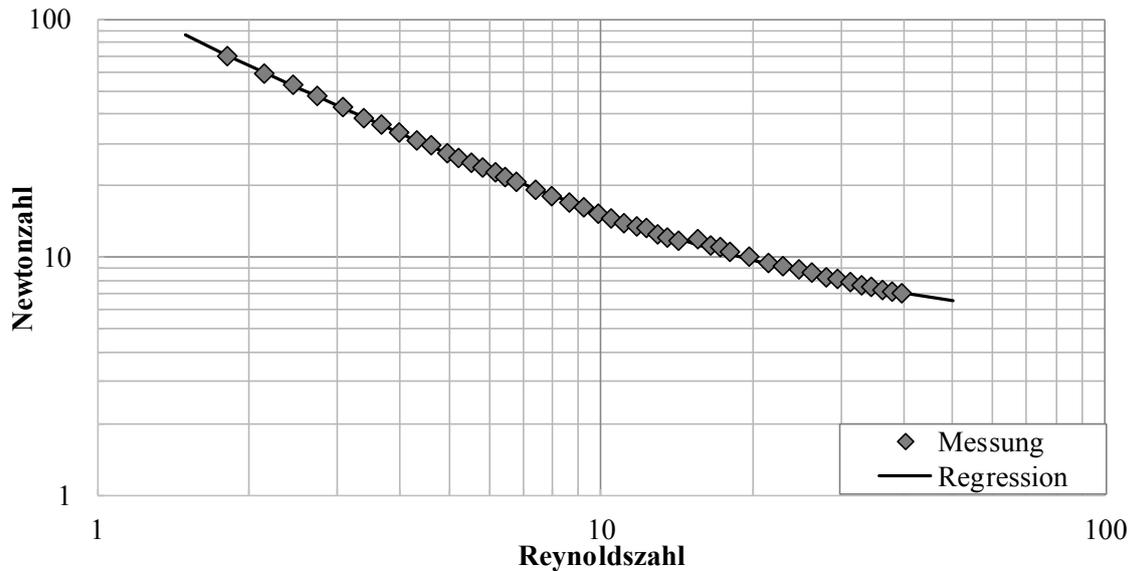


Abbildung 3-10: Leistungskarakteristik für das eingesetzte Rührwerksviskosimeter

Metzner und Otto (1957) [98] beschrieben einen linearen Zusammenhang zwischen der Rührerdrehzahl und dem Schergradienten dw/dr über eine Proportionalitätskonstante k_{MO} , die auch Metzner/Otto-Konstante genannt wird (Gl. 3.38). Die Konstante k_{MO} wurde mit dem eingesetzten Rührblatt zu $k_{MO} = 6.2$ mit einem Korrelationsmaß von $R^2 = 0,984$ bestimmt.

$$\left(\frac{dw}{dr}\right)_{\text{mittel}} = k_{MO} \cdot n \quad (\text{Gl. 3.38})$$

Die Gültigkeit des Metzner/Otto-Konstante ist auf den streng laminaren Bereich ($Re < 10$) limitiert. Weiterhin konnte durch Ähnlichkeitstheoretische Betrachtungen von Pawlowski (2004) [135] gezeigt werden, dass das Metzner/Otto-Konzept in der Praxis zwar ausreichend genaue Ergebnisse liefert, dies aber nicht formal rechnerisch bewiesen werden kann. Die Metzner/Otto-Konstante ist neben der Rührergeometrie von der Rheologie des Fluides abhängig. Weiterhin führt die Proportionalität zwischen der Drehzahl und der Scherrate zu einer Verzerrung der Leistungskarakteristik [135]. In dieser Arbeit wird die Viskosität über der Drehzahl nach Rieger und Novák (1974) [99] dargestellt, um die oben beschriebenen Probleme zu umgehen.

3.4.2 Viskositätsmessung der separierten Phasen

Die rheologischen Messungen der separierten Phasen (Zenträte, Permeate, Retentate) erfolgen in einem luftgelagerten Rheometer Physica MCR 101 (Fa. Anton Paar). Die technischen Daten des Rheometers (Abbildung 3-11) sind in Tabelle 3.9 zusammengefasst. Der Rotor ist mit dem Doppelspaltmesssystem DG 26.7 verbunden und eignet sich für niederviskose Medien.

Die **Messung der Viskositätskurve** (Viskosität über der Scherrate) erfolgte in einem Scherratenintervall von $1 - 10000 \text{ s}^{-1}$ mit 75 Messpunkten in logarithmischer Teilung. Die Messdauer pro Messpunkt lag bei 10 s für 1 s^{-1} und bei 1 s für 10000 s^{-1} in ebenfalls logarithmischer Teilung. Die Temperatur wurde in 10 K Schritten mit einer Genauigkeit von $\pm 0,02 \text{ K}$ von 20 °C auf 70 °C geregelt. Jede Messung erfolgte als Doppelmessung.

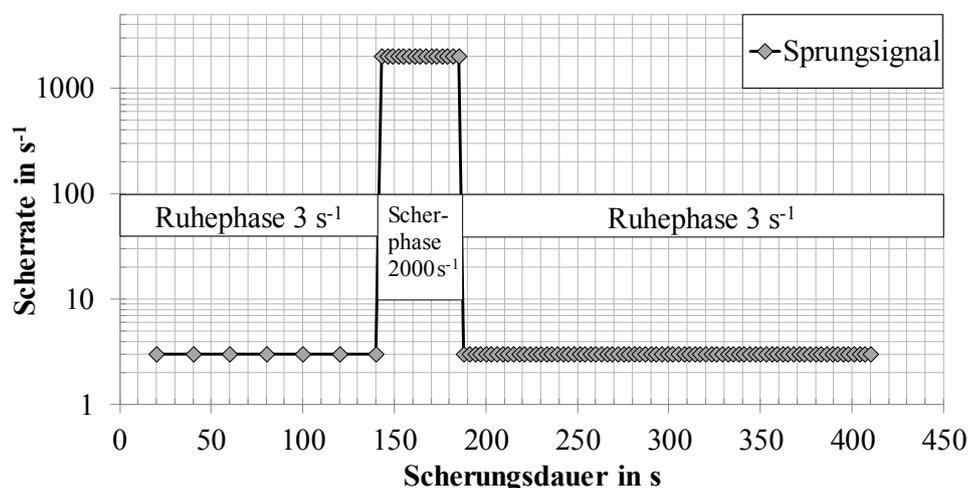


Tabelle 3.9: Technische Daten Anton Paar MCR 101

Parameter	Wert
Min. Drehmoment	0,5 $\mu\text{N}\cdot\text{m}$
Max. Drehmoment	150 $\mu\text{N}\cdot\text{m}$
Auflösung Drehmoment	0,002 $\mu\text{N}\cdot\text{m}$
Genauigkeit Drehmoment	0,2 μNm ; 0,5 %
Max. Drehmomentanstieg	1500 $\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Min. Drehzahl	10^{-6} min^{-1}
Max. Drehzahl	3000 min^{-1}
Länge Messspalt	40,0 mm
Messspalt innen	0,419 mm
Messspalt außen	0,465 mm
Probenvolumen	3,7 mL
Temperatur	5 – 95 $^{\circ}\text{C}$

Abbildung 3-11: Rheometer Physica MCR 101

Für die **Bestimmung des thixotropen Verhaltens** einer Probe gibt es verschiedene, meist nicht genormte Methoden. Die verwendete Methode basiert auf einem Sprungversuch mit drei Abschnitten bestehend aus Ruhephase (7 Messpunkte, $t = 140 \text{ s}$), Scherphase ($\dot{\gamma} = 2000 \text{ s}^{-1}$, 15 Messpunkte, $t = 45 \text{ s}$) und Ruhephase ($\dot{\gamma} = 3 \text{ s}^{-1}$, 75 Messpunkte, $t = 225 \text{ s}$) (vgl. *Abbildung 3-12*):

Abbildung 3-12: Sprungsignal zur Bestimmung des thixotropen Verhaltens, $\vartheta = 20 \pm 0,02 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Die gesamte Versuchszeit beträgt 410 s. In der 1. Ruhephase wird ein konstanter Viskositätswert ermittelt, der infolge mit den Viskositätswerten der 3. Phase verglichen wird. In der 2. Phase (Scherphase) findet ein Strukturabbau statt, wenn ein von der Zeit abhängiges Fließverhalten vorliegt. Die Bewertung der Thixotropie erfolgt über die Auswertung der Sprungantwort auf das Sprungsignal. Thixotropes Verhalten ist nach Definition reversibel, es werden 100 % des Ausgangswertes erreicht. Zur Bewertung des Zeithaltens werden Regenerationszeiten bestimmt, bis 90 % des Ausgangswertes nach der Scherphase erreicht werden ($t_{90\%}$) [79].

3.5 Numerische Methoden

Die mathematische Modellierung der verschiedenen Mehrparametermodelle erfolgte über die Minimierung der Fehlerquadrate (*sum of squared errors*) zwischen Modellfunktion $f(x_i)$ und Messwerten y_i nach *Gleichung 3.39*. Die Iteration mit dem nicht linearen Solver des Programms Excel erfolgte bis zum definierten Abbruchkriterium (Nebenbedingungsgenauigkeit 0,000001). Für komplexe Funktionen wurden anstelle des nicht linearen Solvers der evolutionäre Solver des Programms verwendet, um globale Optima zu identifizieren.

$$\min \left| \sum_{i=1}^n (f(x_i) - y_i)^2 \right| \quad (\text{Gl. 3.39})$$

Die Bilanzierung (Massen-/Stoffbilanz) erfolgte über den Trockenrückstand, da dieser die höchste Messgenauigkeit aufwies. Da alle Prozessstufen beprobt wurden, waren die Gleichungssysteme überbestimmt. Über die Minimierung der Fehlerquadrate wurde eine optimale Lösung für alle Massen- und Stoffbilanzen gefunden, die sich innerhalb der Messgenauigkeit der TR-Analyse befand.

Die Bewertung der Regressionsgenauigkeit von rheologischen Parametern erfolgte über das Bestimmtheitsmaß R^2 über das Verhältnis aus der Variation der Residuen und der Gesamtvariation (*Gleichung 3.40*). Der Wertebereich des Bestimmtheitsmaßes liegt zwischen $0 \leq R^2 \leq 1$. Für den Fall $R^2 = 0$ ist die genaueste Korrelation eine Konstante, für den Fall $R^2 = 1$ liegt eine vollständige Übereinstimmung zwischen Messwert und Zielfunktion vor.

$$R^2 = 1 - \frac{\text{Variation der Residuen}}{\text{Gesamtvariation}} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (f(x_i) - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (\bar{y} - y_i)^2} \quad (\text{Gl. 3.40})$$

Die Abweichungen der Messunsicherheiten wurden, wenn möglich, über Standardabweichungen einer Vielfachmessung bestimmt. Bei der Berechnung von physikalischen Größen bestehend aus den Messgrößen x_1, x_2, \dots, x_m mit den Einzelfehlern $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_m$ wurde die Fehlerabweichung über das Fehlerfortpflanzungsgesetz nach Gauß berechnet (*Gl. 3.41*). Für die Berechnung des Gesamtfehlerabweichung Δz wurden die partiellen Ableitungen der Funktion z nach den Messgröße x_j berechnet und mit der zugehörigen Fehlerabweichung Δx_j multipliziert.

$$\Delta z = \sqrt{\sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial z}{\partial x_j} \cdot \Delta x_j \right)^2} \quad (\text{Gl. 3.41})$$

3.6 Wirtschaftlichkeitsberechnung

Die Wirtschaftlichkeitsberechnung der Gesamtanlage wurde in Zusammenarbeit mit der Fa. A3 Water Solutions (Vollaufbereitungsverfahren) und Fa. Air Liquide (Ozonanlage) durchgeführt. Die Kostenbetrachtung beinhaltete alle Betriebskosten und Investitionskosten, die für den Betrieb der Anlage notwendig waren. Die Investitionskosten wurden linear abgeschrieben. Die jährliche Annuität A wurde über die Investitionssumme S_0 , den Zinssatz i und den Abschreibungszeitraum t nach *Gleichung 3.42* berechnet. Für die Berechnung wurde ein Zinssatz von 3 % und eine Abschreibung über einen Zeitraum von 10 Jahren angenommen. Alle Randbedingungen sind in *Abschnitt 4.6* dargestellt.

$$A = S_0 \cdot \frac{(1+i)^t \cdot i}{(1+i)^t - 1} \quad (\text{Gl. 3.42})$$

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Zusammensetzung von Gärresten und Zentraten

Um eine gezielte Optimierung der Ultrafiltrationsstufe zu ermöglichen und das Nährstoffpotential der Gärreste und Produkte zu quantifizieren, wurden Gärreste in einem Stichprobenumfang von $n = 42$ Proben untersucht. Ein Hauptaugenmerk wurde auf das Gärrestzentrat gerichtet, da dies nach der Zentrifugation den Zulauf zur Ultrafiltration darstellt. Ein grundlegendes Verständnis der physikalisch/chemischen Parameter des Zentrates ist essentiell für die gezielte Einsparung von Prozessenergie. Eine Übersicht der physikalischen Messparameter für die verschiedenen Gärreste und Zentrate ist in *Tabelle 4.1* dargestellt. Gärreste aus Biogasanlagen auf Basis nachwachsender Rohstoffe werden im folgenden NawaRo genannt, solche aus Kofermentationen mit Abfällen der (Lebensmittel-) Industrie und Gülle werden mit Koferm. abgekürzt.

NawaRo-Gärreste hatten im Mittel einen Trockenrückstand (TR) von 7,5 %, bestehend aus 72 % organischem Trockenrückstand (oTR). Im Vergleich lag der TR der Kofermentations-Gärreste mit 3,8 % und oTR von 58 % deutlich niedriger. Der geringere oTR der Kofermentations-Gärreste repräsentierte einen höheren Anteil an anorganischem Trockenrückstand (Salze), was durch eine höhere Leitfähigkeit der Proben von $31,7 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ im Vergleich zu $20,3 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (NawaRo) bestätigt wurde. Der pH-Wert lag, bedingt durch den Fermentationsprozess, im alkalischen Bereich (pH 7,8 – 8,2). Nach der Separation mit der Laborzentrifuge wurde der TR im Zentrat im Vergleich zum Gärrest um 50 bis 60 % reduziert. NawaRo-Zentrate hatten im Mittel einen TR von 3,0 %, Kofermentations-Zentrate von 1,9 %. Der oTR ist durch die Separation von 72 % auf 62 % (NawaRo) und von 58 % auf 49 % (Kofermentation) gesunken.

Tabelle 4.1: Physikalische Parameter für Gärreste und Zentrate; NawaRo- ($n = 31$) und Kofermentationen ($n = 11$), Mittelwerte und Standardabweichung σ

Probe	Parameter	Einheit	Mittelwert	σ	Mittelwert	σ
			NawaRo	NawaRo	Koferm.	Koferm.
Gärrest	TR	Gew.-%	7,5	2,3	3,8	1,3
	oTR	% von TR	72,0	4,8	58,1	8,3
	Dichte	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	993,7	29,4	1015	10,3
	Leitfähigkeit	$\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	20,3	4,9	31,7	11,0
	pH-Wert	---	7,8	0,2	8,2	0,3
Zentrat	TR	Gew.-%	3,0	1,2	1,9	0,9
	oTR	% von TR	62,0	7,3	49,0	14,1
	Dichte	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1016	5,2	1016	7,6

Durch die Separation mit der Laborzentrifuge wurde aus dem Gärrest das grobe Strukturmaterial abgetrennt. Der Gärrest war geprägt durch einen hohen Trockenrückstand und einen hohen Faseranteil, der maßgeblich durch das Substrat beeinflusst wird. Die physikalischen Parameter der Gärreste

liegen in den von der Literatur genannten Intervallen [14,15]. Fuchs und Drosch [15] geben für die Bandbreite des TR-Wertes von NawaRo-Anlagen einen Bereich von 6,0 – 9,5 % an. Der oTR-Wert liegt in einer Bandbreite von 70 – 80 %. Bei Kofermentationsanlagen liegt eine deutlich höhere Inhomogenitäten und Varianzen vor. In Bezug auf den TR-Wert liegt die Bandbreite bei 1,5 – 8,0 % und in Bezug auf den oTR-Wert bei 50 – 80 % [15].

Neben einer deutlichen Reduktion des TR bei der Separation zeigte die Reduktion des oTR eine höhere Effizienz der Zentrifugation auf grobe organische Bestandteile und Fasern. Dieses Ergebnis liegt im Erwartungsbereich, da Trenneffizienz in Bezug auf gelöste Salze und anorganische Verbindungen im Zentrifugalfeld nicht vorhanden ist [50]. Die Parameter aus Kofermentationen wiesen im Vergleich zu NawaRo-Anlagen deutlich höhere Standardabweichungen insbesondere bei den Parametern Leitfähigkeit und oTR auf. Gärreste und Zenträte aus Kofermentationen zeigten höhere Abweichungen als Gärrest und Zenträte aus NawaRo-Anlagen, bedingt durch die hohen Inhomogenitäten in der Substratzusammensetzung der Anlagen.

Die Nährstoffkonzentrationen wurden im Folgenden für Gärreste und Zenträte bestimmt (Tabelle 4.2). Die höchsten Nährstoffkonzentrationen in NawaRo-Gärresten sind für Kalium ($4800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) und Gesamtstickstoff ($4400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) bestimmt worden. Der Gesamtstickstoff bestand zu etwa 50 % aus Ammoniumstickstoff. Die Konzentration an Phosphor betrug im Mittel $1950 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabelle 4.2: Nährstoffkonzentrationen für Gärreste und Zenträte, NawaRo-Gärrest (n = 8), NawaRo-Zenträt (n = 31) und Kofermentations-Zenträte (n = 11), Mittelwerte und Standardabweichungen σ

Probe	Parameter	Einheit	Mittelwert	σ	Mittelwert	σ
			NawaRo	NawaRo	Koform.	Koform.
Gärrest	N_{total}	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	4400 (n=8)	550 (n=8)	---	---
	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2180 (n=8)	650 (n=8)	---	---
	P_2O_5	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1950 (n=8)	420 (n=8)	---	---
	K_2O	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	4796 (n=8)	290 (n=8)	---	---
Zenträt	N_{total}	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	4357 (n=31)	1774 (n=31)	5496 (n=11)	2265 (n=11)
	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2239 (n=31)	1069 (n=31)	2793 (n=11)	1737 (n=11)
	P_2O_5	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	467 (n=31)	329 (n=31)	509 (n=11)	353 (n=11)
	K_2O	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	4584 (n=31)	1179 (n=31)	2499 (n=11)	1873 (n=11)

Die Nährstoffkonzentration der Zenträte lag für NawaRo-Zenträte mit Ausnahme der Phosphorkonzentration auf vergleichbarem Niveau (Abbildung 4-1). Die Konzentration an Phosphor wurde durch die Separation im Zentrifugalfeld um 76 % auf $467 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ reduziert. Bei den Nährstoffen Stickstoff und Kalium wurde eine geringfügige Veränderung der Konzentration bestimmt, welche innerhalb der Standardabweichung des Stichprobenumfangs lagen. Die Stickstoffkonzentration der Kofermentations-Zenträte betrug $5496 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Gesamtstickstoff), bestehend zu 51 % aus Ammoniumstickstoff. Die Konzentrationen an Phosphor und Kalium betragen 509 und $2499 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Die Kaliumkonzentration von Kofermentations-Zenträten war höher als bei NawaRo-Zenträten.

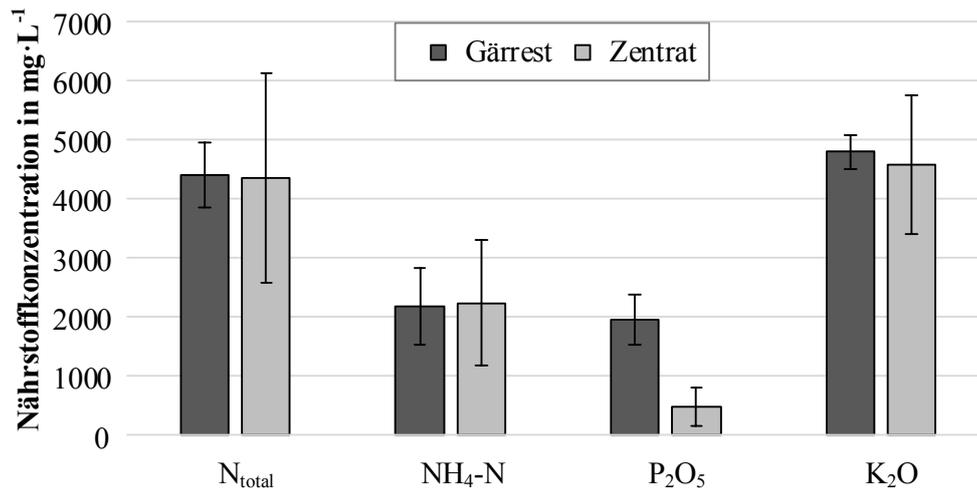


Abbildung 4-1: Nährstoffkonzentrationen von NawaRo-Gärresten und -Zentraten

Die Separation im Zentrifugalfeld zeigte auf die Nährstoffkonzentrationen mit Ausnahme von Phosphor einen nur untergeordneten Einfluss. Die Konzentration an Phosphor wurde bei NawaRo-Gärresten um 76 % durch die Separation reduziert. Dieses Ergebnis liegt im oberen Bereich der Phosphortrenneffizienz mit Zentrifugen ohne die Zugabe von Polymeren (64 – 79 % für Rinder-/ Schweinegülle) [50]. In der Literatur berichtete Trenneffizienzen in Bezug auf Gesamtstickstoff von 21 – 25 % wurden bei den Untersuchungen nicht bestätigt [50]. Die Reduktion der Stickstoffkonzentration betrug ca. 1 %. Der Grund für die Unterschiede zwischen Literaturangaben und Messwerten könnte im unterschiedlichen Stichprobenumfang der Proben liegen. Es wurden 8 NawaRo-Gärreste und 31 NawaRo-Zentraten charakterisiert, deren Herkunft z. T. unterschiedlich war. Für die detaillierte Bewertung der Trenneffizienzen muss die Separationskette jeweils eines Gärrestes analysiert werden. Diese Untersuchungen sind in *Abschnitt 4.5.2* dargestellt. Gärreste zeigten in Bezug auf die Nährstoffe Stickstoff, Phosphor und Kalium ein hohes Düngepotential. Obwohl durch die Zentrifugation grobes Struktur- und Fasermaterial abgetrennt wurden, lag eine hohe organische Fracht im Zentrat vor. Eine Analyse der polymeren Substanzen (PS), definiert als Summe der Polysaccharid- und Proteinkonzentrationen, ist in *Tabelle 4.3* dargestellt. Im Mittel war die Konzentration der polymeren Substanzen bei NawaRo-Zentraten um den Faktor 2,6 höher als bei Kofermentations-Zentraten. Durch den chemischen Aufschluss der Bestimmungsverfahren wurden sowohl gelöste organische Verbindungen, als auch biologisch gebundene polymere Substanzen der Bakterien erfasst.

Tabelle 4.3: Polymere Substanzen in NawaRo- (n = 31) und Kofermentations-Zentraten (n = 11), Mittelwerte und Standardabweichungen σ

Probe	Parameter	Einheit	Mittelwert	σ	Mittelwert	σ
			NawaRo	NawaRo	Koferm.	Koferm.
Zentrat	Polysaccharide	g·L ⁻¹	6,09	3,40	2,32	1,66
	Proteine	g·L ⁻¹	2,29	1,39	0,94	0,65
	Polymere Substanzen (PS)	g·L ⁻¹	8,38	4,70	3,26	2,17

Bei einer chromatografischen Untersuchung der vorliegenden organischen Stoffgruppen mit einer LC-OCD-Analyse wurde die Verteilung der Stoffgruppen für eine NawaRo- und ein Kofermentations-Zentrat analysiert (Abbildung 4-2). Die Zenträte zeigten nach einer Retentionszeit von 35 – 45 min ein ausgeprägtes organisches Signal im Bereich der Biopolymere. Bei einer Retentionszeit von 50 – 55 min wurden Huminstoffe, darauffolgend niedermolekulare Säuren (60 – 65 min) und niedermolekulare neutrale Stoffe (70 – 75 min) gemessen. Die Zentratproben zeigten das deutlichste OCD Signal im Bereich der Biopolymere. Diesem Signal wurde ebenfalls ein hohes $UV_{254\text{ nm}}$ Signal zugeordnet, welches selektiv für Proteingruppen im Bereich der Biopolymere verwendet wird (nicht dargestellt). Durch den hohen Anteil der gemessenen Polysaccharide von $6,1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (NawaRo) und $2,3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Kofermentation) sind dem Biopolymerpeak ebenfalls hohe Anteile an Polysacchariden zuzuordnen. Die Biopolymere, bestehend aus Polysacchariden und Proteinen, stellt die dominierende organische Stoffgruppe der Zenträte dar. Das Zenträt als Zulauf zur Ultrafiltration wird auf Basis dieser Untersuchung voraussichtlich signifikant in seinen Eigenschaften durch die Biopolymere beeinflusst. Auf dieser Stoffgruppe liegt ein besonderer Fokus für alle weiteren Betrachtungen des Zenträtes.

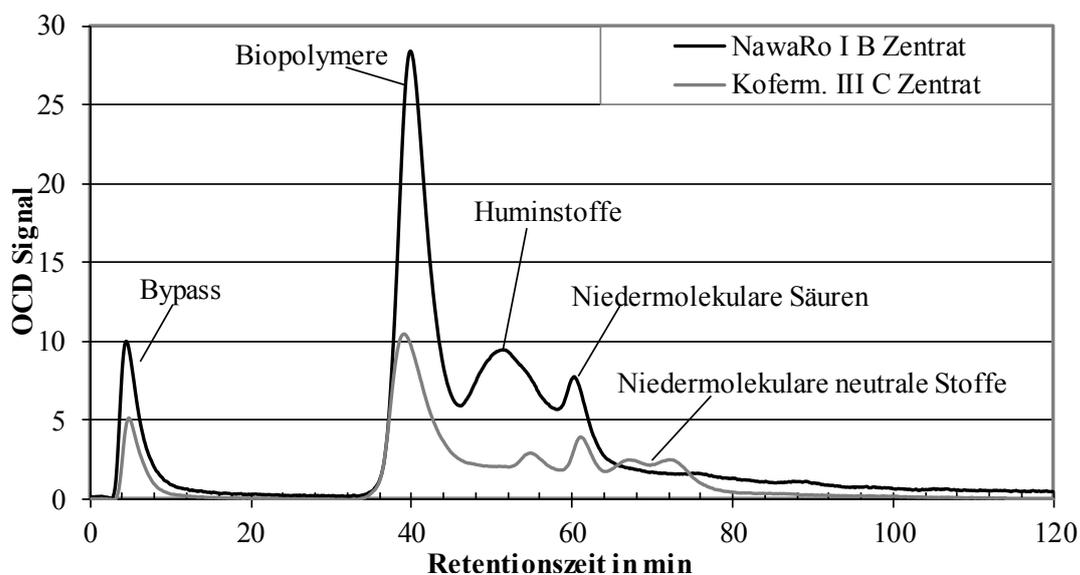


Abbildung 4-2: LC-OCD-Analyse: NawaRo-Zenträt I B und Kofermentations-Zenträt III C, Verdünnung 1:400

4.2 Rheologie

4.2.1 Viskosität der Gärreste

Die Viskosität der Gärreste wurde aufgrund des Strukturmaterials mit dem Rührwerksviskosimeter bestimmt. Insgesamt wurden sechs verschiedene Gärreste in einem Drehzahlbereich von 30 bis 240 min^{-1} untersucht. Die Gärreste stammen aus vier verschiedenen Biogasanlagen, die Biogasanlage NawaRo XI wurde dreimal beprobt (NawaRo XI B, F, G). Die Viskositätskurven sind als Mittelwert einer Dreifachmessung in *Abbildung 4-3* dargestellt. Alle Gärreste weisen strukturviskoses Fließverhalten auf. Mit steigender Rührerdrehzahl wurde eine Abnahme der Viskosität gemessen. Die Vis-

kositäten lagen, je nach Gärrest und Drehzahl, in einem Intervall zwischen 0,6 – 10,8 Pa·s. Die Fehlerbalken sind über die Standardabweichung der Dreifachbestimmung bestimmt worden. Die Fehlerbalken fallen für alle gezeigten Messungen gering aus.

In der doppelt-logarithmischen Darstellung liegen die Messwerte als parallelverschobene Geraden vor. Die höchste Viskosität wurde für den Gärrest NawaRo VI A gemessen. Der Gärrest hat einen TR von 7,7 %. Die Substratzusammensetzung dieser Anlage bestand zu 57 % aus Maissilage und 43 % aus Wirtschaftsdüngern (Gülle). Die geringsten Viskositäten wurde für die Gärreste NawaRo XI G und NawaRo I B mit einem TR von 5,8 % bzw. 6,2 % gemessen. Die Substratzusammensetzung des Gärrestes NawaRo I B hatte im Vergleich zum Gärrest NawaRo VI A einen geringeren Anteil an Maissilage von 41 %. Weitere Substrate waren 31 % Gülle, 16,5 % Grassilage und 2,5 % Verdünnungswasser. Die Viskositätskurve des Gärrestes NawaRo XI B repräsentiert mit einem TR von 4,8 % die zweithöchsten Messwerte, obwohl die Probe den geringsten Trockenrückstandsgehalt der dargestellten Messungen hat. Die Substratzusammensetzung dieser Probe bestand, anders als bei den anderen Chargen dieser Anlage, zu hohen Anteilen von 30 % aus Zuckerrübenmus. Die Zuckerrüben wurden vor der Fütterung in die Biogasanlage mit einem Rübenhäcksler vorzerkleinert, um einen effektiven Aufschluss der Biomasse zu erreichen. Im Vergleich zu Wasser lagen die Viskositätswerte der Gärreste um den Faktor 600 bis 10800 höher ($\eta_{Wasser,20\text{ °C}} = 0,001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ [74]).

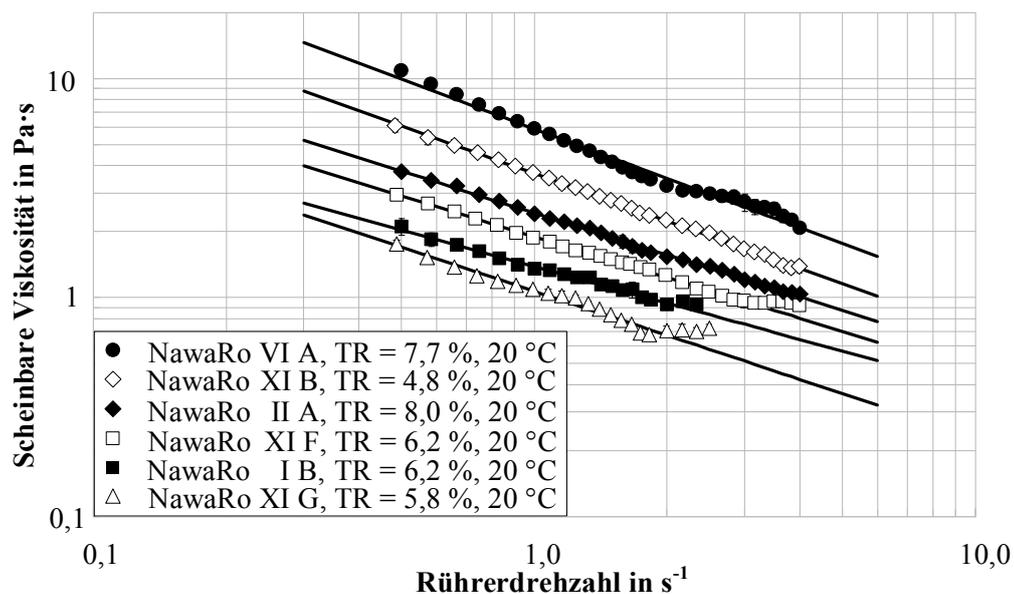


Abbildung 4-3: Viskositätskurven von NawaRo-Gärresten, RheoX7, Drehzahl 30 – 240 min⁻¹, Temperatur 20 °C, Messwerte (Symbole) und Regressionen (Linien)

Insbesondere Gärreste mit hohen Substratanteilen an Maissilage und Zuckerrübenmus zeigten, trotz eines mitunter geringen Trockenrückstandes, hohe Viskositäten. Der Einfluss des Strukturmaterials hatte im Vergleich zum Trockenrückstand einen übergeordneten Effekt. Die z. T. langen Strukturfasern (Maissilage) führten zu einer intensiven Feststoffinteraktion/Feststoffreibung. Der hohe Einfluss des Feststoffes auf das rheologische Verhalten wurde ebenfalls in der Literatur festgestellt [136]. Eine trockenrückstandsabhängige Viskositätskorrelation ist auf dieser Datenlage nicht möglich. Der Stichprobenumfang müsste erhöht werden, um den Einfluss der einzelnen, strukturbehafteten Proben

zu reduzieren. Darüber hinaus sollten weitere Parameter betrachtet werden, die die Größe und Form des Strukturmaterials mit einbeziehen. In einer Verdünnungsreihe einer Gärrestprobe konnte der Einfluss des Trockenrückstandes gezeigt werden (siehe Anhang *Abbildung A-3*). Mit zunehmendem Wasseranteil wurde die Viskositätskurve zu geringeren Werten verschoben, und es wurde eine deutliche Reduktion der Viskosität gemessen. Der Trockenrückstand wurde dabei durch die Verdünnung reduziert. Der Einfluss des Trockenrückstandes kann somit für einen gegebenen Gärrest gezeigt werden. Im Vergleich verschiedener Gärreste haben Strukturmaterial, eingesetztes Substrat und Fasern einen übergeordneten Einfluss auf das rheologische Fließverhalten.

Da das Rührwerksviskosimeter reproduzierbare Ergebnisse mit geringen Standardabweichungen lieferte, wurden Kurvenregressionen nach einem modifizierten Modell nach Ostwald/de Waele berechnet (*Gl. 4.43*). Die nicht-Newtonsche Viskosität wurde als Funktion der Drehzahl $\eta(N)$ in Abhängigkeit des Konsistenzfaktors k und des Fließindex n durch die Minimierung der Fehlerquadrate ermittelt. Eine Übersicht der rheologischen Regressionsparameter mit den zugehörigen Drehzahlbereichen und dem Korrelationsmaß (R^2) ist in *Tabelle 4.4* dargestellt.

$$\eta(N) = k \cdot N^{n-1} \quad (\text{Gl. 4.43})$$

Alle untersuchten Gärreste zeigen eine ausgeprägte Strukturviskosität mit einem Fließindex von $n = 0,25 - 0,45$. Der Konsistenzfaktor k liegt zwischen $1,07 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{0,33}$ (NawaRo XI G) und $5,89 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{0,25}$ (NawaRo VI A). Die Validität der Kurvenregression nach *Gleichung 4.43* umfasst in vielen Fällen einen großen Messbereich von $0,5 - 2,0 \text{ s}^{-1}$ bis maximal $0,5 - 4,0 \text{ s}^{-1}$. Die Regressionen werden mit einem hohen Korrelationsmaß zwischen $R^2 = 0,9967$ und $0,9999$ abgebildet.

Beim Vergleich der rheologischen Parameter aus *Tabelle 4.4* zeigt sich eine Abhängigkeit zwischen dem Fließindex und dem Konsistenzfaktor. Mit steigendem Konsistenzfaktor wird eine Abnahme des Fließindex beobachtet. Der Fließindex charakterisiert das Maß der Strukturviskosität. Für Gärreste mit hohen Viskositäten und folglich hohen Konsistenzfaktoren wurde ein niedriger Wert des Fließindex bestimmt (z. B. NawaRo VI A). Der geringe Fließindex von $n = 0,25$ charakterisiert das ausgeprägte strukturviskose Fließverhalten der Probe. Bei Gärresten mit niedriger Viskosität (z. B. NawaRo I B/NawaRo XI G) ist die Strukturviskosität geringer ausgeprägt. Der Fließindex der Proben liegt bei $n = 0,33$ bzw. $n = 0,45$.

Tabelle 4.4: Rheologische Parameter von Gärresten nach Ostwald/de Waele (drehzahlbezogen), Rheo X7, Temperatur 20 °C

Gärrestprobe	TR	Dichte	Fließindex	Konsistenzfaktor k	Drehzahl	R^2
Einheit	Gew.-%	ρ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	n ---	$\text{Pa}\cdot\text{s}^n$	N s^{-1}	---
NawaRo I B	6,2	1021,5	0,45	1,38	0,50 – 2,00	0,9995
NawaRo II A	8,0	1017,6	0,36	2,43	0,50 – 3,83	0,9998
NawaRo VI A	7,7	1013,7	0,25	5,89	0,50 – 4,00	0,9967
NawaRo XI B	4,8	1004,9	0,28	3,67	0,48 – 3,82	0,9998
NawaRo XI F	6,2	1011,1	0,38	1,89	0,49 – 3,15	0,9999
NawaRo XI G	5,8	1009,5	0,33	1,07	0,49 – 1,82	0,9987

Da der Fließindex nicht abhängig von der Modellierung über die Drehzahl oder die Scherrate ist, kann der Fließindex mit anderen Literaturstellen verglichen werden. Eine Umrechnung auf die Scherrate führt nur zu einer Verschiebung der Werte um den Faktor der Metzner/Otto-Konstante zu höheren Scherraten (Fließindex = konstant). Der Wertebereich des Fließindex zeigt gute Übereinstimmungen mit Analysen aus einer Studie von Brehmer et al. (2012) [85]. In dieser Studie wurden Mais-silagen, Klärschlämme und biogene Reststoffe mit einem Rohrviskosimeter mit Trockenrückständen von 2,9 – 8,0 % untersucht. Die ermittelten Fließindizes lagen bei $n = 0,27 – 0,37$ (diese Studie: $n = 0,25 – 0,45$). Ebenfalls wurde eine hohe Strukturviskosität (kleiner Fließindex) bei hohen Viskositäten (großer Konsistenzfaktor) beobachtet [85]. Gute Übereinstimmungen zeigen sich auch mit der Studie von El-Mashad et al. (2005) [81]. Bei der Untersuchung von Rindergülle mit einem TR von 10,7 % wurde ein Fließindex von $n = 0,21$ bestimmt.

Der **Einfluss der Temperatur** auf die Viskosität von Gärresten ist in einem Temperaturintervall von 20 bis 40 °C (NawaRo XI B) beziehungsweise 20 bis 50 °C (NawaRo XI G) in *Abbildung 4-4* dargestellt. Wie bereits oben gezeigt, liegt die Viskositätskurve des Gärrestes NawaRo XI B bei 20 °C deutlich oberhalb der Viskositätskurve von NawaRo XI G. Mit steigender Temperatur wurde für beide Gärreste eine Abnahme der Viskosität gemessen. Der Einfluss der Temperatur auf den Gärrest NawaRo XI B ist stärker ausgeprägt als auf den Gärrest NawaRo XI G. Bei den Messkurven wurde bei hohen Rührerdrehzahlen ein Anstieg der Viskosität festgestellt. Bei der niedrigsten Viskositätskurve (NawaRo XI G, 49,7 °C) beginnt der Grenzbereich bei etwa $1,74 \text{ s}^{-1}$.

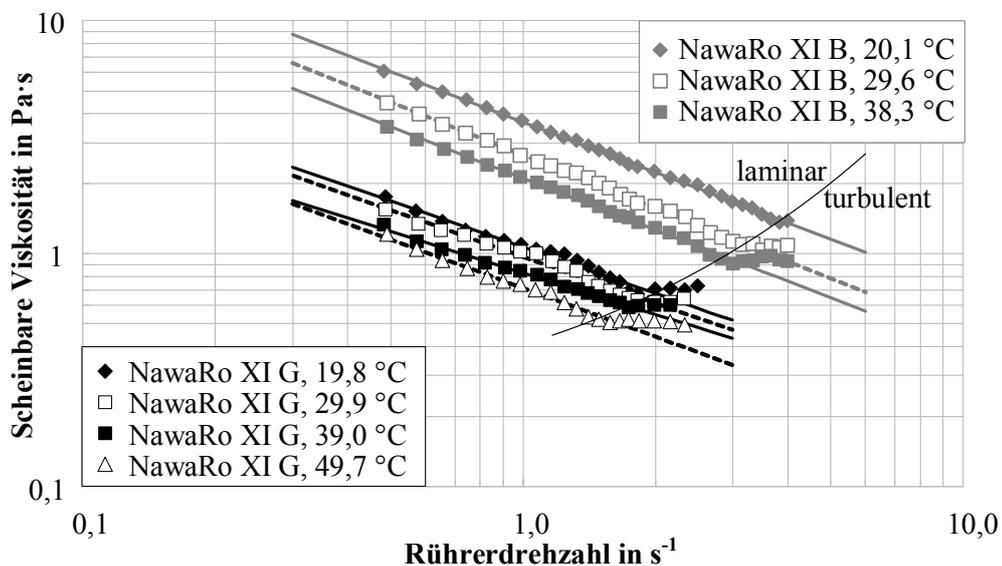


Abbildung 4-4: Temperatureinfluss auf die Viskosität von zwei NawaRo-Gärresten, RheoX7, Drehzahl $30 – 240 \text{ min}^{-1}$, Temperatur $19,8 – 49,7 \text{ °C}$, Messwerte (Symbole) und Regressionen (Linien)

Mit steigender Viskosität nimmt die Rührerdrehzahl für den Beginn des Viskositätsanstieges zu. Ein Trend für den Beginn steigender Viskositäten ist durch die schwarze Linie gekennzeichnet. Die Linie wurde händisch eingezeichnet, da eine Berechnung nicht möglich ist. Die Viskositätskurve mit den höchsten Werten (NawaRo XI B, $20,1 \text{ °C}$) zeigt diesen Effekt bei Rührerdrehzahlen von $> 3,82 \text{ s}^{-1}$.

Der Übergang zwischen Viskositätsabnahme (Strukturviskosität) und Viskositätsanstieg bei hohen Drehzahlen wurde bei verschiedenen rheologischen Messsystemen mit zentrischem Rotor beobachtet [77]. Die auftretenden Effekte sind keine Stoffgröße, sondern kennzeichnen einen Übergang zwischen laminarer und turbulenter Strömungsform im Messsystem. Durch das Auftreten von Wirbeln im Messsystem wird zusätzliche Dissipationsenergie frei, die für das Rührwerk einen Drehmomentanstieg zur Folge hat. Der Drehmomentanstieg wird folglich als höhere Viskosität ausgegeben. Für die Auswertung der rheologischen Parameter nach Ostwald/de Waele wurden Turbulenzen in der Parameteranpassung ausgeschlossen (Tabelle 4.5).

Die Parameteranpassung erfolgte mit dem drehzahlbezogenen Ansatz von Ostwald/de Waele (Gl. 4.43). Für beide Gärreste wurden hohe Regressionsgenauigkeiten erreicht ($R^2 = 0,9983 - 0,9998$). Der Fließindex ändert sich bei der temperaturabhängigen Betrachtung eines Gärrestes wenig. Für die Probe NawaRo XI B wurde ein mittlerer Fließindex von $n = 0,264 \pm 0,016$ bestimmt. Bei der Probe NawaRo XI G lag der Fließindex bei $n = 0,346 \pm 0,036$. Die Standardabweichung der Fließindizes ist gering und in erster Linie auf Messunsicherheiten der Proben NawaRo XI B (39,6 °C) und NawaRo XI G (39,0 °C) zurückzuführen.

Tabelle 4.5: Temperaturabhängige, rheologische Parameter für zwei Gärreste nach Ostwald/de Waele (drehzahlbezogen), Rheo X7

Gärrestprobe	Temperatur ϑ °C	Fließindex n ---	Konsistenz- faktor k Pa·s ⁿ	Konsistenz- faktor $k(20\text{ °C})$ Pa·s ⁿ	Drehzahl s^{-1}	R^2 ---
NawaRo XI B	20,1	0,28	3,67	3,68	0,48 – 3,82	0,9998
NawaRo XI B	29,6	0,24	2,65	3,36	0,49 – 3,15	0,9997
NawaRo XI B	38,3	0,27	2,11	3,32	0,49 – 3,00	0,9996
NawaRo XI G	19,8	0,34	1,07	1,06	0,49 – 1,99	0,9988
NawaRo XI G	29,9	0,33	0,97	1,24	0,49 – 1,99	0,9986
NawaRo XI G	39,0	0,40	0,83	1,33	0,48 – 1,74	0,9995
NawaRo XI G	49,7	0,31	0,71	1,48	0,49 – 1,74	0,9983

Abgesehen von geringen Abweichungen ist der Fließindex der Proben als nur geringfügig temperaturabhängig bzw. temperaturunabhängig anzusehen. Mit steigender Temperatur wurde in der doppeltlogarithmischen Auftragung eine Parallelverschiebung der Kurven zu niedrigeren Viskositätswerten beobachtet. In dieser Darstellung änderte sich folglich nicht die Steigung der Funktionsscharen, sondern der Ordinatenabschnitt (Konsistenzfaktor). Die Temperatur zeigt hingegen einen signifikanten Einfluss auf den Konsistenzfaktor der Proben. Mit steigender Temperatur wurde eine konstante Abnahme des Konsistenzfaktors beobachtet. Der Konsistenzfaktor fiel bei NawaRo XI B von 3,67 Pa·s^{0,28} (20,1 °C) auf 2,11 Pa·s^{0,27} (38,3 °C) um ca. 43 %. Im gleichen Temperaturbereich (19,8 – 39,0 °C) fiel der Konsistenzfaktor der Probe NawaRo XI G um 22 %. Der auf 20 °C korrelierte Konsistenzfaktor zeigt bei der Probe NawaRo XI B eine geringfügige Abnahme um 9,8 % zwischen 20,1 und 38,3 °C und bei der Probe NawaRo XI G eine Zunahme um 39,6 % zwischen 19,8 und 49,7 °C. Fallende $k(20\text{ °C})$ Werte kennzeichnen einen höheren Temperatureinfluss auf die

Rheologie im Vergleich zu Wasser. Dieses Verhalten liegt bei der Probe NawaRo IX B vor. Der Einfluss der Temperatur auf den Konsistenzfaktor der Probe NawaRo IX G ist deutlich geringer ausgeprägt und kleiner im Vergleich zum Verhalten der Wasserviskosität. Bei beiden Proben zeigte sich kein eindeutiger Trend.

Die Messung der temperaturabhängigen Viskositätskurven der Gärreste konnte mit einer hohen Reproduzierbarkeit und Messgenauigkeit für verschiedenen Gärreste durchgeführt werden. Die Modellierung über einen drehzahlbezogenen Ansatz von Ostwald/de Waele zeigte sich als zielführend für die dargestellten Drehzahlintervalle. Neben der Verschiebung der Übergangsregion zwischen laminarer und turbulenter Strömungsform mit steigender Viskosität konnte der Einfluss der Temperatur auf die rheologischen Parameter des Gärrestes gezeigt werden. Gärreste zeigen strukturviskoses Verhalten mit einem signifikanten Einfluss der Temperatur. Mit steigender Temperatur wurden die Viskositätskurven zu geringeren Werten verschoben. Die Änderung der Rheologie wurde auf eine Abnahme des Konsistenzfaktors mit steigender Temperatur zurückgeführt. Die Temperatur zeigte einen untergeordneten Einfluss auf den Fließexponenten. Der Fließexponent blieb im Rahmen der Messgenauigkeit konstant, wie bereits in anderen Literaturstellen für biologische Stoffsysteme (Güllen, Algensuspensionen) beschrieben [81–83]. Der Einfluss des Trockenrückstandes auf die Viskosität konnte für verschiedene Gärreste nicht abschließend geklärt werden. Im Vergleich verschiedener Gärrestproben wurde das Struktur- und Fasermaterial als übergeordnete Einflussgröße auf die Viskosität beobachtet. Der Trockenrückstand zeigte dennoch in einer Verdünnungsreihe, dass mit abnehmendem TR niedrigere Viskositäten, bzw. niedrigere Konsistenzfaktoren resultierten.

4.2.2 Viskosität der Zenträte

Die Viskosität der Zenträte wurde nach Separation von Gärresten in einer Laborzentrifuge mit einer Drehzahl von 4300 min^{-1} , einer relativen Zentrifugalbeschleunigung von 3493 g und einer Dauer von 10 min bestimmt. In Summe wurden aus 19 verschiedenen Biogasanlagen insgesamt 42 Chargen bezogen und analysiert. Sieben verschiedene Zenträte sind in *Abbildung 4-5* beispielhaft gezeigt.

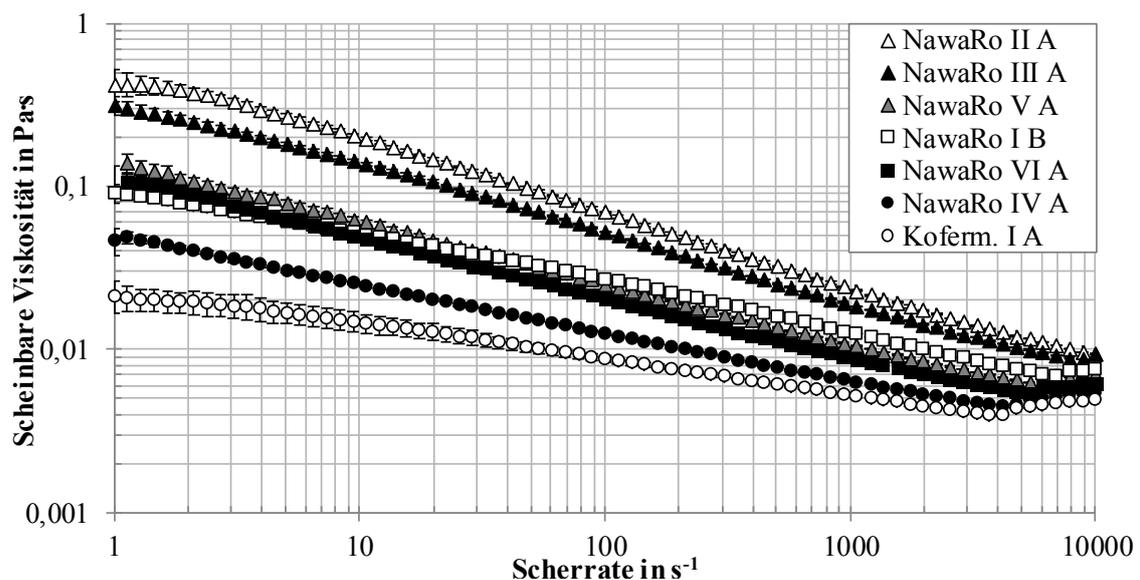


Abbildung 4-5: Viskositätskurven verschiedener Zenträte, $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, Anton Paar MCR 101

Der zugehörige Schubspannungsverlauf über der Scherrate ist im Anhang in *Abbildung A-4* dargestellt. Alle Zentratproben zeigten, wie auch die Gärreste, strukturviskoses Verhalten. Im Vergleich zu den Viskositätskurven der Gärreste liegen die Viskositäten um den Faktor 10 bis 1000 niedriger. Die Strukturviskosität ist dennoch ausgeprägt. Ein großer Einfluss strukturviskosen Fließverhaltens wurde vor allem bei Proben mit hohen Viskositäten beobachtet (z. B. NawaRo II A, NawaRo III A). Für eine Übersicht der verschiedenen Zentratproben wurden Mittelwerte der jeweiligen Proben einer Biogasanlage gebildet. Die Mittelwerte der Viskositäten sind für zwei verschiedene Scherraten (100 und 1000 s⁻¹) für alle beprobten Anlagen in *Abbildung 4-6* dargestellt. Die NawaRo-Zenträte (links) zeigen bei einer Scherrate von 100 s⁻¹ mittlere Viskositäten zwischen etwa 0,01 und 0,14 Pa·s. Bei einer hohen Scherrate von 1000 s⁻¹ wurde die Viskosität der Proben deutlich reduziert. Durch die Strukturviskosität der Proben sank die Viskosität zwischen 100 und 1000 s⁻¹ auf etwa 0,05 – 0,04 Pa·s. Im Mittel betrug die Reduktion zwischen niedriger und hoher Scherrate 57,8 %. Die Viskositäten der Kofermentations-Zenträte lagen bei einer Scherrate von 100 s⁻¹ zwischen 0,001 und 0,051 Pa·s und deutlich unter den Viskositäten der NawaRo-Zenträte. Durch die hohe Scherrate wurde die Viskosität auf 0,001 – 0,020 Pa·s reduziert. Die mittlere Reduktion im Vergleich niedriger und hoher Scherrate betrug 37,3 %.

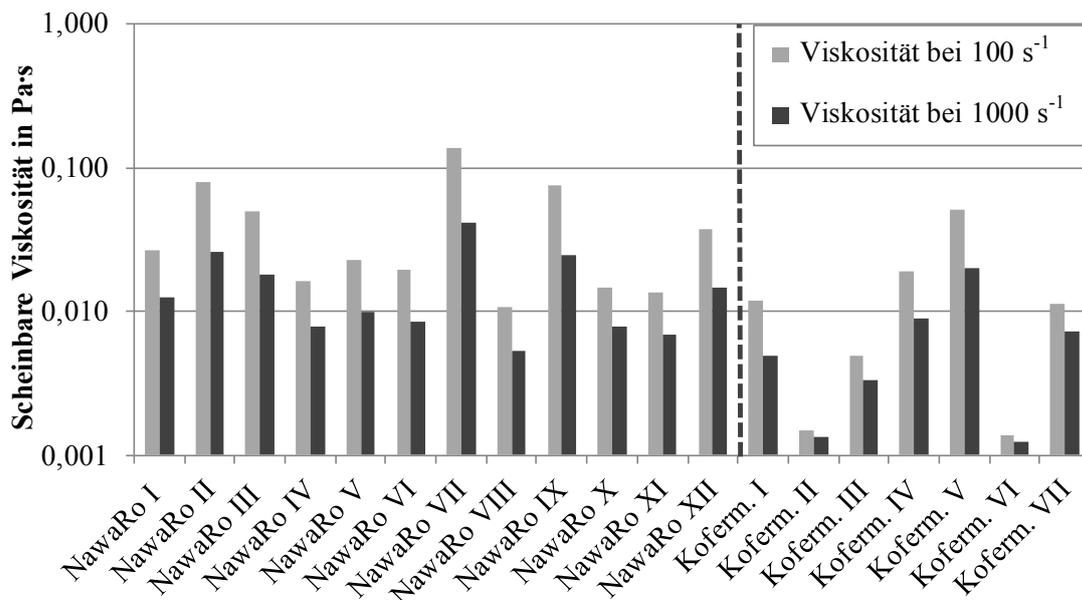


Abbildung 4-6: Mittlere Viskositäten von NawaRo- (n = 31) und Kofermentations-Zenträten (n = 11), Scherrate 100 und 1000 s⁻¹, $\vartheta = 20$ °C, Anton Paar MCR 101

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Ergebnissen der Rheologie von Gärresten, zeigt sich ein ähnlicher Zusammenhang. Der Viskositätsunterschied zwischen 100 und 1000 s⁻¹ ist umso höher, je höher die Viskosität ist. Für NawaRo-Zenträte wurde eine deutliche Reduktion der Viskosität zwischen hoher und niedriger Scherrate gemessen. Für Kofermentations-Zenträte fiel die Reduktion niedriger aus, offensichtlich durch die geringere Ausgangsviskosität der Proben. Diese Überlegung kann anhand der mittleren rheologischen Parameter quantifiziert werden (*Tabelle 4.6*). Die mittlere Viskosität der NawaRo-Zenträte lag bei $0,035 \pm 0,034$ Pa·s (100 s⁻¹) bzw. bei $0,013 \pm 0,010$ Pa·s (1000 s⁻¹). Die hohe Standardabweichung der Messwerte zeigt die signifikanten Unterschiede der

Proben. Der Fließexponent der NawaRo-Zenträte betrug $0,65 \pm 0,07$ und kennzeichnet eine ausgeprägte Strukturviskosität.

Der Fließexponent der Kofermentations-Zenträte war $0,81 \pm 0,10$. Die Strukturviskosität der Kofermentations-Zenträte ist geringer ausgeprägt und zeigt in einigen Grenzfällen bei besonders niedrigen Viskositäten annähernd Newtonsches Fließverhalten (Koform. II ($n = 0,95$), Koform. VI ($n = 0,93$)).

Tabelle 4.6: Rheologische Parameter der Zenträte, NawaRo- ($n = 31$) und Kofermentationen ($n = 11$), Mittelwerte und Standardabweichung σ

Parameter	Einheit	Mittelwert		σ	
		NawaRo	NawaRo	Koform.	Koform.
Viskosität (100 s^{-1})	Pa·s	0,035	0,034	0,012	0,014
Viskosität (1000 s^{-1})	Pa·s	0,013	0,010	0,006	0,005
Konsistenzfaktor k	Pa·s ⁿ	0,24	0,36	0,05	0,10
Fließexponent n	---	0,65	0,07	0,81	0,10

Die Ursache der hohen (Struktur)-Viskosität im Vergleich zu Wasser wurde im Folgenden durch die Analyse der organischen Inhaltsstoffe untersucht. Aus der Literatur ist bekannt, dass im Besonderen organische Bestandteile von biologischen Suspensionen für eine ausgeprägte Strukturviskosität verantwortlich sind [90,137]. In der Literatur werden Viskositätskorrelationen in Abhängigkeit vom Trockenrückstand (TR) oder von der Konzentration der extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) angegeben. Die Abhängigkeit der Zenträviskosität von der organischen Konzentration ist in *Abbildung 4-7* dargestellt. Die Quantifizierung der organischen Inhaltsstoffe wurde über zwei Methoden durchgeführt. Beide Korrelationen zeigen einen deutlichen Einfluss der organischen Konzentration im Zenträt auf die Viskosität.

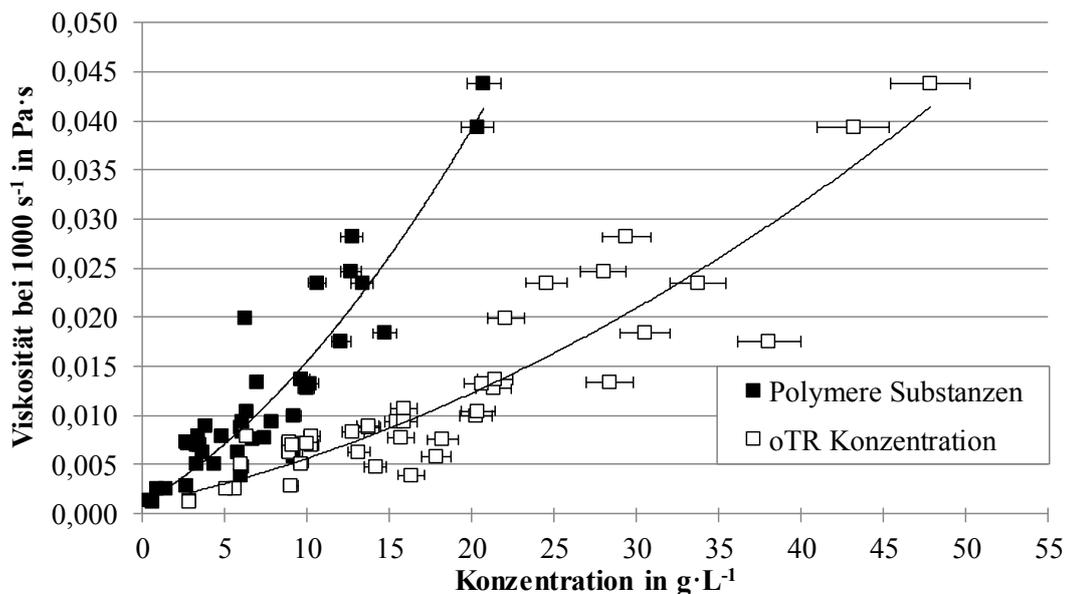


Abbildung 4-7: Viskositäten in Abhängigkeit der polymeren Substanzen und Konzentration organischer Trockenrückstände (oTR), NawaRo- ($n = 31$) und Kofermentations-Zenträte ($n = 11$), quadratische Regression (Linien)

Die Korrelationen mit dem höchsten Korrelationsmaß sind leicht überproportionale quadratische Gleichungstypen. Mit steigender organischer Konzentration (PS und $\text{oTR}_{\text{Konz.}}$) wurde eine Zunahme der Viskosität bei einer Scherrate von 1000 s^{-1} gemessen. Die Untersuchungen wurden auch für andere Scherraten durchgeführt (z. B. 100 s^{-1}) mit dem gleichen qualitativen Ergebnis. Als Nebenbedingung für die Regression wurde die Wasserviskosität bei einer Konzentration von $0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ gewählt. Das Korrelationsmaß der Gleichungen beträgt $R^2 = 0,86$ (PS) und $R^2 = 0,85$ ($\text{oTR}_{\text{Konz.}}$). In Anbetracht der Tatsache, dass die Ausgangsmaterialien große strukturelle Inhomogenitäten aufweisen und die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung mit $\pm 5 \%$ abgeschätzt wurde, zeigen die Korrelationen einen deutlichen Trend. Die Viskosität bei einer definierten Scherrate nimmt nach den oben dargestellten Zusammenhängen leicht überproportional mit der organischen Konzentration zu. Eine genauere Betrachtung des Einflusses auf die Strukturviskosität wurde durch die Analyse der Fließindizes und der Konsistenzfaktoren der Proben durchgeführt. Der Einfluss der polymeren Substanzen auf den Fließindex und den Konsistenzfaktor sind in *Abbildung 4-8* dargestellt. Mit steigender PS Konzentration wurde eine Abnahme der Fließindizes und eine Zunahme der Konsistenzfaktoren beobachtet. Für den Grenzfall (Newtonsches Fluid) geht das Fließgesetz von Ostwald/de Waele in das Newtonsche Fließgesetz über ($n \rightarrow 1$ und $k = \eta \rightarrow 0,001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$). Für sehr geringe PS Konzentrationen wurde dieser Grenzfall näherungsweise erreicht.

Der Fließindex wurde über eine logarithmische Regression angepasst, der Konsistenzfaktor über eine Potenzfunktion. Das Korrelationsmaß der Regressionen ist im Verhältnis zu den oben gezeigten Regressionen wesentlich niedriger.

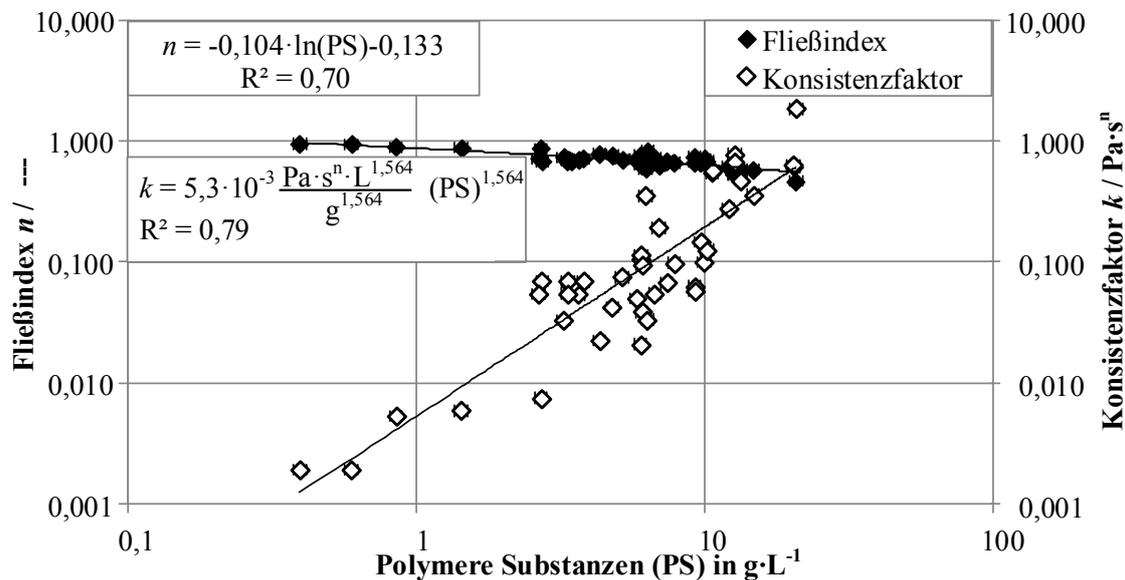


Abbildung 4-8: Fließindex und Konsistenzfaktor in Abhängigkeit der polymeren Substanzen, NawaRo- ($n = 31$) und Kofermentations-Zentraten ($n = 11$), $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, Regression (Linien)

Das geringe Korrelationsmaß spiegelt die Fehlerfortpflanzung der Probennahme, der Analytik und der mathematischen Modellierung wieder. Diese Fehlerfortpflanzung kann schwer quantifiziert werden. Die Streuung der Messwerte liegt aber im Erwartungsbereich der in der Literatur publizierten

rheologischen Untersuchungen von inhomogenen biologischen Suspensionen [65,90]. Durch die Abhängigkeiten der Fließindizes und der Konsistenzfaktoren von den organischen Inhaltsstoffen lassen sich allgemeine rheologische Gleichungen für den Ansatz von Ostwald/de Waele für Zenträte formulieren. Zwei analoge Darstellungen in Abhängigkeit der polymeren Substanzen (PS) und der Konzentration des organischen Trockenrückstandes ($oTR_{Konz.}$) sind in Gleichung 4.44 und 4.45 zusammengefasst.

$$\eta_{n-N} = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1} = 5,299 \cdot 10^{-3} \frac{Pa \cdot s^n \cdot L^{1,564}}{g^{1,564}} \cdot (PS)^{1,564} \cdot \dot{\gamma}^{-1,039 \cdot 10^{-1} \cdot \ln(PS) - 1,326 \cdot 10^{-1}} \quad (Gl. 4.44)$$

$$\eta_{n-N} = 3,403 \cdot 10^{-4} \frac{Pa \cdot s^n \cdot L^{2,025}}{g^{2,025}} \cdot (oTR_{Konz.})^{2,025} \cdot \dot{\gamma}^{-1,337 \cdot 10^{-1} \cdot \ln(oTR_{Konz.}) + 4,719 \cdot 10^{-2}} \quad (Gl. 4.45)$$

In *Abbildung 4-9* ist ein Vergleich zwischen rheologischen Messungen von fünf verschiedenen Zenträten und dem rheologischen Modell nach Gleichung 4.44 in einem Konzentrationsbereich von 0,8 – 14,7 g·L⁻¹ dargestellt. Das rheologische Modell liefert hinreichend genaue Ergebnisse. In einer Validierungsberechnung konnte > 85 % des Stichprobenumfangs eine Regressionsgenauigkeit von ± 20 % in Bezug auf die Viskosität bestimmt werden (vgl. Anhang: *Abbildung A-5*). Das rheologische Modell zeigt somit eine hohe Genauigkeit und einen allgemeingültigen Charakter für verschiedene Zentrattypen und ein hohes Konzentrationsintervall (PS = 0,8 – 25 g·L⁻¹).

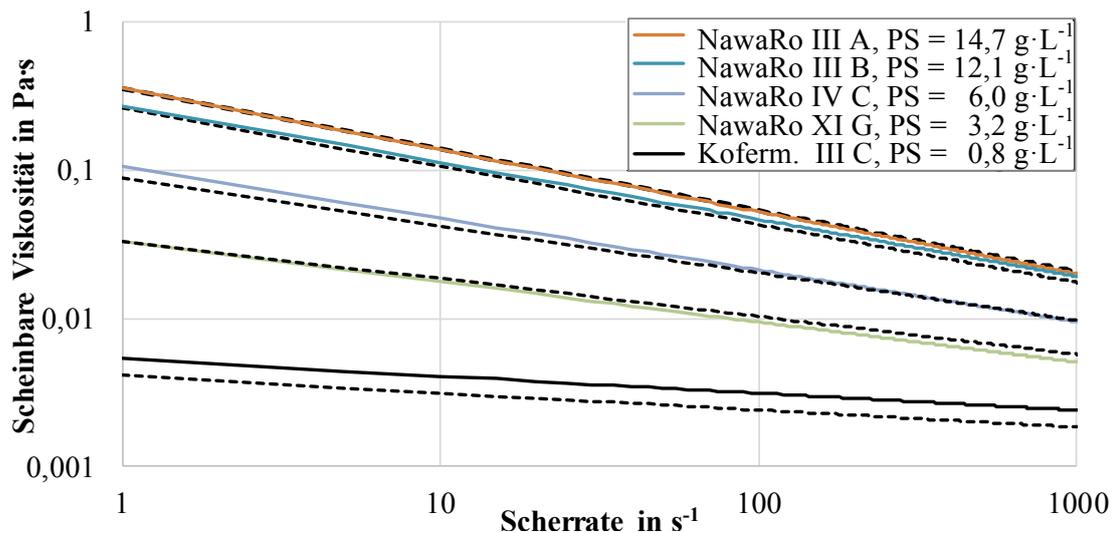


Abbildung 4-9: Vergleich der Viskositätskurven verschiedener Zenträte mit dem rheologischen Modell nach Gleichung 4.44, Linie = Messung, gestrichelte Linie = Regression

Der **Einfluss der Temperatur** auf die Zenträtviskosität wurde in einem Temperaturbereich von 20 bis 70 °C untersucht. Die Viskositätskurve für das Zenträt NawaRo XI B ist beispielhaft für das Temperaturverhalten der Zenträte in *Abbildung 4-10* dargestellt. Im Anhang ist der zugehörige Schubspannungsverlauf der Messung dargestellt (*Abbildung A-6*). Ähnlich wie bei der oben dargestellten Temperaturabhängigkeit der Gärreste zeigte sich bei Zenträten eine Parallelverschiebung der Viskositätskurven in der doppelt-logarithmischen Auftragung zu niedrigeren Werten. Bei hohen Scherraten (> 1000 s⁻¹) wurde ein Anstieg der Viskosität mit steigender Scherrate gemessen.

Wie im oben beschriebenen Fall handelt es sich bei diesem Artefakt um den Übergangsbereich zwischen laminaren und turbulenten Messbedingungen der Couette-Strömung von Rheometern mit Doppelspaltgeometrie. Die kritische Winkelgeschwindigkeit ω_c für das Ablösen von Taylorwirbeln konnte anhand der kritischen Taylorzahl Ta_c berechnet werden (Gl. 4.46). Für Taylorzahlen $> 41,2$ werden Taylorwirbel beobachtet, was zu einem Anstieg der scheinbaren Viskosität führt [77]. Die Berechnung erfolgte mit der Dichte des Mediums ρ , dem Radius R der Doppelspaltgeometrie, dem Radienverhältnis δ und der scheinbaren Viskosität η . Mithilfe dieser Gleichung wurde der Übergang zwischen laminaren und turbulenten Messbedingungen für alle Messkurven berechnet (vgl. eingezeichnete Trennlinie in *Abbildung 4-10*).

$$Ta_c = \frac{\omega_c \cdot \rho \cdot R^2 \cdot (\delta - 1)^{1,5}}{\eta} \geq 41,2 \quad (\text{Gl. 4.46})$$

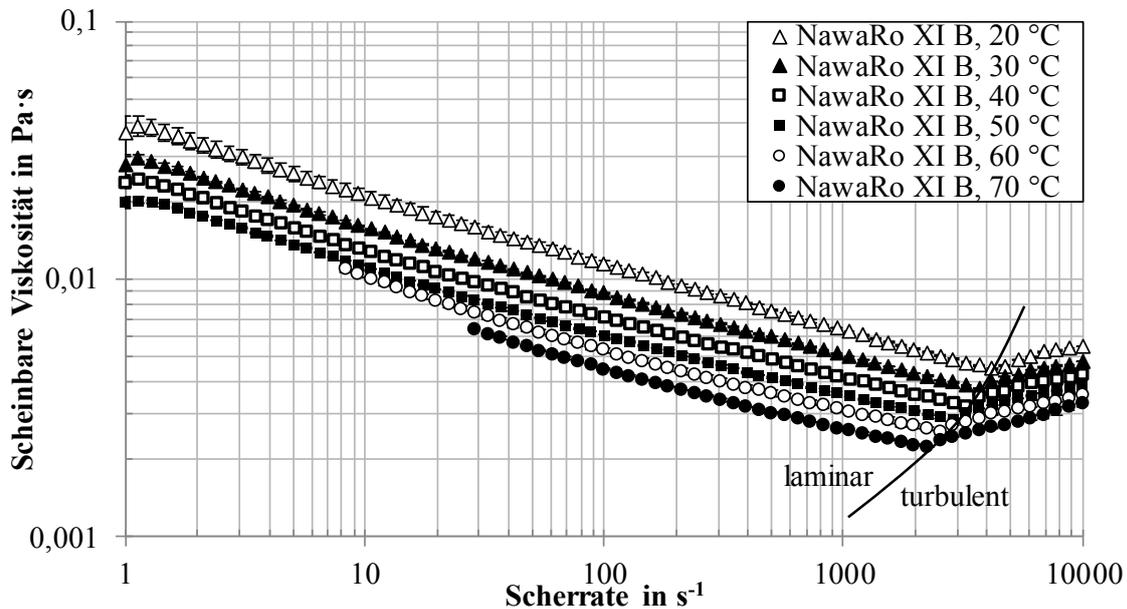


Abbildung 4-10: Temperatureinfluss der Viskosität: NawaRo XI B Zentrat, Anton Paar MCR 101

Eine Übersicht der temperaturabhängigen rheologischen Parameter mit dem zugehörigen Scherratenbereich und Korrelationsmaß ist in *Tabelle 4.7* dargestellt. Die Temperatur zeigte in einem Bereich von 20 bis 70 °C keinen signifikanten Einfluss auf den Fließindex. Der Fließindex kann im Rahmen der Messgenauigkeit als von der Temperatur unabhängig betrachtet werden. Der Konsistenzfaktor fiel fortlaufend durch die steigende Temperatur von $0,037 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{0,74}$ (20 °C) auf $0,014 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{0,76}$ (70 °C). Der normierte Konsistenzfaktor $k(20 \text{ °C})$ zeigte über den Temperaturbereich von 20 auf 70 °C einen Anstieg um 27 %. Der Einfluss der Temperatur auf den Konsistenzfaktor ist im gezeigten Beispiel geringer als der Einfluss der Temperatur auf die Wasserviskosität (steigender $k(20 \text{ °C})$).

Der obere Scherratenbereich wurde durch die auftretenden Taylorwirbel mit steigender Temperatur zu geringeren Scherraten verschoben. Die Regression bei 20 °C erfolgte im Scherratenbereich von $1,1 - 4180 \text{ s}^{-1}$, bei einer Temperatur von 70 °C reduzierte sich der Scherratenbereich auf $28,8 - 2250 \text{ s}^{-1}$. Das Korrelationsmaß lag zwischen 0,9930 und 0,9997.

Tabelle 4.7: Temperaturabhängige, rheologische Parameter von NawaRo XI B Zentrat, Ostwald/de Waele (scherratenbezogen), Anton Paar MCR 101

Temperatur ϑ °C	Fließindex n ---	Konsistenz- faktor k Pa·s ⁿ	Konsistenz- faktor $k(20\text{ °C})$ Pa·s ⁿ	Scherrate $\dot{\gamma}$ s ⁻¹	R ² ---
20	0,74	0,037	0,037	1,1 – 4180	0,9997
30	0,75	0,029	0,037	1,1 – 3690	0,9966
40	0,75	0,024	0,039	1,1 – 3260	0,9946
50	0,74	0,020	0,043	1,1 – 2880	0,9958
60	0,75	0,017	0,046	8,3 – 2540	0,9930
70	0,76	0,014	0,047	28,8 – 2250	0,9954

Da der Fließindex eine von der Temperatur unabhängige rheologische Größe ist ($n \neq f(\vartheta)$), wurde eine temperaturabhängige Modellierung des Konsistenzfaktors $k(\vartheta)$ mit einem Ansatz von Arrhenius durchgeführt (Gl. 4.47). Die Modellierung erfolgt über den Stoßfaktor k_2 , die Aktivierungsenergie E_A und die allgemeine Gaskonstante R .

$$\eta(\dot{\gamma}, \vartheta) = k(\vartheta) \cdot \dot{\gamma}^{n-1} = k_2 \cdot \exp\left(\frac{E_A}{R \cdot \vartheta}\right) \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{Gl. 4.47})$$

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Modellierung des Konsistenzfaktors ist für neun Zentrate in Tabelle 4.8 dargestellt. Die Modellierung erfolgte in einem Temperaturintervall von 20 °C – 70 °C. Die Mindestgültigkeit der Modellierung liegt im Temperaturbereich von 30 °C ≤ ϑ ≤ 60 °C und im Scherratenbereich von 10 – 50 s⁻¹ ≤ $\dot{\gamma}$ ≤ 1000 – 4000 s⁻¹ für alle gezeigten Proben. Die verschiedenen Intervalle entstehen vor allem durch die unterschiedliche Begrenzung der einsetzenden Taylorwirbel, die das Intervall der Modellierung begrenzen. Die verschiedene Zentrifugation der Gärreste mit der Siebzentrifuge bei 2200 g und der Laborzentrifuge bei 3493 g führte zu Unterschieden in der oTR Konzentration. Durch die Zentrifugation mit der Laborzentrifuge wurde die oTR Konzentrationen um 40 bis 50 % im Vergleich zur Siebzentrifuge reduziert. Bei hohen oTR Konzentration wurde ein höheres Maß der Strukturviskosität gemessen, bei zeitgleich höheren Stoßfaktoren. Die mittleren Fließindizes lagen bei $n = 0,69 - 0,94$ mit einem maximalen Fehler von 1 – 2 % in Bezug auf den Fließindex. Der Stoßfaktor lag bei niedrigen Konzentrationen in einer Größenordnung von 10⁻⁷ bis 10⁻⁶ Pa·sⁿ. Bei vielen NawaRo-Zentraten wurde ein Stoßfaktor in der Größenordnung von 10⁻⁴ Pa·sⁿ ermittelt. Der maximale Fehler der Arrheniusregression in Bezug auf den Konsistenzfaktor k betrug 1 – 5 %. Die Aktivierungsenergie lag in zwischen 13,4 und 20,0 kJ·mol⁻¹. In einem für NawaRo-Zentrate üblichen Konzentrationsbereich von 8,9 – 22,4 g·L⁻¹ wurde eine mittlere Aktivierungsenergie von 14,0 ± 0,7 kJ·mol⁻¹ ermittelt. Die Aktivierungsenergie für die Abnahme der Viskosität mit steigender Temperatur wurde für Wasser berechnet und betrug 15,5 kJ·mol⁻¹. Es wurde bei den verschiedenen Zentraten folglich sowohl ein geringfügig höherer als auch ein etwas niedrigerer Einfluss der Temperatur auf die Viskosität im Vergleich zu Wasser festgestellt. Der Einfluss der Temperatur auf die Viskositätsabnahme ist dennoch in einer ähnlichen Größenordnung wie bei Wasser.

Tabelle 4.8: Modellierungsparameter des Konsistenzfaktors von Zentraten, Ostwald/de Waele (scherratenbezogen), Gültigkeitsbereich Temperatur: $\min. 30 \text{ °C} \leq \vartheta \leq 60 \text{ °C}$, Scherrate: $10 - 50 \text{ s}^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 1000 - 4000 \text{ s}^{-1}$; Anton Paar MCR 101, Laborzentrifuge: 3493 g, Siebzentrifuge: 2200 g

Zentratprobe	$\text{oTR}_{\text{Konz.}}$	Fließ- Index	max. Abwei- chung	Stoßfaktor	max. Abwei- chung	Aktivierungs- Energie
	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	n	n	k_2	k	E_A
		---	%	$\text{Pa} \cdot \text{s}^n$	%	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
NawaRo X A (3493 g)	6,35	0,82	2%	$5,89 \cdot 10^{-6}$	2%	20,0
NawaRo XI A (3493 g)	9,40	0,70	1%	$1,89 \cdot 10^{-4}$	5%	13,6
NawaRo XI B (3493 g)	8,91	0,75	1%	$6,71 \cdot 10^{-5}$	5%	15,3
NawaRo XI B (2200 g)	15,21	0,73	1%	$1,80 \cdot 10^{-4}$	1%	13,7
NawaRo XI C (3493 g)	8,92	0,70	1%	$1,34 \cdot 10^{-4}$	3%	14,5
NawaRo XI C (2200 g)	18,84	0,69	1%	$2,87 \cdot 10^{-4}$	2%	13,4
NawaRo XII A (2200 g)	22,37	0,78	1%	$1,23 \cdot 10^{-4}$	4%	13,0
Koform. III C (2200 g)	7,50	0,94	1%	$9,55 \cdot 10^{-7}$	1%	19,4
Koform. IV A (3493 g)	13,69	0,82	1%	$9,95 \cdot 10^{-5}$	2%	14,2

Der Einfluss der organischen Inhaltsstoffe und der Temperatur auf die rheologischen Parameter wurde für 42 verschiedene Zentraten untersucht. NawaRo-Zentraten zeigten eine höhere Viskosität und ein deutlich ausgeprägtes strukturviskoses Fließverhalten. Die für die Rheologie der Gärreste vorwiegend relevanten Inhaltsstoffe waren organisches Strukturmaterial aus dem zugeführten Substrat der Biogasanlage. Die Rheologie der Zentraten wurde im Wesentlichen durch organische Inhaltsstoffe wie Polysaccharide und Proteine beeinflusst, da das Strukturmaterial zuvor durch die Separation abgetrennt wurde. Für Zentraten wurde eine allgemeingültige, empirische Beziehung zur Bestimmung der nicht-Newtonschen Viskosität in Abhängigkeit von der oTR Konzentration und Konzentration polymerer Substanzen gezeigt. Die Genauigkeit der Regression betrug für $> 85 \%$ des Stichprobenumfangs maximal $\pm 20 \%$. Die Temperaturabhängigkeit der nicht-Newtonschen Zentraten wurde mithilfe der Gleichung nach Arrhenius berechnet. Die Temperatur zeigte dabei keinen Einfluss auf den Fließindex. Der Konsistenzfaktor fiel mit steigender Temperatur und konnte mit hoher Genauigkeit durch empirische Regressionen abgebildet werden.

Die separierten Phasen des Gärrestes wurden in Voruntersuchungen auf Fließgrenzen bzw. Nullviskositäten untersucht. Bei Zentraten und Retentaten der Ultrafiltration wurde bei Trockenrückständen zwischen 2,5 und 3,5 % keine Fließgrenzen festgestellt. Bei sehr kleinen Scherraten $< 0,1 \text{ s}^{-1}$ wurde bei diesen Fraktionen eine Newtonsche Nullviskosität gemessen. Die Nullviskositäten lagen bei 0,06 – 2,00 Pa·s je nach Herkunft des Probenmaterials.

Da der Gärrest nicht im Rheometer mit Doppelspaltgeometrie vermessen werden konnte, wurde die strukturbehaftete dünne Phase des Presse-separators untersucht. Die gemessenen Fließgrenzen wurden bei relativen Dehnungen von 1 – 10 % des Probenmaterials gemessen. Der Trockenrückstand der

Proben lag zwischen 3,3 und 3,5 %. Die Mindestschubspannung zum Erreichen der Fließgrenze betrug 0,2 – 3 Pa. Diese Ergebnisse wurden sowohl über das Doppeltangentenverfahren, als auch beim Vergleich des Speicher- und Verlustmoduls bei einem Amplitudentest beobachtet. Unterschiede, die zum Auftreten einer Fließgrenze führten, ergaben sich offensichtlich aus der Anwesenheit von Strukturmaterial, welches nur bei der dünnen Phase des Separators und voraussichtlich auch bei Gärresten vorlag. Nach der Separation durch eine Zentrifuge wurde das Strukturmaterial entfernt. Da im Zulauf der Ultrafiltration (Zentrat) und im Retentat keine Fließgrenzen bei geringen Scherraten gemessen wurden, wurden diese Zusammenhänge nicht weitergehend untersucht. Erneut zeigte sich eine übergeordnete Abhängigkeit von der Struktur des Materials. Die dünne Phase des Presse-separators hatte im Vergleich zum Zentrat und Retentat einen deutlich höheren Anteil an kurzem Fasermaterial. Durch dieses Faser- und Strukturmaterial wurden bei sehr kleinen Scherraten Fließgrenzen hervorgerufen.

4.3 Charakterisierung der Ultrafiltrationsflüsse

Der Einfluss der organischen Inhaltsstoffe, Rheologie und Strömungsformen auf die Ultrafiltrationsflüsse von Zentraten wurde in verschiedenen Versuchsmaßstäben untersucht. Der charakteristische Filtrationsverlauf mit der Rührzelle im Labormaßstab ist in *Abbildung 4-11* für drei verschiedene Zenträte dargestellt. Am Filtrationsbeginn wurden hohe Membranflüsse gemessen, die sich ab einer Ausbeute von 10 % auf einem konstanten Niveau mit einer Flussabweichung von ± 5 % stabilisiert haben. Aus diesem Grund wurden die Membranflüsse zur Charakterisierung der verschiedenen Proben zwischen einer Ausbeute von 10 – 15 % gemittelt. Für die gezeigten Proben betragen die Membranflüsse $3,71 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (Koferm. III C), $1,54 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (NawaRo IV A) und $0,45 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (NawaRo VII B). Im Allgemeinen zeigten Zenträte aus Kofermentationsanlagen höhere Membranflüsse als Zenträte aus NawaRo-Anlagen.

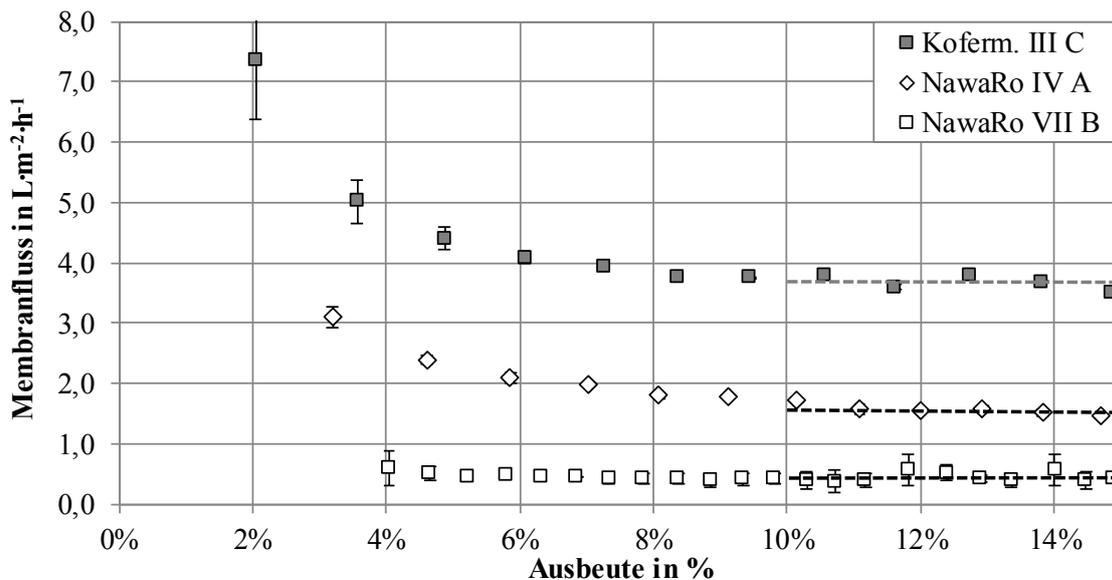


Abbildung 4-11: Membranflüsse für NawaRo- und Kofermentations-Zentraten, Amicon 8200: PES Membran (40 nm), $\Delta p = 1,0 \pm 0,1$ bar, $\vartheta = 20 \pm 2$ °C, Rührer $120 \pm 10 \text{ min}^{-1}$, Fluss bei 10 – 15 % Ausbeute

Darüber hinaus wurden die für die Filtration relevanten Stoffgruppen mit einer LC-OCD-Messung analysiert (Abbildung 4-12). Das Zentrat zeigte nach einer Retentionszeit von 40 – 50 min ein ausgeprägtes organisches Signal im Bereich der Biopolymere. Bei einer Retentionszeit von 60 min wurden Huminstoffe, darauffolgend niedermolekulare Säuren (65 – 70 min) und bei einer Retentionszeit von 75 – 80 min niedermolekulare neutrale Stoffe gemessen. Die Zentratprobe zeigte das deutlichste OCD Signal im Bereich der Biopolymere. Diesem Signal wurde ebenfalls ein hohes $UV_{254\text{ nm}}$ -Signal zugeordnet (nicht dargestellt). Dieses Signal kennzeichnet eine deutliche Zuordnung von Proteinen im Bereich der Biopolymere. Weitere Bestandteile sind Polysaccharide. Durch die Ultrafiltration wurde das OCD Signal im Bereich der Biopolymere nahezu vollständig reduziert. Huminstoffe und niedermolekulare neutrale Stoffe wurden in geringem Maße reduziert. Der Hauptanteil der Organik (Biopolymere) wurde durch die Filtration zurückgehalten.

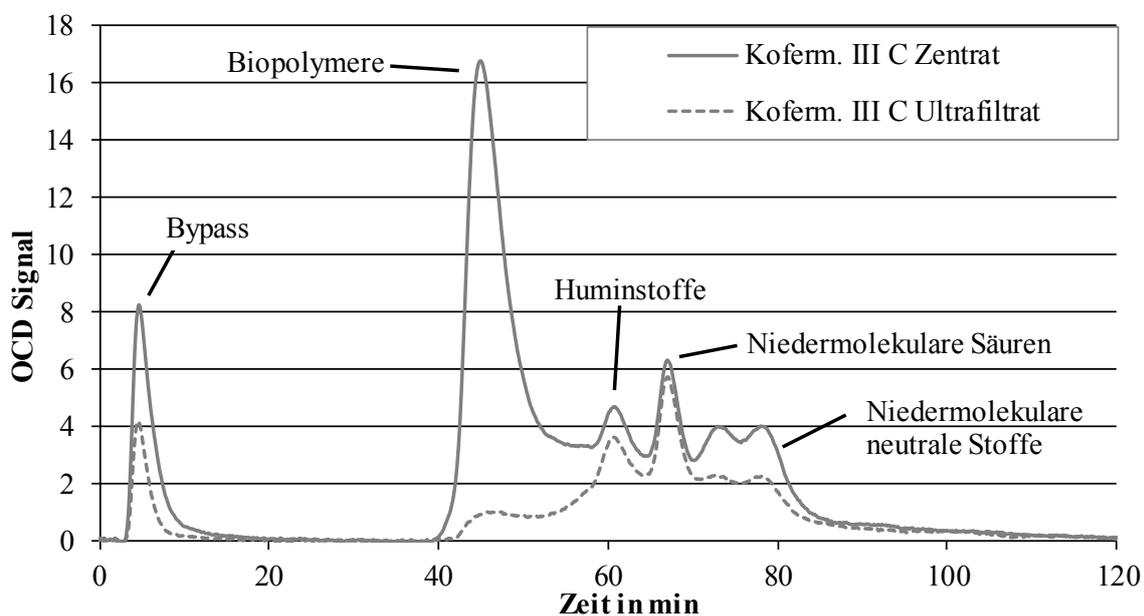


Abbildung 4-12: LC-OCD-Analyse von Kofermentations-Zentrat III C und Ultrafiltrat (= Permeat) (PES Membran, 40 nm), Verdünnung 1:250

Der Fraktion der Biopolymere, bestehend aus Proteinen und Polysacchariden, wird somit ein deutlicher Einfluss auf die Membranflüsse und Membranfouling zugeordnet. Biopolymere wurden durch die Ultrafiltration zurückgehalten und können sich während der Filtration auf der Membran an- und ablagern (Deckschichtbildung). Systematische Untersuchungen des gesamten Stichprobenumfangs ($n = 42$) wurden mit der Amicon 8200 Testzelle durchgeführt (Abbildung 4-13). Kofermentations-Zentrate lagen mit einer mittleren Flussleistung von $3,3 \pm 2,1 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ deutlich über der Flussleistung von NawaRo-Zentraten ($1,4 \pm 0,4 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$). Im Bereich kleiner PS Konzentrationen unter $2,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ wurden hohe Flussleistungen zwischen 3 und $8 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ und ein großer Einfluss der PS Konzentration auf die Flussleistung gemessen. Im Konzentrationsbereich von $5 - 21 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ betrug die Flussleistung etwa $0,5 - 2,5 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

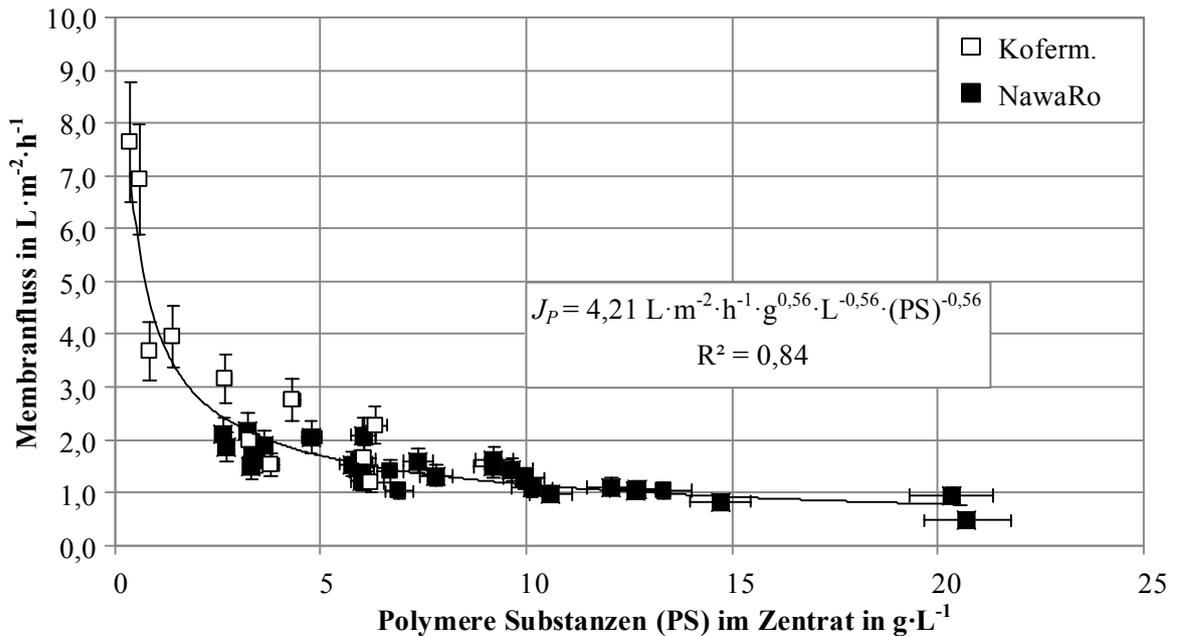


Abbildung 4-13: Membranfluss von NawaRo- (n = 31) und Kofermentations-Zentraten (n = 11), Amicon 8200: PES Membran (40 nm), $\Delta p = 1,0 \pm 0,1$ bar, $\vartheta = 20 \pm 2$ °C, Rührer 120 ± 10 min⁻¹, Fluss bei 10 – 15 % Ausbeute, Regression (Linie)

In Abschnitt 4.2.2 (*Viskosität der Zenträte*) ist der Zusammenhang zwischen der PS Konzentration und der Viskosität beschrieben worden. Da die PS Konzentration signifikant mit der Viskosität bei einer definierten Scherrate korreliert, können folglich Zusammenhänge zwischen der Viskosität und dem Membranfluss gezeigt werden (*Abbildung 4-14*).

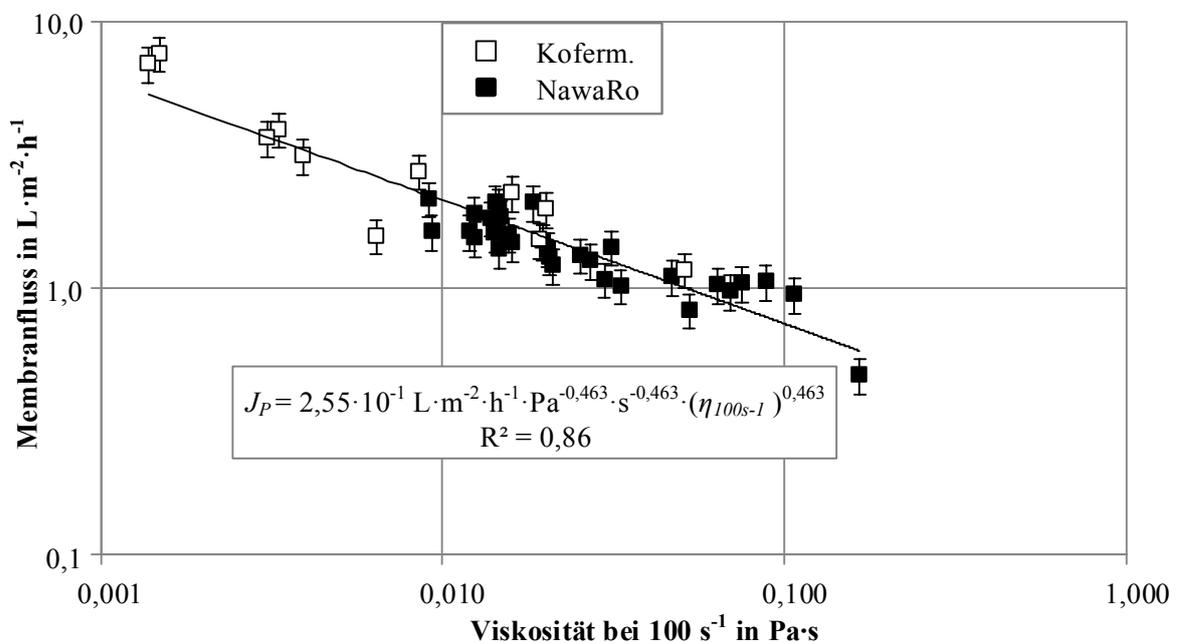


Abbildung 4-14: Membranfluss über der Viskosität bei 100 s⁻¹, NawaRo- (n = 31) und Kofermentations-Zentraten (n = 11), PES Membran (40 nm), $\Delta p = 1,0 \pm 0,1$ bar, $\vartheta = 20 \pm 2$ °C, Rührer 120 ± 10 min⁻¹, Fluss bei 10 – 15 % Ausbeute, Regression (Linie)

Zenträte aus Kofermentationen decken den unteren Bereich der Viskositäten und den oberen Bereich des Membranflusses ab. Mit steigender Viskosität der Zenträte wurde eine Abnahme der Flussleistung beobachtet. Die Regression des Zusammenhangs wurde, vergleichbar mit dem Zusammenhang zwischen Membranfluss und PS Konzentration, über eine Potenzfunktion mit negativem Exponenten durchgeführt. Der Einfluss der Viskosität auf den Membranfluss kann über die Kontrolle der Deckschicht begründet werden. Bei hohen Viskositäten wird die Abtragung der Deckschicht durch eine laminare viskose Strömung begrenzt. Mit sinkender Viskosität verbessert sich der Abtransport der Partikel von der Membranoberfläche in die Bulkphase.

Einfluss der Strömungsform und –geschwindigkeit

Ein weiterer Zusammenhang konnte zwischen dem Membranfluss und der Reynoldszahl in der Membrantestzelle hergestellt werden (Abbildung 4-15). Die Reynoldszahlen in der Testzelle wurden nach Gleichung 2.19 anhand der geometrischen Größen und rheologischen Parameter berechnet. Da sich die Rheologie durch die Aufkonzentration jeweils in ähnlichem Maße geringfügig ändert, wurde die Berechnung für den Zeitpunkt $t = 0$ min bzw. eine Ausbeute von 0 % durchgeführt. Das Intervall der Reynoldszahlen lag zwischen 4,4 und 2900 und deckte somit überwiegend den Übergangsbereich und turbulenten Bereich für den Rührprozess ab ($Re_{laminar} < 10$).

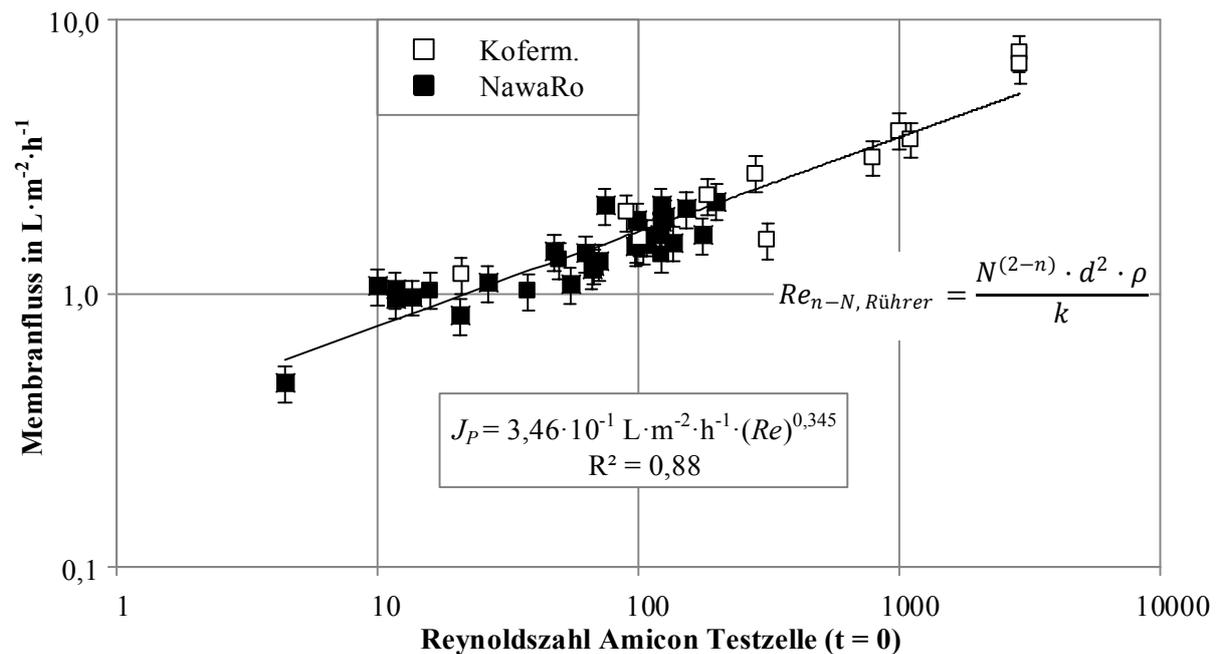


Abbildung 4-15: Membranfluss über der Reynoldszahl in der Amicon Testzelle, NawaRo- (n = 31) und Kofermentations-Zenträten (n = 11), PES Membran (40 nm), $\Delta p = 1,0 \pm 0,1$ bar, $\vartheta = 20 \pm 2$ °C, Rührer 120 ± 10 min⁻¹, Fluss bei 10 – 15 % Ausbeute, Regression (Linie)

Mit steigender Reynoldszahl wurde eine Steigerung des Membranflusses beobachtet. Unter Einbezug der Messunsicherheiten von ± 15 % des Membranflusses lagen viele Messpunkte auf der Regressionskurve. Die Korrelation zwischen der Reynoldszahl und dem Membranfluss stellt einen übergreifenden Zusammenhang dar. Die dimensionslose Kennzahl stellt eine Verbindung zwischen

Strömungsform und Membranfluss unter Einbezug von rheologischen Parametern, Stoffdaten und Geometrie her. Das Strömungsverhalten zeigte auf die *dead-end* Filtration mit eingebautem Rührer einen hohen Einfluss. Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Querstromfiltration mit keramischen Modulen wurde für Proben mit unterschiedlichen Trockenrückständen zwischen 1,75 und 5,34 % bei einer transmembranen Druckdifferenz $\Delta p = 1,13 \pm 0,07$ bar, einer Temperatur von $\vartheta = 47,5 \pm 1,4$ °C und einer Ausbeute von 0 % untersucht (Abbildung 4-16). Alle Proben zeigten eine erhöhte Permeabilität mit steigender Überströmungsgeschwindigkeit. NawaRo-Zenträte lagen in einem vergleichbaren Bereich in Bezug auf Steigung und Höhe der Permeabilität über der Strömungsgeschwindigkeit. Die Probe Kofermentations-Zenträt III C lag mit einem TR von 1,75 % deutlich über den NawaRo-Zenträten und ging ab einer Strömungsgeschwindigkeit zwischen 2,0 und 2,5 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ in einen Plateauwert über. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit konnte bei dieser Probe keine Steigerung der Permeabilität erzielt werden. Dieser Effekt ist bei NawaRo-Zenträten weniger ausgeprägt. Auf NawaRo-Zenträte zeigte die Strömungsgeschwindigkeit einen nahezu linearen Einfluss in Bezug auf die Permeabilität.

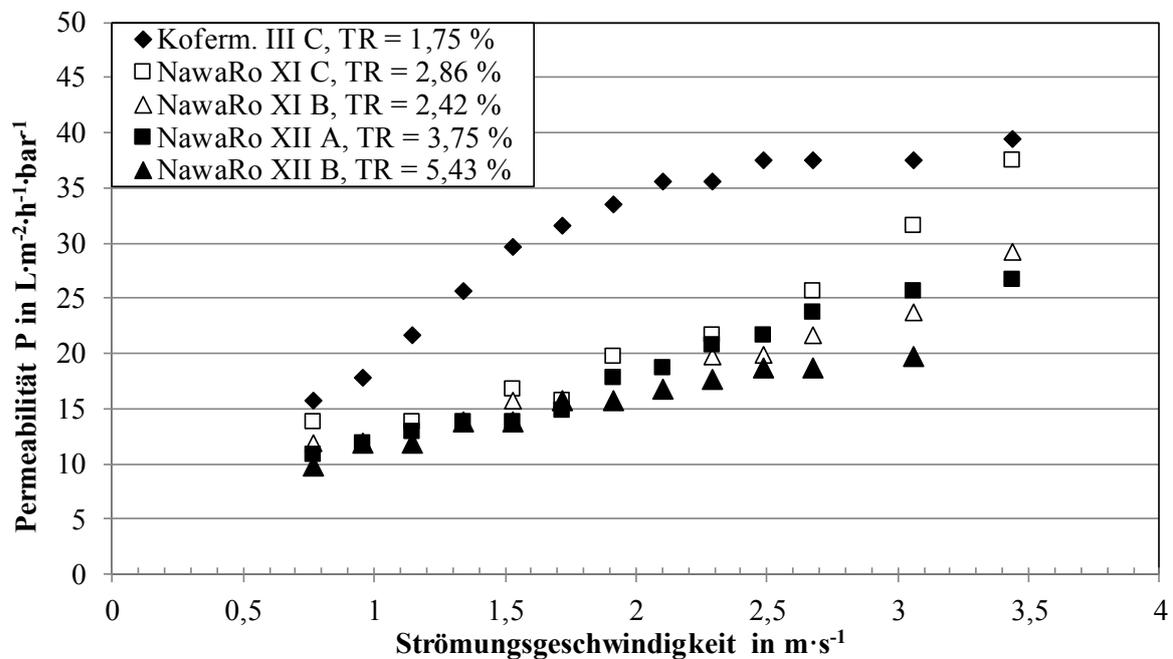


Abbildung 4-16: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Permeabilität (Querstromfiltration), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (50 nm), $\Delta p = 1,13 \pm 0,07$ bar, $\vartheta = 47,5 \pm 1,4$ °C, 0 % Ausbeute

Um den Unterschied zwischen dem linearen Einfluss (Strömungsgeschwindigkeit auf Permeabilität) und den einsetzenden Plateauwerten systematischer zu untersuchen, wurde der Stichprobenumfang erhöht. Es wurden 15 verschiedene Gärrestzenträte analysiert, davon 12 NawaRo- und 3 Kofermentations-Zenträte. Weiterhin wurde mithilfe der Geometrie der Rohrmodule und der Rheologie der Zenträte die dimensionslose Reynoldszahl für die Filtrationsanwendung nach Gleichung 2.18 bestimmt. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde für alle gezeigten Versuche von 0,5 bis 4,0 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ variiert. Durch die z. T. stark unterschiedlichen Viskositäten der Zenträte resultieren aus diesen Strömungsgeschwindigkeiten und der vorliegenden Geometrie Reynoldszahlen zwischen 400 und 15000.

Die Permeabilität über der Reynoldszahl ist in *Abbildung 4-17* dargestellt. Das Diagramm ist unterteilt in 3 Teilbereiche:

- 1) Laminarer Strömungsbereich: $0 < Re < \text{ca. } 2300$
- 2) Übergangsbereich laminar/turbulent: $\text{ca. } 2300 < Re < \text{ca. } 8000$
- 3) Turbulenter Strömungsbereich: $Re > \text{ca. } 8000$

Im laminaren Strömungsbereich wurde eine steigende Permeabilität mit steigender Reynoldszahl ermittelt. Der näherungsweise lineare Einfluss der Reynoldszahl wurde über eine Geradengleichung quantifiziert. Die Steigung der Geraden im laminaren Bereich ($0 < Re < \text{ca. } 2300$) betrug im Mittel pro 1000 Reynoldseinheiten $3,8 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$.

Für viele der untersuchten Proben wurde im Bereich zwischen $2100 < Re < \text{ca. } 2500$ eine deutliche Steigerung der Permeabilität festgestellt. Dieser Umschlagpunkt zeigte Übereinstimmungen mit der kritischen Reynoldszahl in der Rohrströmung in Abhängigkeit vom Fließindex (vgl. *Abbildung 2-16*). Der höhere Einfluss der Reynoldszahl auf die Permeabilität wurde zwischen Werten von $2300 < Re < \text{ca. } 8000$ festgestellt. Im Übergangsbereich zwischen laminarer und vollturbulenter Strömung wurde eine Geradensteigung pro 1000 Reynoldseinheiten von $7,9 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ bestimmt. Die Reynoldszahl zeigte somit einen hohen Einfluss auf die Filtrationsleistung der Ultrafiltration im Übergangsbereich (Faktor 2 im Vergleich zur laminaren Strömungsform).

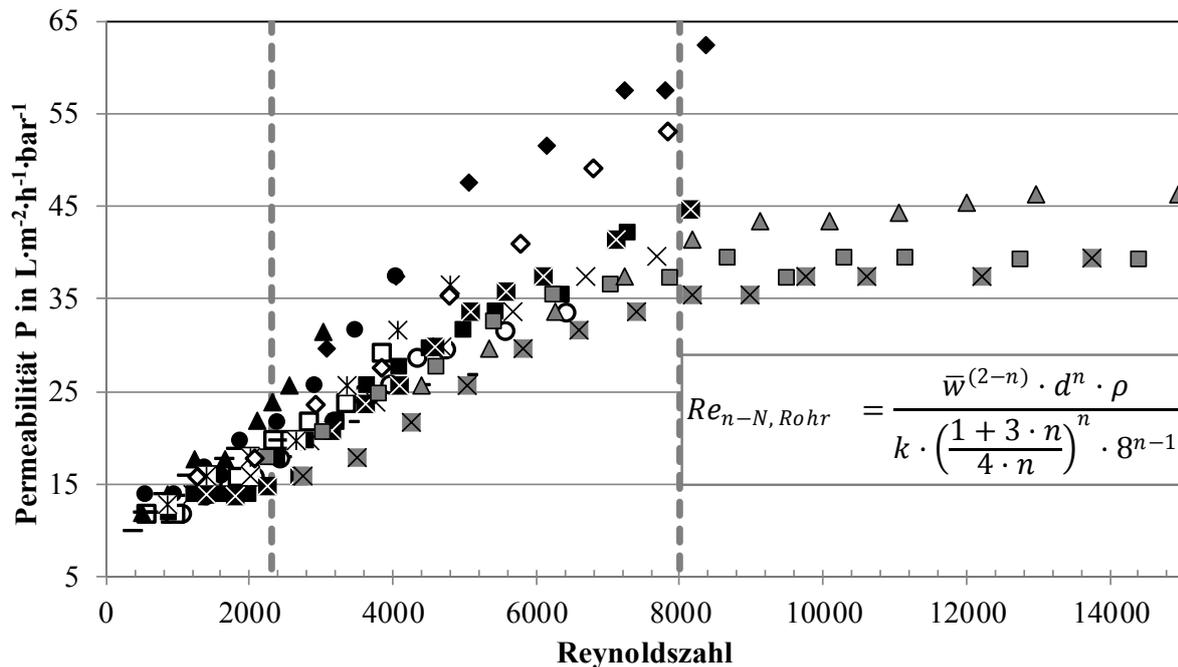


Abbildung 4-17: Einfluss der Strömungsform auf die Permeabilität (Querstromfiltration), NaWaRo- ($n = 12$, schwarze Symbole) und Kofermentations-Zenträte ($n = 3$, graue Symbole), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (50 nm), $\Delta p = 1,12 \pm 0,08 \text{ bar}$, $\vartheta = 47,3 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$, 0 % Ausbeute, $d = 3,3 \text{ mm}$

Der hohe Einfluss der Reynoldszahl auf die Permeabilität nahm im Bereich $\text{ca. } 7000 < Re < \text{ca. } 9000$ ab. Bei diesen Reynoldszahlen ist die Strömungsform als vollturbulente Strömung ausgeprägt. Eine

weitere Steigerung der Reynoldszahlen führte nur zu einer unterproportionalen Steigerung der Permeabilität. Die mittlere Steigung der Regressionsgeraden betrug im vollturbulenten Bereich bei $Re > 8000$ pro 1000 Reynoldseinheiten $1,9 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$.

Die Strömungsgeschwindigkeit, genauer die Strömungsform, zeigte auf die Permeabilität einen deutlichen Einfluss. Die nicht-Newtonsche Reynoldszahl eignete sich dabei, um den Einfluss der Strömungsform zu quantifizieren. Im Übergangsbereich (ca. $2300 < Re < \text{ca. } 8000$) wurde der größte Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Steigerung der Permeabilität bestimmt. Es ist davon auszugehen, dass in diesem Bereich eine effektive Kontrolle der Deckschichtwiderstände realisiert wurde, da alle anderen Prozessparameter konstant gehalten wurden. Aus den geringeren Deckschichtwiderständen resultieren höhere Membranflüsse. Aus diesem Grund sind aus strömungsmechanischer Sicht Reynoldszahlen zwischen 2300 und 8000 zu bevorzugen. Der Einfluss auf die Steigerung der Permeabilität ist in diesem Bereich am höchsten. Da hohe Strömungsgeschwindigkeiten mit einem hohen Energiebedarf verbunden sind, muss ein Optimalzustand bestehend aus hohem Membranfluss und vertretbarer Antriebsleistung der Zirkulationspumpe gefunden werden. Diese Analysen sind ausführlich in *Abschnitt 4.5.4* dargestellt.

Einfluss der transmembranen Druckdifferenz

Der Einfluss der transmembranen Druckdifferenz ist für fünf verschiedene Zentrate in *Abbildung 4-18* dargestellt. Die transmembrane Druckdifferenz wurde bei konstanter Temperatur ($\vartheta = 47,7 \pm 0,9 \text{ }^\circ\text{C}$) und konstanter Strömungsgeschwindigkeit ($w = 2,48 \pm 0,0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) zwischen 0,2 und 2,2 bar variiert. Für alle Zentrate wurde eine steigende Flussleistung mit zunehmender transmembraner Druckdifferenz gemessen. Der Membranfluss der NawaRo-Zentrate zeigte ab einer transmembranen Druckdifferenz von 0,8 – 1,0 bar einen Plateauwert.

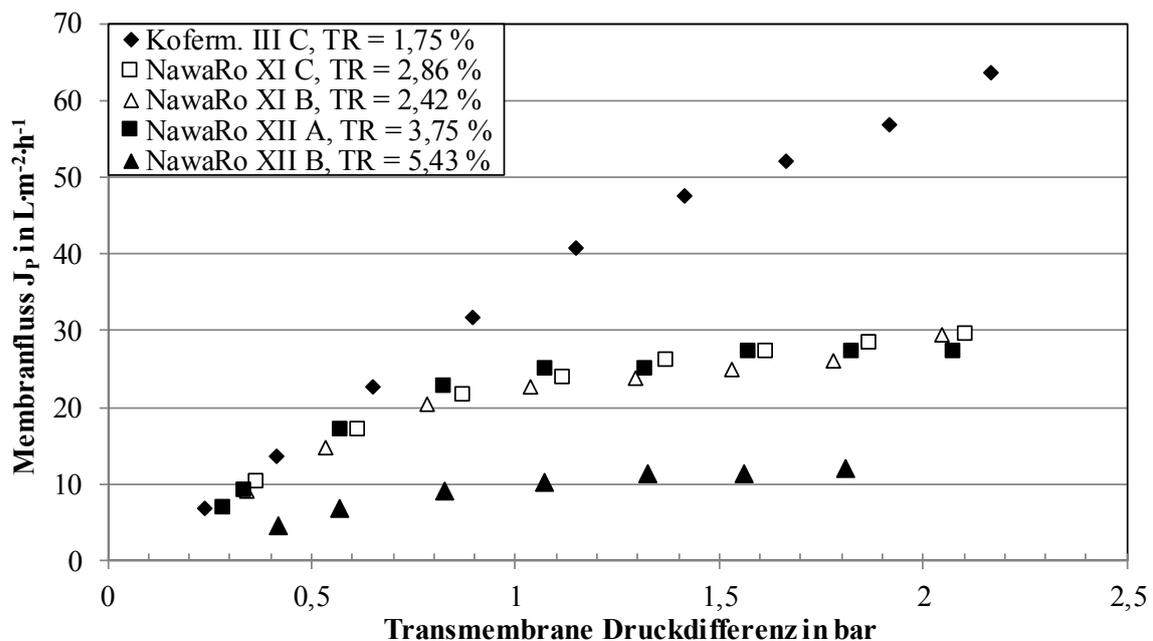


Abbildung 4-18: Einfluss der transmembranen Druckdifferenz auf den Membranfluss (Querstromfiltration), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (50 nm), $w = 2,48 \pm 0,0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $\vartheta = 47,7 \pm 0,9 \text{ }^\circ\text{C}$, 0 % Ausbeute, $d = 3,3 \text{ mm}$

Die transmembranen Druckdifferenz hatte ab diesem Druck nur noch einen geringfügigen Einfluss auf den Membranfluss. Bei der Probe Kofermentations-Zentrat III C wurde dieser Effekt im vermessenen transmembranen Druckdifferenzbereich nicht beobachtet. Ab einem transmembranen Druckdifferenz von ca. 1,2 bar nahm der Einfluss auf den Membranfluss zwar geringfügig ab, der Membranfluss wurde aber fortlaufend durch steigende Drücke verbessert.

Der dargestellte Einfluss der transmembranen Druckdifferenz auf den Membranfluss liegt im Erwartungsbereich für die Querstromfiltration (vgl. *Abbildung 2-10*). In der Studie von Waeger et al. (2010) [58] wurde der Plateauwert bei einer ähnlichen Überströmungsgeschwindigkeit von $3,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ bei etwas geringeren transmembranen Druckdifferenzen von ca. 0,5 bar mit separierten Gärresten und keramischen Modulen gemessen. Unterschiede könnten in der Temperatur begründet sein. In dieser Studie wurde eine Temperatur von ca. $48 \text{ }^\circ\text{C}$ für die Filtrationsversuche gewählt, in der Studie von Waeger et al. (2010) betrug die Temperatur $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Durch eine unzureichende Kontrolle der Deckschichtwiderstände kann es bei hohen Drücken zu einer Kompression des Filterkuchens kommen. Dabei kann eine Abnahme der Flussleistung bei steigender transmembraner Druckdifferenz beobachtet werden [58]. Dieser Effekt wurde in der vorliegenden Studie nicht festgestellt.

Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Temperatur auf den Membranfluss ist für fünf verschiedene Zentrate in *Abbildung 4-19* in einem Temperaturbereich von $35 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Während der Variation der Temperatur wurden die Überströmungsgeschwindigkeit und die transmembrane Druckdifferenz konstant gehalten. Für alle Proben wurde ein linear steigender Membranfluss mit steigender Temperatur festgestellt.

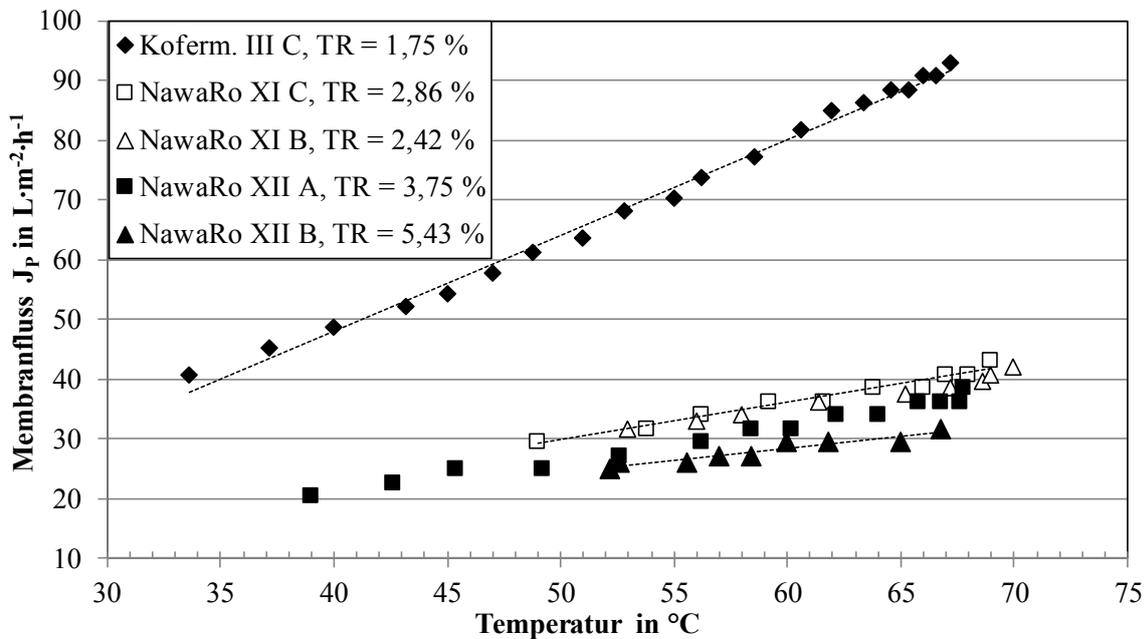


Abbildung 4-19: Einfluss der Temperatur auf den Membranfluss (Querstromfiltration), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (50 nm), $\Delta p = 2,00 \pm 0,15 \text{ bar}$, $w = 2,48 \pm 0,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 0 % Ausbeute, $d = 3,3 \text{ mm}$, lineare Regression (gestrichelte Linien)

Der Membranfluss lag für NawaRo-Zenträte und 40 °C bei 20 – 30 L·m⁻²·h⁻¹, die Probe Kofermentations-Zenträt III C zeigte bei 40 °C eine Flussleistung von 45 – 50 L·m⁻²·h⁻¹. Die Ausbeute bei diesen Versuchen betrug stets 0 %, alle Teilströme des Prozesses wurden im Kreis gefahren und nach der Trennung vermischt. Bei einer Temperatur von 65 – 70 °C wurde für NawaRo-Zenträte ein Membranfluss von 30 – 45 L·m⁻²·h⁻¹ gemessen. Im Vergleich zu 40 °C wurde der Membranfluss um den Faktor 1,5 erhöht. Bei der Probe Kofermentations-Zenträt III C wurde bei 65 – 70 °C ein Membranfluss von 85 – 95 L·m⁻²·h⁻¹ gemessen. Im Vergleich zur niedrigen Temperatur (40 °C) betrug die Flussteigerung etwa Faktor 1,5 – 2.

Eine weitergehende Untersuchung des temperaturabhängigen Membranflusses wurde über die Berechnung des auf 20 °C standardisierten Membranflusses ($J_{P,20\text{ °C}}$) nach *Gleichung 2.3* durchgeführt. Durch diese Standardisierung wird der Einfluss der temperaturabhängigen Permeatviskosität auf den Membranfluss eliminiert (*Tabelle 4.9*). Die relativen Standardabweichungen wurden über den gesamten Temperaturbereich berechnet und betragen 1,5 – 5,7 %. In den gezeigten Fällen kann davon ausgegangen werden, dass der standardisierte Membranfluss temperaturunabhängig ist. Damit wird der gesteigerte Membranfluss auf die Abnahme der Permeatviskosität zurückgeführt.

Tabelle 4.9: Standardisierter Membranfluss ($J_{P,20\text{ °C}}$) und Standardabweichung

Probe	Membranfluss $J_{P,20\text{ °C}}$ L·m ⁻² ·h ⁻¹	Standardabweichung $\Delta J_{P,20\text{ °C}}$ L·m ⁻² ·h ⁻¹	Rel. Standardabweichung %
NawaRo XI B	12,7	0,7	5,7
NawaRo XI C	13,3	0,7	4,9
NawaRo XII A	12,1	0,6	4,8
NawaRo XII B	10,6	0,7	7,1
Koferm. III C	29,6	0,4	1,5

Abschließend wurden die verschiedenen Widerstände der Filtration nach dem Deckschichtmodell quantifiziert (vgl. *Gl. 2.2*). Für diese Betrachtung wurde der Deckschichtwiderstand (R_D) und der intrinsische Membranwiderstand (R_m) berechnet (*Abbildung 4-20*). Der intrinsische Membranwiderstand (R_m) wurde in einer Wassermessung mit einem neuen keramischen Modul in einem Temperaturbereich von 20 – 70 °C vermessen. Der intrinsische Membranwiderstand in der Einheit m⁻¹ zeigte eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur und wurde mit einer Geradengleichung beschrieben (*Gl. 4.48*). Die Temperatur ϑ ist dabei in der Einheit °C.

$$R_m(\vartheta) = 6,307 \cdot 10^9 \frac{1}{\text{m} \cdot \text{°C}} \cdot \vartheta + 1,111 \cdot 10^{12} \frac{1}{\text{m}} \quad (\text{Gl. 4.48})$$

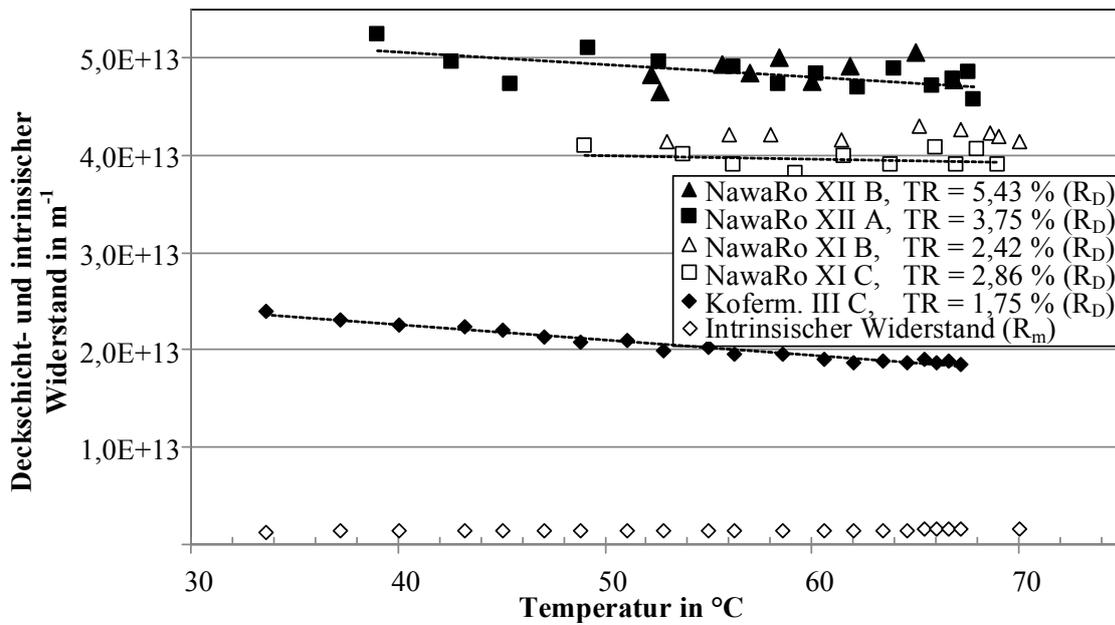


Abbildung 4-20: Einfluss der Temperatur auf den Deckschicht- (R_D) und intrinsischen Widerstand (R_m) mit Temperaturkorrektur der Permeatviskosität, α -Al₂O₃/TiO₂ (50 nm), $\Delta p = 2,00 \pm 0,15$ bar, $w = 2,48 \pm 0,0$ m·s⁻¹, 0 % Ausbeute, $d = 3,3$ mm, lineare Regression (gestrichelte Linien)

Die berechneten Deckschichtwiderstände lagen in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen $2 \cdot 10^{13}$ und $5 \cdot 10^{13}$ m⁻¹ und im Mittel um den Faktor 25 höher als der intrinsische Membranwiderstand. Die Filtration ist somit deutlich deckschichtkontrolliert. Der intrinsische Membranwiderstand spielt mit ca. 4 % nur eine untergeordnete Rolle. Die Filtration biologischer Stoffsysteme ist in der Regel deckschichtkontrolliert, dies wurde für die Ultrafiltration von Gärrestzentraten [58], die Mikrofiltration von anaeroben Schlämmen [138] und die Mikrofiltration von roher Sojasauce [139] gezeigt.

Die Temperatur zeigte einen Einfluss auf den Deckschichtwiderstand. Mit steigender Temperatur wurde eine leichte Reduktion des Deckschichtwiderstandes gemessen. Der Deckschichtwiderstand zeigte im Vergleich zwischen hoher und niedriger Messtemperatur eine mittlere Reduktion von 14,5 %. Der Einfluss der sinkenden Permeatviskosität wurde für diese Betrachtung herausgerechnet. Neben einer verbesserten Flussleistung durch eine verminderte Permeatviskosität wurden folglich höhere Membranflüsse durch geringere Deckschichtwiderstände erzielt. Die hohe Temperatur bei der Filtrationsanwendung führte neben der geringeren Permeatviskosität zu einer geringeren Zentraviskosität innerhalb des Filtrationskanals. Durch die reduzierten Zentraviskositäten stieg die Reynoldszahl zwischen niedriger und hoher Prozesstemperatur im Mittel um +46,6 %.

Der Strömungszustand verschob sich zu einer turbulenteren Strömung mit der Folge einer verbesserten Deckschichtkontrolle. Der positive Einfluss hoher Reynoldszahlen auf den Membranfluss wurde bereits in *Abbildung 4-17* dargestellt. Die verbesserte Deckschichtkontrolle bei hoher Prozesstemperatur wurde durch geringere Deckschichtwiderstände von im Mittel -14,5 % quantifiziert.

4.4 Optimierung der Ultrafiltrationsperformance durch Additive

In den vorherigen Abschnitten wurde die Abhängigkeit des Membranflusses von den organischen Inhaltsstoffen, der Viskosität, der Überströmungsgeschwindigkeit und der Temperatur gezeigt. Diese Parameter haben einen signifikanten Einfluss auf die Strömungsform des Membranprozesses. Im folgenden Abschnitt wird die gezielte Veränderung der Fluideigenschaften der Gärreste und der Zentrats durch Additive dargestellt.

Alle Optimierungsmethoden sind in *Tabelle A.2* zusammengefasst. Die Desintegrationsverfahren wurden in Anlehnung an bekannte Verfahren aus der Schlammbehandlung ausgewählt. Untersucht wurden z. B. thermische Vorbehandlungen (60 – 220 °C), enzymatische Vorbehandlungen (Lipase, Protease, Pektinase, Amylase, Cellulase), Ultraschall, oxidative Verfahren (Ozon, H₂O₂) und Vorbehandlungen durch Säuren und Basen. Eine vollständige Darstellung würde den Rahmen dieser Arbeit überschreiten, es werden im Folgenden die für die technische Umsetzung interessanten Verfahren dargestellt. Ein Box-Whisker-Plot für die enzymatische Behandlung, die Ansäuerung und die Ozonbehandlung ist in *Abbildung 4-21* gezeigt. Die enzymatische Behandlung zeigte einen Fluxfaktor von 1,56 (Median). Der Fluxfaktor wurde berechnet über den Quotienten aus Membranfluss nach und vor der Behandlung. Bei der enzymatischen Behandlung wurden die oben genannten Enzyme separat oder als Mischung zu je 1 g·L⁻¹ bei Temperaturen von 40 – 60 °C und einem pH-Wert von 3 – 10,5 im Zentrats eingesetzt. Die Prozessbedingungen wurden den jeweiligen Wirkungsoptima angepasst. Bei der enzymatischen Vorbehandlung lag eine unsymmetrische Verteilung im Box-Whisker-Plot vor. Bei einer Probe wurde ein Fluxfaktor von ca. 3,75 gemessen.

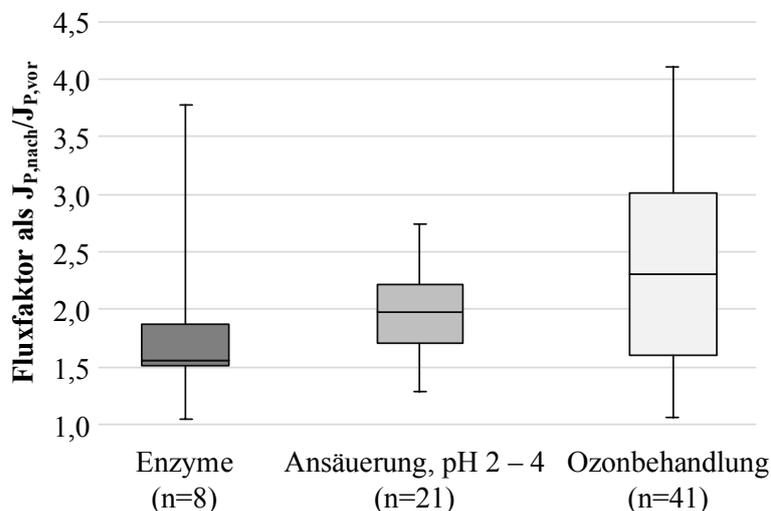


Abbildung 4-21: Fluxfaktor verschiedener Optimierungsverfahren, Amicon 8200: PES Membran (40 nm), $\Delta p = 1,0 \pm 0,1$ bar, $\vartheta = 20 \pm 2$ °C, Rührer 120 ± 10 min⁻¹, 10 – 15 % Ausbeute

Die Ansäuerung auf pH-Werte von 2 – 4 wurde im Gärrest und im Zentrats durch Titration mit konzentrierter Schwefelsäure eingesetzt. Im Zentrats wurde ein Fluxfaktor von 1,96 (Median) bestimmt. Die Verteilung im Box-Whisker-Plot ist symmetrisch, die obere Antenne kennzeichnet einige Proben, die einen Fluxfaktor von ca. 2,75 durch die Ansäuerung erreichten. Die Ozonbehandlung zeigte

ebenfalls eine symmetrische Verteilung mit einem Median von 2,3. Der Stichprobenumfang betrug $n = 41$. Die gemessenen Fluxfaktoren lagen in einem Intervall von 1,05 (1 = keine Verbesserung) bis 4,10. Die Ozondosis der dargestellten Versuche lag zwischen 15,2 und 411,9 $\text{mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{oTR}}^{-1}$ und im Mittel bei 100,4 $\text{mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{oTR}}^{-1}$. Die enzymatische Vorbehandlung wurde aufgrund der hohen Kosten für die Enzyme nicht weiterverfolgt. Die Effekte der Ansäuerung auf pH 2 – 4 und der Ozonbehandlung auf das Zentrat werden in den folgenden Kapiteln charakterisiert.

4.4.1 Optimierung durch Säure

Der Einfluss des pH-Wertes auf die Interaktionen der Biopolymere in Gärrestzentraten wurde für zwei NawaRo-Zentrata anhand verschiedener Analysemethoden charakterisiert. Die Zentratproben NawaRo I A und NawaRo XI G repräsentieren mit einem TR von 3,50 % bzw. 1,77 % die Bandbreite von typischen NawaRo-Zentraten. Die Proben wurden mit konzentrierter Schwefelsäure von einem pH-Wert von 7,5 – 7,7 (Referenz) auf jeweils pH 4, pH 3 und pH 2 titriert und anschließend analysiert. Die Probe NawaRo I A wurde mit einem Durchlichtmikroskop untersucht (*Abbildung 4-22*).

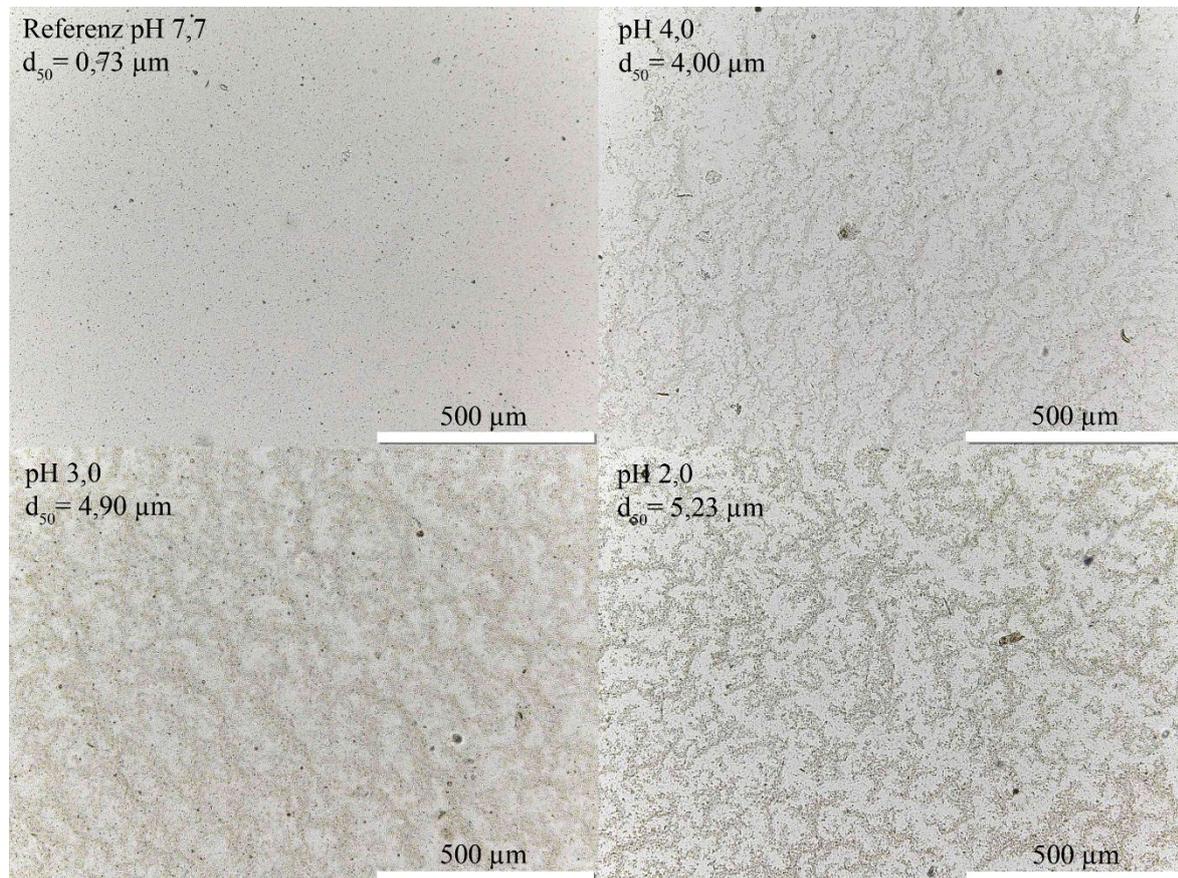


Abbildung 4-22: Durchlichtmikroskopaufnahme von NawaRo I A Zentrat, TR = 3,50 %, oTR = 62,0 %, Olympus BX 61, Vergrößerung 100x, Mediandurchmesser d_{50}

Für die Titration auf einen pH-Wert von 4 wurden 6,0 – 8,5 $\text{L}_{\text{Säure}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Zentrat}}$ benötigt. Bei einem pH-Wert von 2 stieg die Säuremenge auf 7,7 – 10,0 $\text{L}_{\text{Säure}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Zentrat}}$ (vgl. *Abbildung A-7*). Die Referenz (pH 7,7) zeigte bei einer 100-fachen Vergrößerung homogen verteilte, kolloidale Partikel. Durch die Ansäuerung auf einen pH-Wert von 4 wurde eine Agglomeration von Partikeln beobachtet. Für pH-

Werte $\leq 4,0$ zeigte sich eine deutliche Ausbildung eines Zweiphasensystems mit Kanalbildung zwischen den Partikelagglomeraten. Die Mediandurchmesser für beide Proben sind in *Tabelle 4.10* dargestellt. Bei der Probe NawaRo XI G wurde der Mediandurchmesser der Probe von $0,91 \mu\text{m}$ (Referenz) um den Faktor 16,7 auf $15,2 \mu\text{m}$ (pH 2) vergrößert. Bei der Probe NawaRo I A betrug der Faktor zwischen der Referenz und pH 2 ca. 7,2. Durch Rücktitration dieser Probe auf einen pH-Wert von 7,7 wurde der Mediandurchmesser auf $1,96 \mu\text{m}$ verkleinert.

Die Ergebnisse wurden mit Zentraten aus einer technischen Dekanterzentrifuge verglichen (GEA Westfalia, AD 509, RZB = 3400 g). Die Zenträte aus der Dekanterzentrifuge zeigten eine sehr ähnliche Partikelgrößenverteilung mit einem Hauptpeak von ca. $6 \text{ Vol.-%} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ bei einer Partikelgröße von $0,6 - 0,9 \mu\text{m}$ (nicht dargestellt). Die Ergebnisse aus Labor- und Dekanterzentrifuge sind somit vergleichbar. Bei relativen Beschleunigungsziffern in diesem Bereich (3400 – 3500 g) wurde stets ein Hauptpeak bei einer Partikelgröße knapp unter $1 \mu\text{m}$ vermessen.

Tabelle 4.10: Mediandurchmesser d_{50} für zwei NawaRo-Zenträte für verschiedene pH-Werte

Probe	Parameter	Einheit	pH 7,5 – 7,7 (Ref.)	pH 4,0	pH 3,0	pH 2,0	pH 7,7*
NawaRo I A	d_{50}	μm	0,73	4,00	4,90	5,23	1,96
NawaRo XI G	d_{50}	μm	0,91	3,52	6,61	15,20	---

Die benötigte Säuremenge lag im von der Literatur benannten Bereich für die Ansäuerung von Gärresten bei der Vakuumverdampfung [47]. Das ausgeprägte Kalk-Kohlensäuregleichgewicht wurde anhand der Titrationskurven festgestellt (vgl. *Abbildung A-7*). Im Bereich von $2 - 5 \text{ L}_{\text{Säure}} \cdot \text{m}^{-3} \text{Zenträt}$ wurde der pH-Wert nicht signifikant erniedrigt. Das Kalk-Kohlensäure-Puffersystem stabilisierte den pH-Wert bei der Zugabe von Säure, bis das chemisch und physikalisch gelöste CO_2 vollständig die wässrige Phase verlassen hatte. Bei dieser Phasenseparation musste ein Entschäumer eingesetzt werden, damit kein Übersäumen der Probe eintrat.

Eine genauere Charakterisierung der Agglomeration zeigt die Partikelgrößenverteilungen (*Abbildung 4-23*). Beide Referenzenträte zeigen einen maximalen Volumenanteil zwischen 8 und $10 \text{ Vol.-%} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ in einem Partikelgrößenbereich von $0,5 - 0,8 \mu\text{m}$. Durch die Ansäuerung der Zenträte wurden im Wesentlichen drei Effekte beobachtet:

1. Der Hauptpeak der Referenzproben wurde durch die Ansäuerung von $8 - 10 \text{ Vol.-%} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ auf $1 - 2 \text{ Vol.-%} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ reduziert (pH 2)
2. Die Ausbildung eines zweiten Verteilungspeaks bei Partikelgrößen von $6 - 7 \mu\text{m}$ (NawaRo I A) und $3 - 15 \mu\text{m}$ (NawaRo XI G), welcher durch sinkende pH-Werte steigende Volumenanteile aufzeigte
3. Die für die Agglomeration bei niedrigen pH-Werten relevanten Mechanismen sind teilweise reversibel.

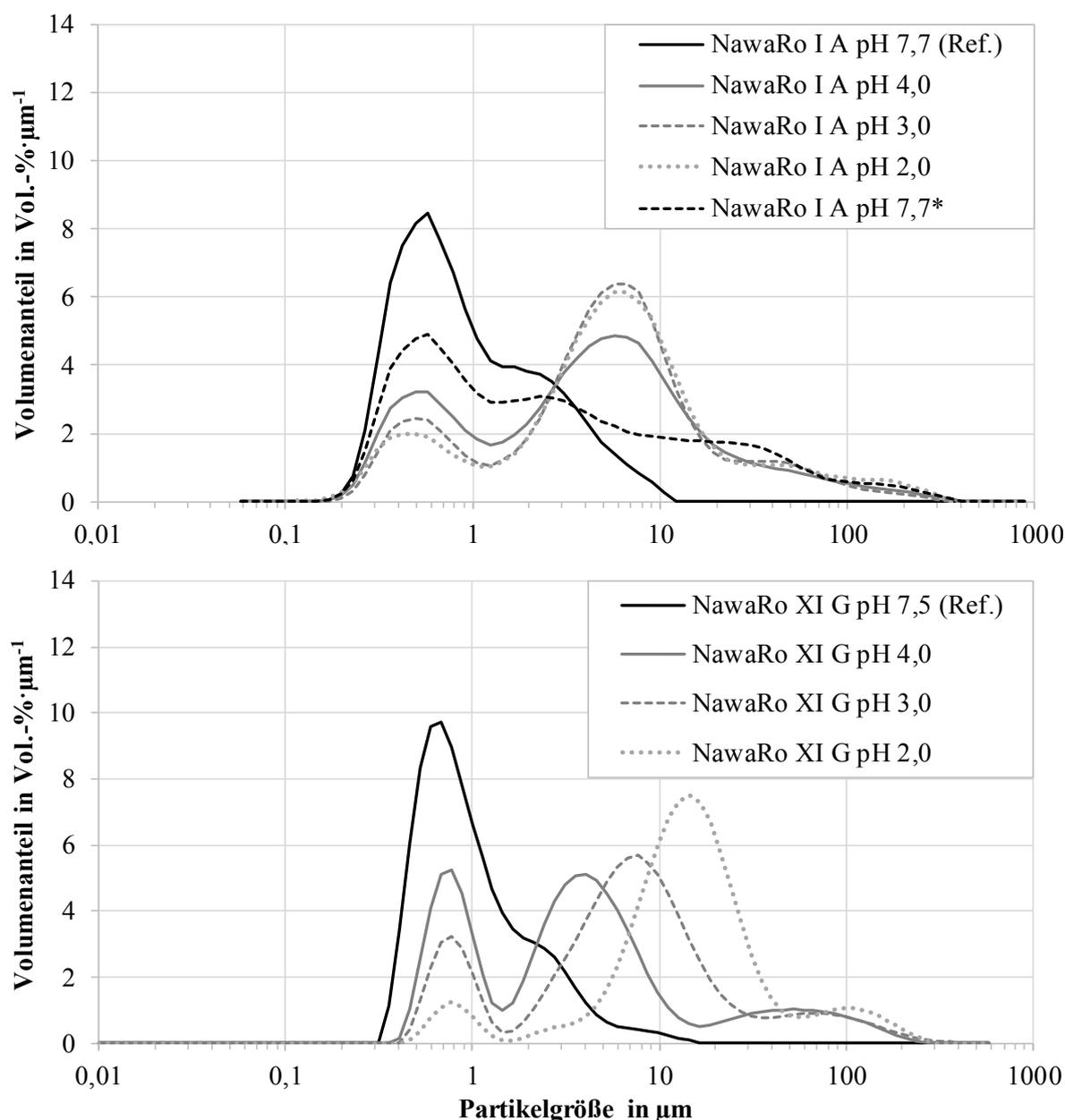


Abbildung 4-23: Partikelgrößenverteilung NawaRo I A und NawaRo XI G Zentrat, pH 2,0 – 7,7, * = neutralisierte Probe (zuvor pH 2), Mastersizer S long bench

Weitergehende Untersuchungen der Biopolymerinteraktionen wurden durch die Messung des Zetapotentials durchgeführt (Abbildung 4-24). Um eine Einordnung der Zetapotentiale zu ermöglichen, wurde Rinderserumalbumin (BSA, Standardprotein, 50 mg·L⁻¹) und Natriumalginat (Standardpolysaccharid, 50 mg·L⁻¹) mituntersucht. Das Rinderserumalbumin hatte bei pH-Werten von 6 – 8 ein negatives Zetapotential von -25 bis -30 mV. Der isoelektrische Punkt von BSA lag bei ca. pH 4,6. Unterhalb dieses pH-Wertes hatte BSA ein positives Zetapotential von ca. +10 bis +15 mV. Natriumalginat hatte in einem pH-Bereich von 2 bis 8 stets ein negatives Zetapotential zwischen -15 und -40 mV. Eine äquivalente Mischung aus jeweils 50 mg·L⁻¹ BSA und Na-Alginat zeigte einen nach oben verschobenen Verlauf im Vergleich zur Na-Alginat Probe. Durch den Anteil der Aminosäuregruppen im BSA wurde das Zetapotential zu höheren Werten verschoben. Alle gemessenen Zetapotentiale blieben im Messintervall negativ zwischen -30 und -5 mV.

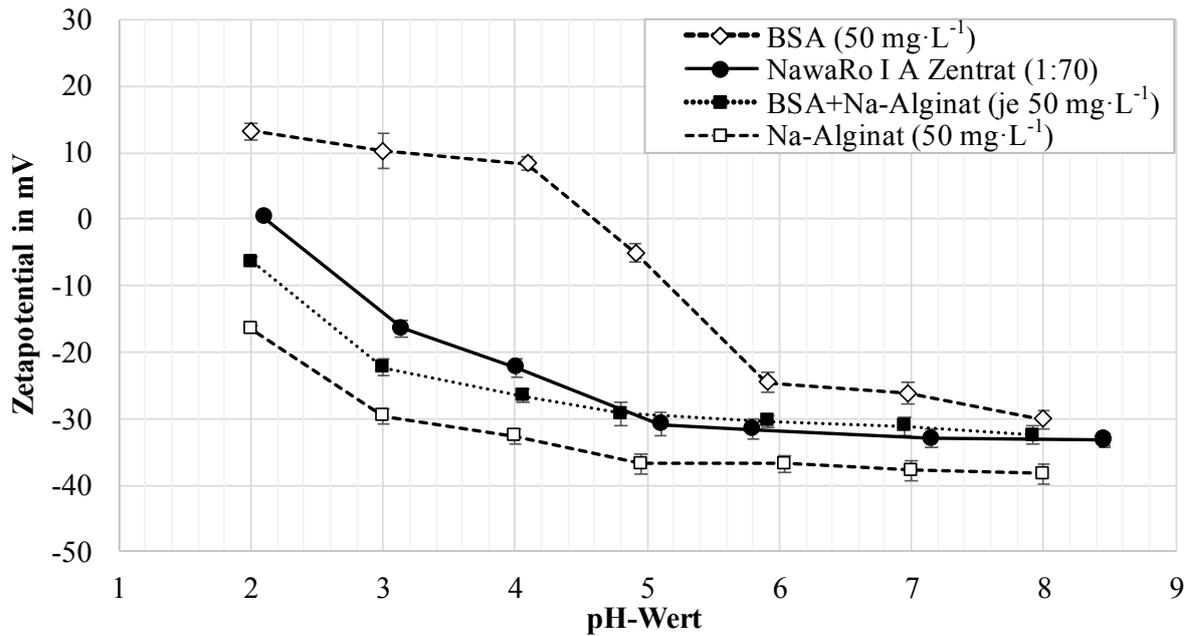


Abbildung 4-24: Zetapotential organischer Stoffsysteme: Rinderserumalbumin (BSA, 50 mg·L⁻¹), Natrium-Alginat (50 mg·L⁻¹), äquivalente Mischung aus BSA und Na-Alginat (je 50 mg·L⁻¹) und NawaRo I A Zentrat (1:70), Mittelwerte aus 6-fach Bestimmung und Standardabweichungen, Zetasizer-Nano-Series

Das Zetapotential der Probe NawaRo I A war mit der Messung der BSA/Na-Alginat Mischung vergleichbar. Bei pH-Werten von 5 bis 8 wurde ein negatives Zetapotential von -30 mV gemessen. Zwischen pH 5 und 2 stieg das Zetapotential linear auf einen neutralen Wert von ca. 0 mV (pH 2) an. An diesem Punkt war die Nettoladung der vorliegenden Biopolymere neutral, hervorgerufen durch positiv geladene Proteine und negativ geladene Polysaccharide. Im Vergleich zur äquivalenten Mischung von BSA/Na-Alginat liegt die Kurve zu leicht höheren Werten verschoben. Eine Untersuchung der Biopolymerzusammensetzung der Probe NawaRo I A zeigte ein Protein zu Polysaccharidverhältnis von 2,5:1 (2300 mg·L⁻¹ : 940 mg·L⁻¹). Die primäre Fraktion an Biopolymeren waren Proteine. Durch die positive Ladung der Proteine bei niedrigen pH-Werten wurde das Zetapotential von NawaRo I A im Vergleich zur BSA/Na-Alginat Probe (1:1) zu höheren Werten verschoben.

Die oben dargestellten Messungen haben gezeigt, dass bei pH-Werten unterhalb der isoelektrischen Punkte der Proteine organische Agglomerate entstehen. Durch die Säurezugabe wurden die zuvor homogen verteilten, kolloidalen Partikel zu Flockenstrukturen geformt.

Die Flockenstrukturen wurden zwischen der Referenz und einem pH-Wert von 2 um den Faktor 7,2 – 16,7 vergrößert. Die Agglomeration von organischen Stoffsystemen bei pH-Werten um den isoelektrischen Punkt wurden ebenfalls von anderen Studien beobachtet. Dazu gehören Stoffsysteme bestehend aus Weizenprotein/Gummiarabikum [108], BSA/Na-Alginat [76] und mikrobielle EPS [106]. Durch die unterschiedlichen Ladungen der Proteine und Polysaccharide führten die Anziehungskräfte zu einer Vergrößerung der Flockenstruktur mit sinkendem pH-Wert. Die gemessenen Zetapotentiale der Standardsubstanzen zeigten gute Übereinstimmungen mit der Literatur [76,107].

Einfluss auf die Rheologie

Da die Anziehungskräfte durch Ladungsunterschiede zu einer signifikanten Vergrößerung der organischen Strukturen geführt haben, wurden die Proben rheologisch untersucht (Abbildung 4-25). Die Viskositätskurven der Proben NawaRo I A und NawaRo XI G sind in einem Scherratenbereich von 1 – 10000 s⁻¹ in dargestellt. Bei der Probe NawaRo I A wurde für die Proben mit pH-Werten von 2 bis 4 bei niedrigen Scherrate eine höhere Viskosität gemessen. Die angesäuerten Proben zeigten bei Scherraten von 1 bis 10 s⁻¹ um den Faktor 5 – 10 höhere Viskositäten im Vergleich zur Referenz. Für die Probe NawaRo XI G war dieser Effekt geringer ausgeprägt. Die Viskositätsunterschiede wurden bei Scherraten zwischen 100 und 10000 s⁻¹ kleiner. In diesem Scherratenbereich wurden bei beiden Proben geringere Unterschiede zwischen der Referenz und den angesäuerten Proben bestimmt.

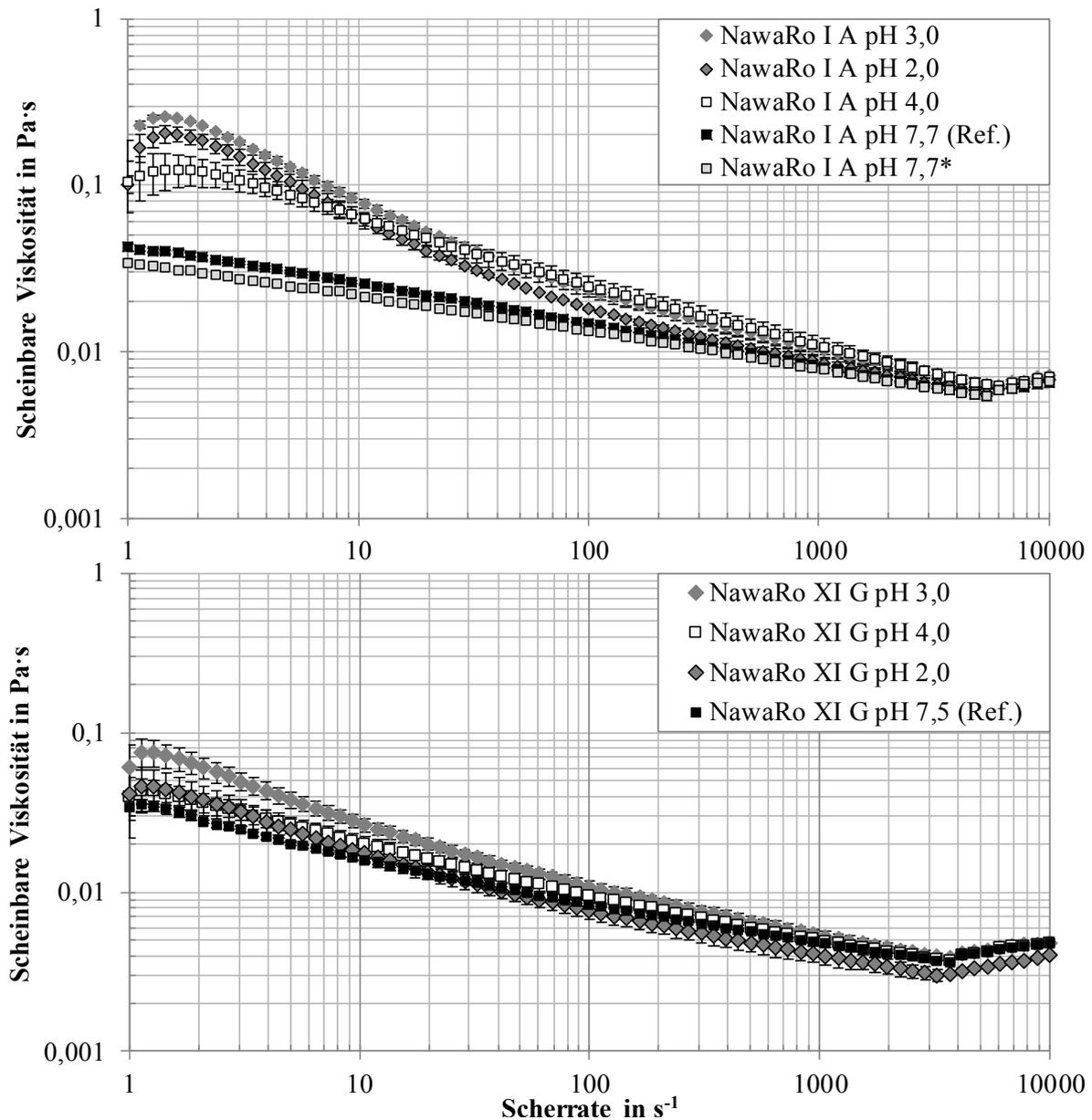


Abbildung 4-25: Einfluss des pH-Wertes auf die Viskosität von NawaRo I A Zentrat (oben) und NawaRo XI G Zentrat (unten), $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, * = neutralisierte Probe (zuvor pH 2), Anton Paar MCR 101

Die Probe NawaRo I A pH 7,7* lag auf einem vergleichbaren Niveau wie die Referenzprobe. In Bezug auf die Viskosität zeigte sich ebenso ein reversibles Verhalten. Die Partikelvergrößerung zwischen den Proben NawaRo I A pH 7,7 und pH 7,7* ($d_{50} = 0,73 \mu\text{m}$ zu $d_{50} = 1,96 \mu\text{m}$) hatte keinen deutlichen Einfluss auf die Viskositätskurve.

Bei den angesäuerten Proben wurden größere Messabweichungen zwischen dem ersten und zweiten Messdurchlauf beobachtet. Bei den Proben mit einem pH-Wert von 2 – 4 lagen die Messabweichungen bei sehr geringen Scherraten ($1 - 10 \text{ s}^{-1}$) zwischen 15 und 50 %.

Der zeitliche Einfluss des Strukturabbaus wurde für die Probe NawaRo I A mit einem Thixotropietest untersucht (Abbildung 4-26). Die Antwort auf das vorgegebene Sprungsignal wurde im Anschluss normiert, um verschieden hohe Viskositäten miteinander vergleichen zu können. Die Referenzprobe NawaRo I A pH 7,7 zeigte einen stabilen Viskositätswert von 100 % in der ersten Ruhephase. In der Phase hoher Scherung fiel die Viskosität durch das strukturviskose Fließverhalten auf ca. 20 % der Ausgangsviskosität. Dieser Viskositätswert blieb stabil über eine Scherdauer von 45 Sekunden bei hoher Scherung. Das Viskositätsverhalten in der dritten Regenerationsphase zeigte eine direkte Sprungantwort auf die geringe Scherbeanspruchung. Die Rückbildung von 90 % des Viskositätswertes wurde direkt am ersten Messpunkt nach einer Zeit von $t_{90\%} = 3$ Sekunden erreicht. Die angesäuerte Probe (NawaRo I A pH 2) zeigte in der ersten Ruhephase eine leichte Zunahme der Viskosität. In der Phase intensiver Scherung fiel die Viskosität auf einen Wert von ca. 7 % der Ausgangsviskosität. Weiterhin wurde eine leichte Abnahme der Viskosität innerhalb der Scherphase beobachtet. In der dritten Regenerationsphase wurde ein Strukturrückbau der angesäuerten Probe festgestellt. Die Sprungantwort auf das instantane Sprungsignal zeigte ein ausgeprägtes zeitliches Verhalten. Die Dauer zur Rückbildung von 90 % der Ausgangsviskosität betrug $t_{90\%} = 36$ Sekunden. Nach Erreichen von 100 % wurde ein leichter Anstieg der Viskosität beobachtet.

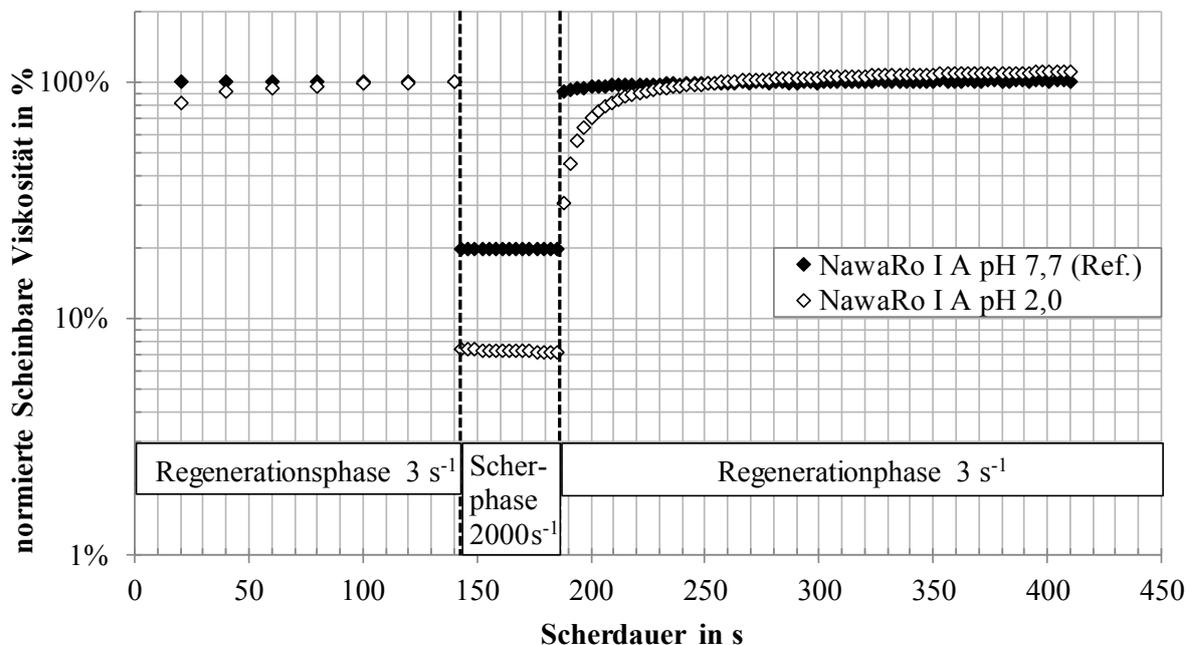


Abbildung 4-26: Thixotropietest NawaRo I A (Referenz und pH 2), $\vartheta = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Anton Paar MCR 101

In einem weiteren Test wurde eine fortlaufende Partikelgrößenmessung mit dem angesäuerten Medium durchgeführt. Die Probe wurde mit einer kleinen Zuführpumpe mit einer Drehzahl von 2000 min^{-1} geschert und in einem Zeitintervall von 0 – 530 Sekunden vermessen (vgl. Anhang, *Abbildung A-8*). Es zeigte sich eine deutliche Verschiebung des Hauptpeaks von 20 – 30 μm ($t = 0 \text{ s}$) zu 10 μm ($t = 530 \text{ s}$). Zusätzlich wurde eine Zunahme des zweiten Peaks für die Partikelfraktion $< 1 \mu\text{m}$ beobachtet. Durch die Scherung mit der Zuführpumpe wurde analog zur oben dargestellten Scherphase mit dem Rheometer eine Modifikation des Probenmaterials erwirkt. Durch die fortlaufende Scherung des Probenmaterials wurde eine Verkleinerung des mittleren Partikeldurchmessers erreicht, welche in rheologischen Tests eine sinkende scheinbare Viskositäten zur Folge hatte. Zusammengefasst wurde für die angesäuerten Proben ein von der Scherdauer und Scherbeanspruchung abhängiges, rheologisches Fließverhalten festgestellt. Die gegensätzlichen Ladungszustände der Biopolymere bei pH-Werten von 2 – 4 führten zur Ausbildung von schersensitiven Agglomeraten. Im Bereich kleiner Scherraten wurden höhere und z. T. mit der Zeit steigende Viskositäten im Vergleich zur Referenz festgestellt. Eine Erklärung für diesen Anstieg könnte die hohe Wechselwirkung der vorliegenden Flockenstruktur sein. Durch die Größe und Struktur der Flocken kommt es bei geringen Scherungen zum Verhaken der Agglomerate mit der Folge höherer Viskositäten. Bei ausreichend hoher Scherung (z. B. 2000 s^{-1}) wurde eine zeitliche Abnahme der Viskosität festgestellt. Die Flockenstruktur wurde bei hoher Scherung aufgebrochen, und eine zeitliche Verschiebung zu geringeren Partikelgrößen wurde beobachtet. Dieser Strukturabbau war reversibel. Die angesäuerten Proben zeigten somit, anders als die Referenzen, ein strukturviskoses, thixotropes rheologisches Fließverhalten. Ein zeitabhängiges, thixotropes Fließverhalten wurde auch in anderen Studien bei angesäuerten Biopolymersystemen festgestellt [108,140]. Im Allgemeinen treten zeit- und scherabhängige Fließverhalten bei Stoffsystemen mit ausgeprägten Flockenstrukturen und -netzwerken auf. Dies ist für Belebtschlämme mit Klärschlammflocken bekannt [61,77]. Rheologisch betrachtet verhalten sich angesäuerte Zenträte demnach ähnlich zu hochkonzentrierten Belebtschlammproben, während Zenträte ohne die Zugabe von Säure keine zeitlichen Abhängigkeiten zeigen.

Einfluss auf den Membranfluss

Der mittlere Fluxfaktor bei der Ansäuerung auf pH-Werte von 2 – 4 betrug 1,96 mit einer symmetrischen Verteilung zwischen Fluxfaktoren von 1,28 und 2,74 (vgl. *Abbildung 4-21*). Der Einfluss der verschiedenen pH-Werte wurde für die beiden Proben NawaRo I A und NawaRo XI G untersucht (*Abbildung 4-27*). Der Referenzfluss der Probe NawaRo I A betrug $1,4 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Mit fallendem pH-Wert stieg der Membranfluss von $1,9 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (pH 4,0) auf $2,8 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (pH 3,0) und bei einem pH-Wert von 2 auf $3,0 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Der Unterschied zwischen den pH-Werten 2 und 3 wurde geringer im Vergleich zu den pH-Werten 3 und 4. Der Fluxfaktor zwischen der Referenz und pH 2,0 lag bei Faktor 2,2. Nach der Neutralisation auf den pH-Wert 7,7 (Ref.*) ging der Membranfluss auf $1,66 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ zurück. Der intrinsische Membranwiderstand betrug $8,49 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$. Der Deckschichtwiderstand wurde durch die Ansäuerung auf pH 2,0 im Vergleich zur Referenz um 54 % von $2,6 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-1}$ auf $1,2 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-1}$ reduziert (vgl. Anhang: *Abbildung A-9*). In beiden Fällen war die Filtration deutlich durch die Deckschicht limitiert, der intrinsische Membranwiderstand machte 0,03 %

bzw. 0,07 % des Gesamtwiderstandes aus. Bei der Probe NawaRo XI G (Abbildung 4-27, rechts) wurde die Flussleistung ebenfalls mit sinkendem pH-Wert gesteigert.

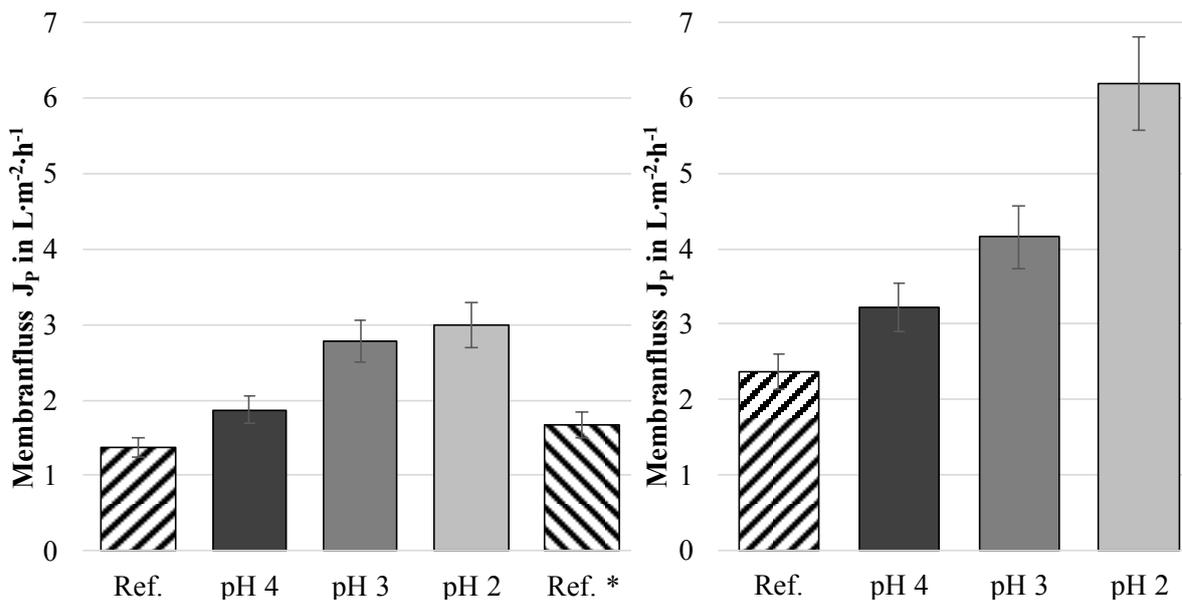


Abbildung 4-27: Membranfluss für NawaRo I A (links) und NawaRo XI G (rechts) in Abhängigkeit vom pH-Wert, Amicon 8200: PES Membran (40 nm), $\Delta p = 1,0 \pm 0,1$ bar, $\vartheta = 20 \pm 2$ °C, Rührer 120 ± 10 min^{-1} , Fluss bei 10 – 15 % Ausbeute

Der Membranfluss der Referenz war $2,4 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$. Mit sinkendem pH-Wert stieg der Fluss auf $3,2 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ (pH 4,0), $4,2 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ (pH 3,0) und $6,2 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ (pH 2,0). Anders als bei der Probe NawaRo I A wurde die Flussleistung mit einem pH-Wert von 2 deutlich im Vergleich zum pH-Wert 3 gesteigert. Die Flussleistungen lagen im Allgemeinen höher als bei der Probe NawaRo I A. Der Fluxfaktor zwischen der Referenz und pH 2,0 betrug Faktor 2,6. Der Deckschichtwiderstand der Referenz war $1,6 \cdot 10^{14} m^{-1}$, bei einem pH-Wert von 2 wurde der Deckschichtwiderstand auf $5,8 \cdot 10^{13} m^{-1}$ reduziert. Im Vergleich zum intrinsischen Membranwiderstand war auch diese Filtrationsanwendung deutlich durch die Deckschicht limitiert.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den oben dargestellten Partikelgrößenmessungen und Mediandurchmessern, können einige Analogien erkannt werden. Beide Proben zeigten eine deutliche Zunahme des Membranflusses. Bei der Probe NawaRo XI G wurde ein höherer Fluxfaktor bei einem pH-Wert von 2 festgestellt, was auf die deutliche Partikelvergrößerung bei diesem pH-Wert zurückgeführt werden kann (vgl. *Abbildung 4-23*).

Die signifikante Verschiebung der Partikelgrößen zwischen der Referenz und der pH 2 Probe führte zu einer permeableren und poröseren Deckschicht, die in Summe einen wesentlich niedrigeren Deckschichtwiderstand hatte. Das verbesserte Entwässerungsverhalten bzw. der höhere Membranfluss zeigt gute Übereinstimmungen mit anderen Studien, in denen der Einfluss des pH-Wertes auf Belebtschlammssysteme [110,111] oder BSA/Na-Alginat-Lösungen [76] untersucht wurden. In allen Studien wurde ein verbessertes Entwässerungsverhalten durch pH-Werte unterhalb des isoelektrischen Punktes festgestellt. In der Studie von Neemann et al. (2013) [76] wurde ein um 50 % reduzierter Anstieg der transmembranen Druckdifferenz bei konstanter Flussleistung bei einem pH-Wert

von 3,5 festgestellt. Der Mediandurchmesser der BSA/Na-Alginat-Agglomerate wurde von 0,179 μm (pH 6,5) auf 5,5 – 7,5 μm bei einem pH-Wert von 3,5 vergrößert. Durch die Partikelvergrößerungen wurde eine permeablere Deckschicht aufgebaut, die zu einem geringeren Anstieg der transmembranen Druckdifferenz führte. Dieses Ergebnis zeigt hohe Übereinstimmungen mit der vorliegenden Studie, mit dem Unterschied, dass für diese Studie ein reales Medium anstelle von Modellsubstanzen verwendet wurde.

Die gezeigten Membranflüsse der *dead-end* Filtration sind absolut betrachtet gering. Die Methode eignet sich dennoch gut, um einen höheren Stichprobenumfang zu analysieren. Um eine genauere Bewertung der Flussleistungen im technischen Betrieb zu ermöglichen, wurden verschiedene Proben in einem Rohrmodul bei verschiedenen pH-Werten getestet (Abbildung 4-28). Die Referenz NawaRo XI C zeigte bei den unten genannten Prozessbedingungen bei einer Ausbeute von 0 % einen Fluss von ca. 27,5 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Mit steigender Ausbeute nahm die Flussleistung linear auf ca. 20 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ bei einer Ausbeute von 35 % ab. Durch die Ansäuerung der Probe auf pH 3,6 (unterhalb der isoelektrischen Punkte der Proteine) wurde bei einer Ausbeute von 0 % eine Flussleistung von ca. 38 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ bestimmt. Die Probe NawaRo XI C pH 2,5 hatte bei einer Ausbeute von 0 % eine Flussleistung von 59,1 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.

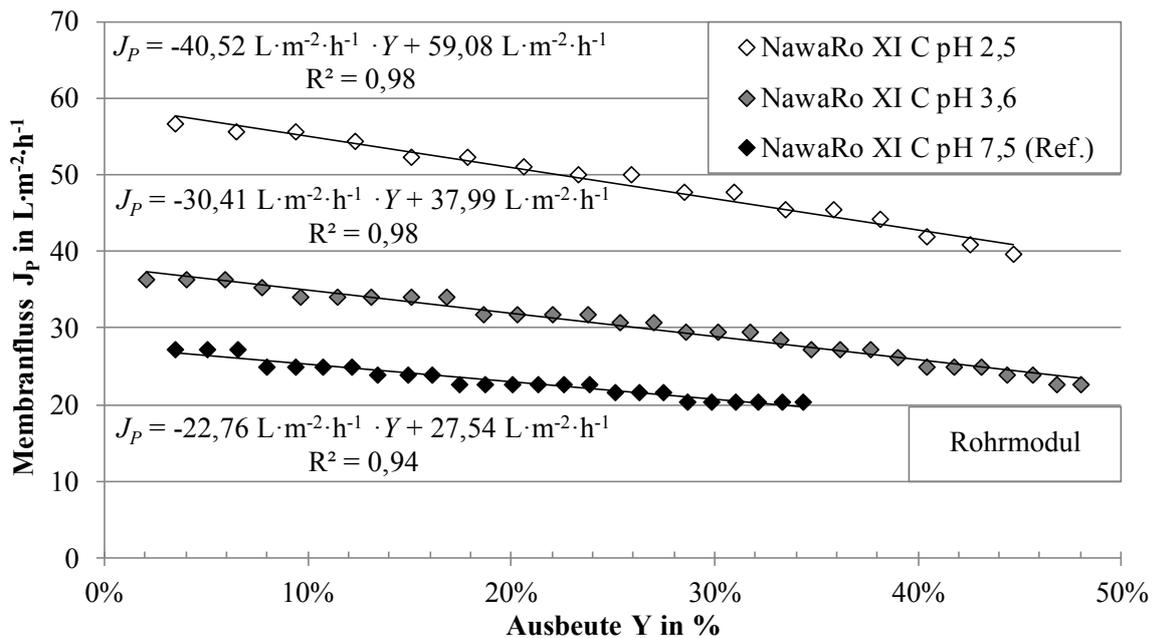


Abbildung 4-28: Membranfluss für NawaRo XI C in Abhängigkeit vom pH-Wert, Querstromfiltration: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (50 nm), $\Delta p = 1,15 \pm 0,01$ bar, $w = 2,45 \pm 0,07$ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $\vartheta = 46,5 \pm 0,8$ $^\circ\text{C}$, $d = 3,3$ mm, lineare Regression (Linien)

Mit steigender Ausbeute fiel die Flussleistung von allen Proben mit einem näherungsweise linearen Zusammenhang. Die Flussleistungen bei Ausbeuten von 15 % und 30 % und die jeweiligen Fluxfaktoren sind in *Tabelle 4.11* dargestellt. Bei einer Ausbeute von 30 % wurde für die Referenz eine Flussleistung von 20,7 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ gemessen. Mit steigender Säuremenge stieg die Flussleistung auf 28,9 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (pH 3,6) und 46,9 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (pH 2,5). Obwohl alle gezeigten Flussleistungen mit steigender Ausbeute abnahmen, blieb die relative Flussverbesserung zwischen der angesäuerten Probe

(pH 2,5) und der Referenz konstant. Im Mittel betrug der Fluxfaktor $2,20 \pm 0,05$ für die Ausbeuten 0 %, 15 % und 30 %. Die oben dargestellten Versuche mit der *dead-end* Filtration zeigten im Vergleich zwischen der pH 2,0 Probe und der Referenz Fluxfaktoren von 2,2 – 2,6 bei einer Ausbeute von 10 – 15 %. Der Bereich der Fluxfaktoren lag demnach in einem sehr vergleichbaren Intervall, obwohl sich die zugrundeliegende Anlagentechnik deutlich unterscheidet. Im Falle der *dead-end* Filtration wurde eine Membrantestzelle mit polymeren Membranen (PES, 40 nm) mit einem Rührwerk (120 min^{-1}) bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ verwendet. Bei der Querstromfiltration wurden keramische Membranen ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, 50 nm) mit einer Zwangskonvektion bei $2,45 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ und einer Temperatur von $46,5 \text{ }^\circ\text{C}$ verwendet. Die Fluxfaktoren zeigten bei beiden Membrananwendungen eine ausreichend hohe Übertragbarkeit der Messsysteme. Die Agglomeration der Partikel hat darüber hinaus einen übergeordneten Effekt auf den Membranfluss.

Tabelle 4.11: Membranfluss bei verschiedenen pH-Werten und Ausbeuten

Probe	J_p	J_p	J_p
	in $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ Ausbeute 0 %	in $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ Ausbeute 15 %	in $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ Ausbeute 30 %
NawaRo XI C pH 7,5 (Ref.)	27,5	24,1	20,7
NawaRo XI C pH 3,6	38,0	33,4	28,9
NawaRo XI C pH 2,5	59,1	53,0	46,9
Mittlere Fluxfaktor (pH 2,5/Ref.)	2,15	2,20	2,27

Um diese Effekte qualitativ und quantitativ beschreiben zu können, wurden die verschiedenen Transportmechanismen *inertial particle lift* (J_{Lift}), *Brownian diffusion* ($J_{Diffusion}$) und *shear induced diffusion* ($J_{Scherung}$) permeate flux ($J_{Filtrat}$) nach den Gleichungen 2.4 – 2.7 berechnet. Die repräsentative Scherrate und Viskosität wurden auf Basis der Geometrie und rheologischen Daten nach den Gleichungen 2.27 und 2.28 berechnet. Die repräsentative Scherrate betrug 4578 s^{-1} , die repräsentative Viskosität $3,2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Betrachtet wurde für die Berechnung eine Ausbeute von 0 %, da zu diesem Zustand alle rheologischen Größen bekannt sind. Das Konzentrationsverhältnis zwischen Membran und Bulkphase wurde in Anlehnung an [76] mit $\Phi_W/\Phi_B = 20$ angenommen. Der Permeatfluss lag wie oben dargestellt bei $27,5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, mit einer mittleren Membranporosität von 0,37 lag die Transportgeschwindigkeit der Partikel zur Membran bei $2,06 \cdot 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (horizontale Linie in *Abbildung 4-29*). Für eine ausreichend hohe Deckschichtkontrolle müssen Transportmechanismen mit einem höheren Wert als der des Permeatflusses vorliegen. Die Brown'sche Diffusion nimmt mit steigender Partikelgröße ab und lag in allen Partikelbereichen unterhalb des Permeatflusses. Die Brown'sche Diffusion stellt in diesem Fall keine ausreichend hohe Deckschichtkontrolle dar. Die scherinduzierte Diffusion und der Partikellift korrelieren positiv mit steigenden Partikelgrößen. Bei einer Partikelgröße von $2 \text{ }\mu\text{m}$ lag die Transportgeschwindigkeit durch scherinduzierte Diffusion auf dem gleichen Wert wie die Transportgeschwindigkeit des Permeatflusses. Für den Partikellift wurde dieser Fall für eine Partikelgröße von $4,5 \text{ }\mu\text{m}$ erreicht. Die eingezeichnete Summenkurve repräsentiert die kumulierten Transporteffekte für den Abtransport von Partikeln von der Membran in die

Bulkphase. Ein Minimalwert wurde bei einer Partikelgröße von $0,1 - 0,2 \mu\text{m}$ berechnet. Die kumulierten Transportmechanismen zeigten bei dieser Partikelgröße die geringste Transportgeschwindigkeit und damit die geringste Kontrolle der Deckschicht. Die Summenkurve schneidet den Permeatfluss bei einer Partikelgröße von ca. $1,85 \mu\text{m}$. Für Partikel mit diesem Durchmesser liegt laut Transportmodell ein Gleichgewicht zwischen Transport zur Membran und weg von der Membran vor. Partikel mit einem größeren Durchmesser werden tendenziell stärker von der Membran abtransportiert, während Partikel $< 1,85 \mu\text{m}$ in Bezug auf die Deckschichtkontrolle problematisch sind. In *Abbildung 4-29* sind zusätzlich die Partikelgrößenverteilungen für die Probe NawaRo XI G (Ref.) und NawaRo XI G (pH 2,0) eingezeichnet. Die Referenzprobe lag mit einem Mediandurchmesser von $0,91 \mu\text{m}$ deutlich unterhalb des berechneten Gleichgewichtsdurchmessers von $1,85 \mu\text{m}$. Bei der Referenzprobe lag aufgrund der Partikelgröße ein großer Anteil von $78,9 \%$ unterhalb des Gleichgewichtsdurchmessers. Der Partikeltransport fand somit im Wesentlichen von der Bulkphase zur Membran statt. Nur $21,1 \%$ der Partikel wurden aufgrund der scherinduzierten Diffusion und des Partikellifts in die Bulkphase transportiert.

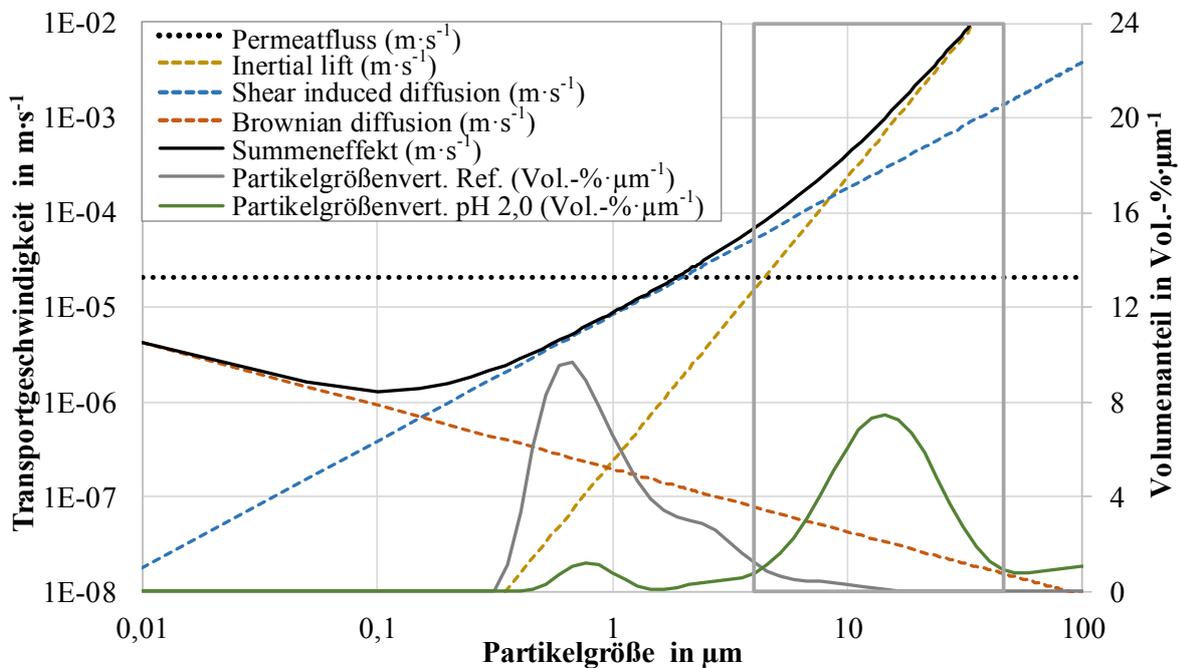


Abbildung 4-29: Transportgeschwindigkeiten nach Transporttheorie, Primärachse: Permeatfluss ($2,06 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), inertial lift, shear induced diffusion, Brownian diffusion und Summeneffekt, Annahmen: $\dot{\gamma}_{rep} = 4578 \text{ s}^{-1}$, $\eta_{rep} = 3,2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, Strömungsgeschwindigkeit = $2,45 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $\Phi_W/\Phi_B = 20$, $L = 1,2 \text{ m}$, $\rho = 1007,8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, Sekundärachse: Volumenanteil für NawaRo XI G (Ref.) und NawaRo XI G (pH 2,0)

Der Mediandurchmesser der Probe NawaRo XI G (pH 2,0) war durch die oben beschriebenen Agglomerationseffekte um den Faktor $16,7$ größer als die Referenzprobe. Etwa 96% der Partikel lagen jetzt in dem Partikelbereich, der durch die scherinduzierte Diffusion und den Partikellift kontrolliert wurde. Die Folge des besseren Partikeltransportes von der Membran in die Bulkphase waren der um den Faktor $2,2$ höhere Permeatfluss der Probe. Obwohl der Mediandurchmesser um mehr als eine Größenordnung vergrößert wurde, wurde der Permeatfluss nur verdoppelt. Grund dafür könnte die

geringe Fraktion an Teilchen unter $1\ \mu\text{m}$ sein, die auch nach der Ansäuerung mit geringen Volumenanteilen vorhanden ist. Diese in der Porenfiltration besonders relevante Fraktion könnte den Verbesserungseffekt trotz der Vergrößerung der Partikel um mehr als eine Größenordnung limitieren. Durch die Ausbildung einer geringen und dichten Deckschicht könnte ein Deckschichtwiderstand vorliegen, der den Verbesserungseffekt begrenzt, obwohl etwa 80 % der Partikel durch konvektive Mechanismen von der Membran abgetragen werden.

Zusammengefasst wurde durch die Interaktionen der Biopolymere durch die pH-Wert-Verschiebung mit Schwefelsäure eine Vergrößerung der Partikelgröße um mindestens eine Größenordnung erzielt. Durch die Berechnung der verschiedenen Transportmechanismen, die für den Partikeltransport zur Membran und in die Bulkphase relevant sind, wurde bei den gewählten Randbedingungen der Strömung durch UF-Rohrmodule ein Gleichgewichtsdurchmesser von $1,85\ \mu\text{m}$ bestimmt. Kleinere Partikel werden tendenziell zur Membran und größere Partikel in die Bulkphase transportiert. Durch die Agglomeration der Partikel bei pH-Werten unterhalb des isoelektrischen Punktes wurde der Gleichgewichtsdurchmesser von $1,85\ \mu\text{m}$ überschritten und die Deckschicht wurde besser kontrolliert. In der Studie von Neemann et al. (2013) [76] lagen ähnliche Ergebnisse für die Betrachtung von BSA/Na-Alginat-Modellsystemen vor. Der Gleichgewichtsdurchmesser war mit $6\ \mu\text{m}$ höher, dies kann über die deutlich niedrigere Scherrate der Membrananwendung von $500\ \text{s}^{-1}$ im Gegensatz zu dieser Studie von $4578\ \text{s}^{-1}$ erklärt werden. Die qualitative Aussage beider Studien ist gleichwertig mit dem Unterschied, dass in dieser Studie ein reales Medium (Gärrestzentrat) anstelle von Modellsubstanzen verwendet wurde (BSA/Na-Alginat). Alle Parameter wurden im Rahmen einer Sensitivitätsanalyse um teilweise bis zu einer Größenordnung variiert, um den Einfluss der Messunsicherheiten einiger Parameter abzudecken. Die Variation der Parameter führt zu keiner Verschiebung der Transportgeschwindigkeiten, die die qualitative Aussage in Frage stellt. Dies wird durch die Partikelvergrößerung um eine Größenordnung begründet. Die Partikelgrößenverteilungen zwischen der Referenz und der angesäuerten Proben lagen deutlich voneinander entfernt, sodass einzelne Transporteeffekte stark variieren können, ohne die Summeneffekte in ihrer Aussage zu verändern.

4.4.2 Optimierung durch Ozon

Die Wirkung von Ozon auf die physikalisch/chemischen Eigenschaften von Gärrestzentraten wurde mithilfe verschiedener Methoden untersucht. Die Ozondosis wurde abhängig von der organischen Fracht der Proben in einem Bereich von $0 - 310\ \text{mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$ zur Charakterisierung von physikalischen Effekten und in einem Bereich von $0 - 53\ \text{mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$ für den Einfluss auf den Membranfluss variiert. Die organische Konzentration der Zentrates betrug im Mittel $19,8\ \text{g}_{\text{OTR}} \cdot \text{L}^{-1}$ (NawaRo) bzw. $10,3\ \text{g}_{\text{OTR}} \cdot \text{L}^{-1}$ (Kofermentation). Für die Membrantests wurden demnach Ozonkonzentrationen von ca. $0,5 - 1\ \text{g}_{\text{O}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ in das Medium eingetragen. In Anbetracht der CSB-Konzentration der NawaRo-Zentrates von $25 - 60\ \text{g}_{\text{CSB}} \cdot \text{L}^{-1}$ hat die zugegebene Ozonmenge ein Oxidationsvermögen von $< 2\ \%$ des chemischen Sauerstoffbedarfes. Es handelt sich bei der eingesetzten Konzentration nicht um einen chemischen Vollaufschluss, sondern um eine geringfügige Oxidation der Organik. Ozon zeigte eine Wirkung auf die Färbung des Zentrates (*Abbildung 4-30*). Mit steigender Ozondosis wurde bei

verschiedenen Zentraten eine steigende Einfärbungsleistung festgestellt. Dieser Effekt wurde besonders bei Zentraten mit geringem TR wie z. B. Kofermentations-Zentraten festgestellt. Bei einer Ozondosis von ca. $310 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$ wurde die zuvor intensive bräunliche Färbung des Kofermentations-Zentrates II zu einer leicht gelblichen Färbung entfärbt.

Axt et al. (2007) [117] führten die Verfärbung von Trinkwässern/Abwässern auf die Stoffgruppen der Huminstoffe, Fulvin- und Tanninsäuren zurück. Die bevorzugte Reaktion zwischen diesen Stoffgruppen und Ozon an den konjugierten Doppelbindungen führt zu einer Entfärbung der Wässer [117]. Der Einfluss des Ozons auf die organischen Inhaltsstoffe wurde aus diesem Grund mit einer LC-OCD Analyse untersucht.

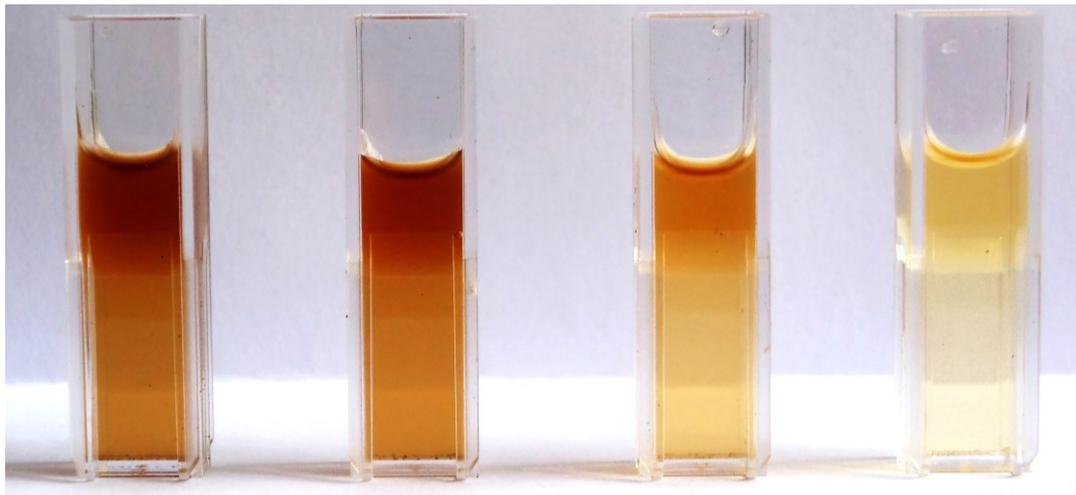


Abbildung 4-30: Entfärbungswirkung von Ozon auf Kofermentations-Zentrat II, v.l.n.r.: $0 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$, $103,1 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$, $206,2 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$ $309,3 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$

In *Abbildung 4-31* ist die Referenz des Zentrates NawaRo I, eine mit $69 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$ ozonierte Probe und das zugehörige Permeat nach einer Mikrofiltration ($0,45 \mu\text{m}$) dargestellt. Die Referenz zeigte einen Hauptpeak bei der Stoffgruppe der Biopolymere im organischen OCD Signal. Huminstoffe und niedermolekulare Säuren waren im Verhältnis zu den Biopolymeren bei der Referenz weniger vorhanden. Bei der ozonierten Probe wurde eine Reduktion der Biopolymere und ein deutlicher Zuwachs der Huminstoffe beobachtet. Das zugehörige $\text{UV}_{254 \text{ nm}}$ -Signal (nicht dargestellt) kennzeichnete eine Verschiebung von Proteinstrukturen von Biopolymeren hin zu kleineren Strukturen im Bereich der Huminstoffe. Durch die Mikrofiltration wurden im Wesentlichen Biopolymere reduziert.

Die LC-OCD-Analyse zeigte eine Verschiebung der organischen Bestandteile von großen Strukturen (Biopolymere) zu mittelgroßen und kleinen Strukturen (Huminstoffe, niedermolekulare Säuren) durch die Ozonung. Dieses Ergebnis zeigt hohe Übereinstimmungen mit den HPSEC-Untersuchung einer Algensuspension aus der Studie von Wei et al. (2016) [67]. Durch die Ozonierung wurde ebenfalls eine Reduktion der Biopolymere in einem Größenbereich von $10000 - 100000 \text{ Da}$ festgestellt. Der Strukturabbau resultierte in einem höheren organischen Signal für hochmolekulare Substanzen (z. B. Huminstoffe) im Größenbereich von $1000 - 10000 \text{ Da}$. Der Zuwachs der Huminstoffe wird

zum einen durch einen Abbau der Biopolymere begründet. Weiterhin wurde ein höheres Bypassignal (Gesamt signal) für die ozonierte Probe festgestellt. Die LC-OCD-Analyse charakterisiert nach der Größe der organischen Inhaltsstoffe bzw. nach deren Größe der Hydrathülle.

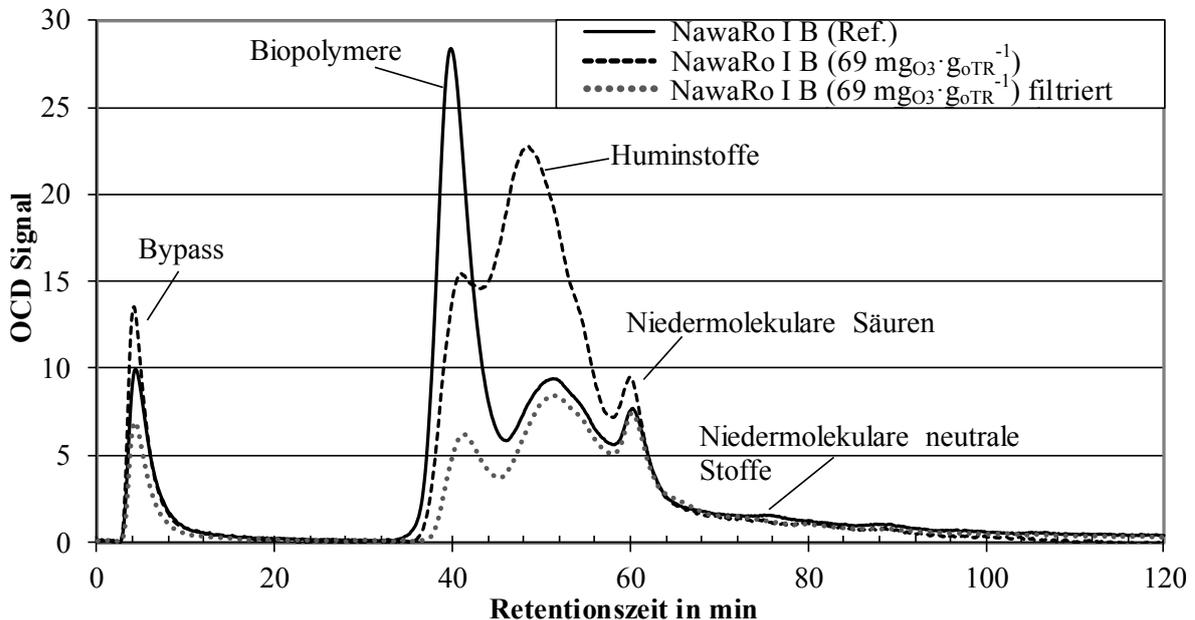


Abbildung 4-31: LC-OCD-Analyse von NawaRo I B Zentrat, NawaRo I B Zentrat mit $69 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$ und Permeat ($0,45 \mu\text{m}$), Verdünnung 1:400

Durch die Ozonierung kann eine Verschiebung zu hydrophileren Inhaltsstoffen vorliegen, die von einer größeren Hydrathülle umschlossen sind. Dies würde zum einen das höhere Gesamtsignal der ozonierten Probe und zum anderen die Entfärbung der Zentratprobe erklären. In diesem Fall würde die Entfärbung durch eine Oxidation von Biopolymeren und Huminstoffen vorliegen, die, wie oben beschrieben, für die Färbung der Probe verantwortlich sind. Zusammengefasst lag eine geringfügige Modifikation der organischen Inhaltsstoffe vor, die eine Verschiebung zu geringfügig kleineren und hydrophileren Strukturen beinhaltete.

Die eingesetzte Ozondosis war im unteren Bereich, verglichen mit den Studien von Erden und Filibeli (2011) [120] und Bougrier et al. (2006) [123]. Umgerechnet auf die Ozonkonzentration der genannten Studien wurde eine Ozondosis von $47 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{TR}}^{-1}$ (entspricht $69 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$) eingesetzt. Um den Einfluss des Ozons auf die Partikelgröße zu untersuchen, wurde die Partikelgrößenverteilung von NawaRo XI G mit $29 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{TR}}^{-1}$ (entspricht $53 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$) untersucht. Der Durchgangsdurchmesser d_{50} und der Kurvenverlauf der Partikelgröße zwischen der Referenz und der ozonierten Probe zeigte keinen nennenswerten Unterschied (nicht dargestellt). Dies steht ebenfalls gut in Einklang mit den oben genannten Studien, da in diesem Konzentrationsbereich ($< 50 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{TR}}^{-1}$) Partikelverkleinerungen von lediglich -1 bis -2 % festgestellt wurden.

Einfluss auf die Rheologie

Da verschiedene Literaturstellen [123,126] die Veränderung des strukturviskosen Verhaltens bei der Ozonung von Biosuspensionen beschrieben haben, wurden Viskositätskurven verschiedener Proben untersucht. Bei einer mittleren eingesetzten Ozondosis von $106,6 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$ wurde eine Reduktion

der Viskosität von $55,8 \pm 25,2$ % bei einer Scherrate von 100 s^{-1} berechnet (Stichprobenumfang $n = 33$). Der Einfluss der Ozondosis auf die Viskositätskurven wurde beispielhaft für verschiedene Ozondosen von $0 - 153,2 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$ am Zentrat NawaRo II B untersucht (Abbildung 4-32). Die Referenzkurve hatte die höchsten Viskositätswerte und startet bei einer Scherrate von 10 s^{-1} bei ca. $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ und fiel, in der doppelt-logarithmischen Darstellung linear auf einen Wert von $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ bei einer Scherrate von 10000 s^{-1} ab. Mit steigender Ozondosis wurde die Viskosität zunehmend reduziert. Die größten Unterschiede wurden zwischen der Referenz und Ozondosen bis ca. $40 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$ festgestellt. Eine weitere Verdoppelung bzw. Vervierfachung der Ozondosis zeigte nur kleine Unterschiede auf die Viskositätskurve der Probe. Bei einer genaueren Betrachtung wurde nicht nur die scheinbare Viskosität durch die Ozonung verringert, sondern ebenfalls die Strukturviskosität der Proben. Um diesen Effekt zu quantifizieren, wurden Fließkurven nach dem Modell von Ostwald/ de Waele für die gezeigten Beispiele berechnet (gestrichelte Linien). Die zugehörige Auswertung mit dem Gültigkeitsbereich und dem Korrelationsmaß ist in Tabelle 4.12 zusammengefasst. Das Korrelationsmaß der Regressionen lag bei $0,9830 - 0,9994$ und der Gültigkeitsbereich bei $10,6 - 2880 \text{ s}^{-1}$ ($153,2 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$) und $10,6 - 10000 \text{ s}^{-1}$ ($0 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$). Mit sinkender Viskosität wurden Taylorwirbel bei kleineren Scherraten festgestellt, die den Gültigkeitsbereich der Regression verkleinerten. Dieser Zusammenhang wurde bereits in Abschnitt 4.2.2 beschrieben.

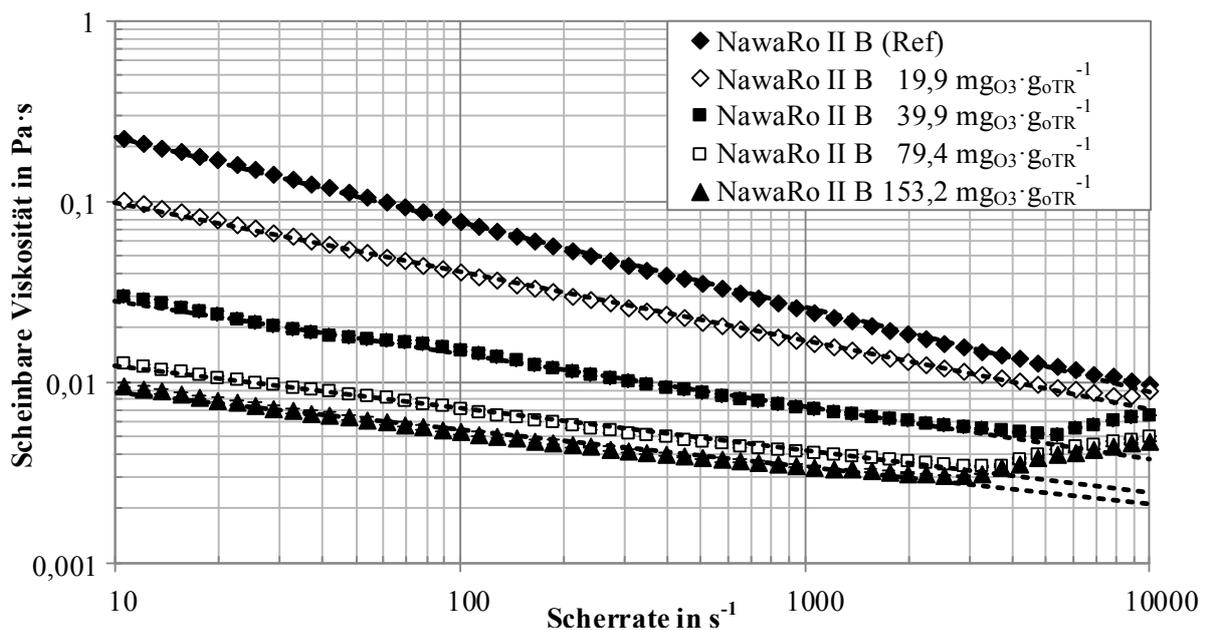


Abbildung 4-32: Einfluss der Ozondosis auf die Viskosität von NawaRo II B Zentrat, $\text{TR} = 4,26$ %, $\text{oTR} = 67,4$ %, $\vartheta = 20$ °C, Anton Paar MCR 101, Regression (gestrichelte Linien)

Die Referenz zeigte eine ausgeprägte Strukturviskosität (kleines n) und hohe Konsistenzen. Mit steigender Ozondosis stieg der Fließindex von $0,53$ auf $0,79$ fortlaufend an. Der Fließindex näherte sich dem idealviskosen, Newtonschen Verhalten ($n = 1$). Der Konsistenzfaktor wurde bei einer Ozondosis von $39,9 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$ von $0,675 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{0,53}$ (Referenz) auf $0,056 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{0,71}$ deutlich reduziert. Bei einer Ozondosis von $40 - 153,2 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$ war die Reduktion geringer ($0,056 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{0,71}$ auf $0,014 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{0,79}$).

Tabelle 4.12: Rheologische Parameter für verschiedene Ozondosen (NawaRo II B Zentrat), Ostwald/de Waele (scherratenbezogen), Anton Paar MCR 101

Ozondosis $\text{mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$	Fließindex n ---	Konsistenzfaktor k $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$	Scherrate $\dot{\gamma}$ s^{-1}	R^2 ---
0,0	0,53	0,675	10,6 – 10000	0,9994
19,9	0,62	0,240	10,6 – 7800	0,9972
39,9	0,71	0,056	10,6 – 4740	0,9946
79,4	0,76	0,021	10,6 – 3260	0,9957
153,2	0,79	0,014	10,6 – 2880	0,9830

Der Einfluss des Ozons auf die Reduktion der Viskosität wurde eindeutig festgestellt. Neben der Reduktion der Viskosität wurde die Strukturviskosität mit steigender Ozondosis abgebaut. Das Zentrat zeigte neben einer höheren Fließfähigkeit nach der Ozonung höhere Ähnlichkeiten zu einem Newtonschen Fließverhalten. Für die technische und wirtschaftliche Umsetzung besonders interessant war dabei, dass die gezeigten Effekte bei geringen Ozondosen von $< 40 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$ auftraten. Eine weitere Steigerung der Ozondosis um den Faktor 2 – 4 zeigte keine signifikante Reduktion der Viskosität mehr. Bei diesen Ozondosen wurde im Abschnitt zuvor festgestellt, dass eine Veränderung der organischen Inhaltsstoffe vorliegt. Die Konzentration der Biopolymere, welche im Wesentlichen für die hohe Viskosität und Strukturviskosität verantwortlich sind, wurde reduziert. Langkettige Biopolymere neigen aufgrund der Größe und der inter-/intramolekularer Verschlaufungen zur Ausbildung hochviskoser und strukturviskoser Systeme. Durch die Reduktion dieser Stofffraktion wurde die Strukturviskosität signifikant reduziert.

Die Auswirkungen auf das Strömungsverhalten wurden für eine Filtrationsanwendung, wie in *Abbildung 4-28* gezeigt, nach Gleichung 2.18 berechnet. Bei einer Stoffdichte von $1022 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, einem Kanaldurchmesser von 3,3 mm und einer Strömungsgeschwindigkeit von $2,45 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ergeben sich folgende Reynoldszahlen für die oben dargestellten ozonierten und nicht ozonierten Proben.

- $0,0 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$: $Re_{n-N} = 654$
- $39,9 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$: $Re_{n-N} = 1711$
- $153,2 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$: $Re_{n-N} = 3479$

Durch die Ozonung wurde die Reynoldszahl bei gleichbleibender Überströmungsgeschwindigkeit von 654 ($0,0 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$) von der laminaren Strömungsform auf eine Strömungsform im Übergangsbereich mit $Re_{n-N} = 3479$ ($153,2 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$) angehoben. Bereits kleine Ozondosen ($39,9 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$) zeigten eine Steigerung der Reynoldszahl um den Faktor 2,6.

Einfluss auf den Membranfluss

Der Einfluss der Ozonierung auf den Membranfluss wurde zunächst anhand von 44 Proben in der Rührzelle (*dead-end* Ultrafiltration) untersucht. Die Ozonbehandlung zeigte bei einer mittleren Ozondosis von $100,4 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$ einen Fluxfaktor von 2,3. Die Effekte der Ozonierung auf den Membranfluss wurden in Bezug auf die Deckschichtwiderstände und den Konzentrationseinfluss nä-

her untersucht. In *Tabelle 4.13* sind der Membranfluss, der Deckschichtwiderstand und weitere physikalische Parameter der Ultrafiltration von NawaRo XI G mit und ohne Ozon zusammengefasst. Bei einer Ozonkonzentration von $53 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$ wurde ein Fluxfaktor im Vergleich zur Referenz von 2,6 berechnet. Die Verbesserung des Membranflusses wurde auf eine Reduktion des Deckschichtwiderstandes zurückgeführt. Die Deckschichtmasse wurde nach beiden Versuchen (Referenz und ozonierte Probe) nach der Filtration mit einer Ausbeute von 15 % gravimetrisch unter Abzug der Membranmasse bestimmt. Die Deckschichtmasse wurde um 53 % durch die Ozonierung reduziert. Da die Filterfläche bei den Versuchsbedingungen konstant war, kann die Differenz der Deckschichtmasse auf entweder eine Änderung der Deckschichthöhe oder -dichte (Porosität) zurückgeführt werden. Bei der Filtration von mit Ozon desintegriertem Belebtschlamm [104] und algenreichem Abwasser [125] wurde in der Literatur von einer poröseren Deckschicht berichtet (vgl. *Abschnitt 2.4.2*). Für Gärrestzentrate ist dieser Zusammenhang nicht endgültig aufgeklärt. Es besteht für die Untersuchung der Deckschichtcharakteristik nach der Ozonierung weitergehender Forschungsbedarf.

Das Zetapotential wurde durch die Ozonbehandlung nur unwesentlich verändert. Die Differenz lag innerhalb der Standardabweichung der Mehrfachmessung. Der pH-Wert wurde durch die Behandlung mit Ozon von 8,04 auf 9,05 angehoben. Die Ozonversuche im Labormaßstab wurde mit einem kleinen Ozon zu Luft-Verhältnis betrieben (Ozonkonzentration etwa $1,6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$). Dadurch war es nötig, große Luftmengen durch das Zentrat zu leiten, um die Zieldosierung zu erreichen. Bei diesem Vorgang wurde CO_2 ausgestrippt, was mit einem Anstieg des pH-Wertes einhergeht. Dieser Effekt wurde nur im kleinen Maßstab beobachtet, bei höheren Ozonkonzentrationen wurde der pH-Wert weniger stark verändert.

Tabelle 4.13: Membranfluss für NawaRo XI G (0 und $53 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$), Deckschichtwiderstände und physikalische Parameter, Amicon 8200: PES Membran (40 nm), $\Delta p = 1,0 \pm 0,1 \text{ bar}$, $\vartheta = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, Rührer $120 \pm 10 \text{ min}^{-1}$, Fluss bei 10 – 15 % Ausbeute

NawaRo XI G	Membranfluss $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	Deckschichtwiderstand m^{-1}	Masse Deckschicht g	Zetapotential mV	pH-Wert
$0 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$	1,84	$2,07 \cdot 10^{14}$	91,35	-37,5	8,04
$53 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$	4,83	$7,48 \cdot 10^{13}$	42,60	-35,1	9,05

Der konzentrationsabhängige Einfluss des Ozons auf den Membranfluss ist für das Zentrat NawaRo IV D/E untersucht worden. Dabei wurde eine Steigerung von ca. $1,25 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (Referenz) auf $2,2 - 2,7 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ($20 - 53 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$) festgestellt. Der höchste Einfluss des Ozons auf den Membranfluss wurde analog zur Viskositätsänderung bei einer Ozondosis von $0 - 35 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$ beobachtet. Eine weitere Steigerung der Ozondosis auf $53 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$ hatte keine weitere Verbesserung zur Folge. Ab einer Ozondosis von ca. $30 - 35 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$ wurde ein Plateaubereich festgestellt.

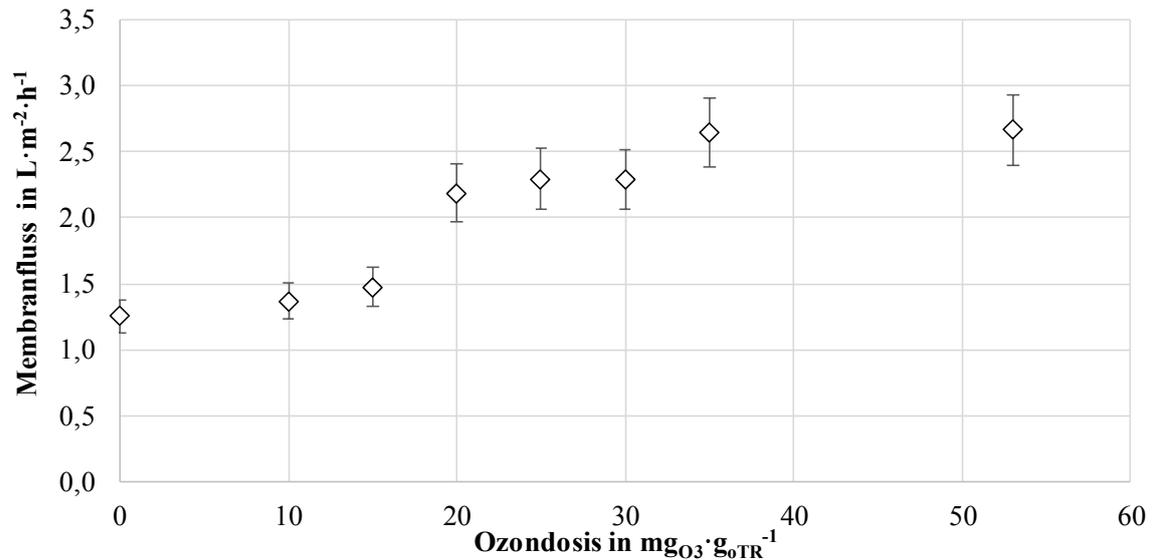


Abbildung 4-33: Einfluss der Ozondosis auf den Membranfluss, NawaRo IV D/E Zentrat, TR = 2,45 %, $\sigma_{\text{TR}} = 59,8$ %, Amicon 8200: PES Membran (40 nm), $\Delta p = 1,0 \pm 0,1$ bar, $\vartheta = 20 \pm 2$ °C, Rührer 120 ± 10 min^{-1} , Fluss bei 10 – 15 % Ausbeute

In *Abbildung 4-34* ist der Membranfluss in keramischen Rohrmodulen dargestellt. Die halbtechnische Querstromfiltration erfolgte auf Basis der Ergebnisse aus dem Labormaßstab bei einer Ozondosis von ca. $30 \text{ mgO}_3 \cdot \text{g}_{\text{oTR}}^{-1}$. Für beide NawaRo-Zentrate liegen ähnliche Zusammenhänge vor. Die Referenzmessungen starteten bei einer Flussleistung zwischen 24 und $27 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ und nahmen mit steigender Ausbeute näherungsweise linear ab.

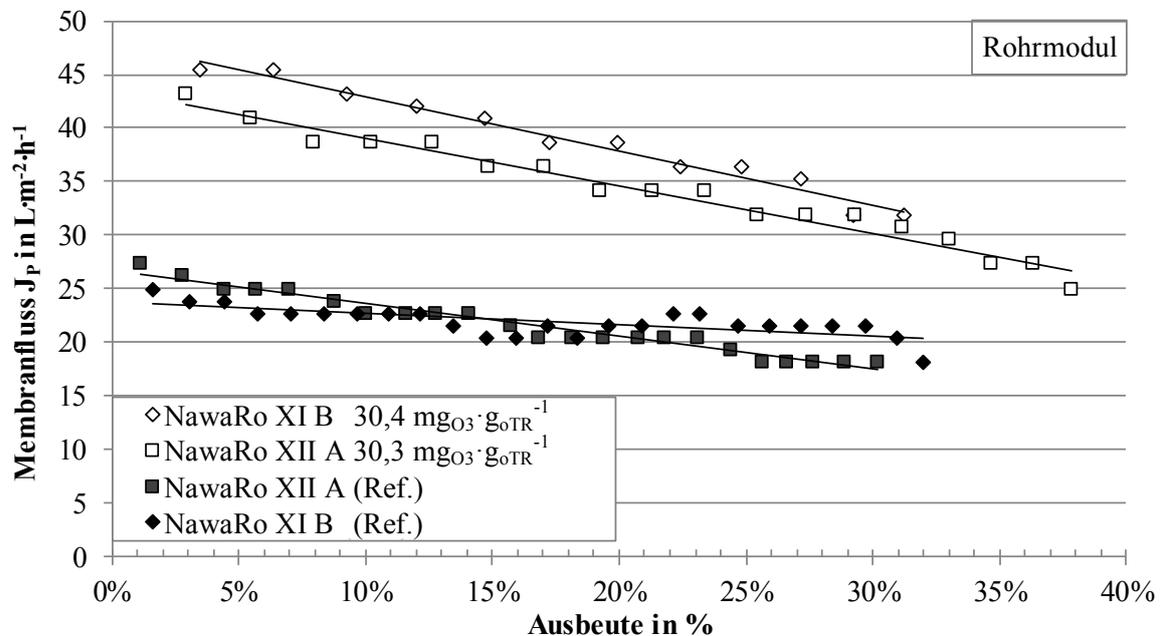


Abbildung 4-34: Membranfluss für NawaRo XI B und NawaRo XII A mit und ohne Ozon, Querstromfiltration: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (50 nm), $\Delta p = 1,15 \pm 0,01$ bar, $w = 2,46 \pm 0,08$ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, $\vartheta = 47,7 \pm 1,4$ °C, $d = 3,3$ mm, lineare Regression (Linien)

Bei einer Ausbeute von 30 % betrug die Flussleistung 18 – 21 L·m⁻²·h⁻¹. Die Probe NawaRo XII A zeigte eine stärkere Abnahme der Flussleistung mit steigender Ausbeute. Nach der Ozonierung der Proben wurde die Flussleistung signifikant gesteigert. Beide mit einer Ozondosis von ca. 30 mg_{O₃}·g_{oTR}⁻¹ behandelten Proben lagen parallel verschoben zu höheren Flussleistungen vor. Die Probe NawaRo XI B 30,4 mg_{O₃}·g_{oTR}⁻¹ hatte die höchste Flussleistung. Bei einer Ausbeute von 0 % wurde eine Flussleistung von 48,0 L·m⁻²·h⁻¹ gemessen.

Das Verhältnis der Flussleistung von Referenzen und ozonierten Proben wurde für verschiedene Ausbeuten mithilfe des Fluxfaktors quantifiziert (Tabelle 4.14). Bei der Probe NawaRo XI B wurden Fluxfaktoren von 2,0 (0 % Ausbeute) bis 1,6 (30 % Ausbeute) festgestellt. Der Einfluss der Ozonierung wurde mit steigender Ausbeute leicht vermindert. Bei der Probe NawaRo XII A stieg der Fluxfaktor mit steigender Ausbeute von 1,6 auf 1,7 an. Die Ozonierung von Zentraten zeigte im Labor- und Technikumsmaßstab eine signifikante Verbesserung des Membranflusses um den Faktor 2 bei Ozondosen um 30 mg_{O₃}·g_{oTR}⁻¹. Der Einfluss der Ausbeute war in den gezeigten Ergebnissen nicht eindeutig und spielte eine untergeordnete Rolle.

Tabelle 4.14: Membranfluss bei der Ozonierung für verschiedene Ausbeuten, $\vartheta = 47,7\text{ °C}$

Probe	J _P	J _P	J _P
	in L·m ⁻² ·h ⁻¹ Ausbeute 0 %	in L·m ⁻² ·h ⁻¹ Ausbeute 15 %	in L·m ⁻² ·h ⁻¹ Ausbeute 30 %
NawaRo XI B (Ref.)	23,7	22,1	20,5
NawaRo XI B 30,4 mg _{O₃} ·g _{oTR} ⁻¹	48,0	40,4	32,8
Fluxfaktor (ozoniert/Ref.)	2,0	1,8	1,6
NawaRo XII A (Ref.)	26,6	22,0	17,5
NawaRo XI B 30,3 mg _{O₃} ·g _{oTR} ⁻¹	43,5	36,8	30,1
Fluxfaktor (ozoniert/Ref.)	1,6	1,7	1,7

Um den Einfluss der Temperatur auf den Membranfluss beschreiben zu können, werden an dieser Stelle Ergebnisse aus dem Pilotmaßstab bei einer Ausbeute von 70 % der Referenz und ozonierten Probe NawaRo XI dargestellt (Abbildung 4-35). Durch die hohe Ausbeute von 70 % wurden die Flussleistungen im Vergleich zu den oben dargestellten Membranflüssen zu niedrigeren Werten verschoben. Der Einfluss der Temperatur auf die Referenzprobe war positiv linear, mit steigender Temperatur wurde eine steigende Flussleistung gemessen. Die Probe NawaRo XI 30 mg_{O₃}·g_{oTR}⁻¹ zeigte höhere Flussleistungen im Vergleich zur Referenz. Bei einer Temperatur von 25 – 40 °C wurde eine lineare Steigerung der Flussleistung beobachtet. Ab einer Temperatur von 40 – 45 °C wurde ein überproportionaler Anstieg der Flussleistung festgestellt. Durch den überproportionalen Anstieg der Flussleistung über der Temperatur wurden zwischen der Referenz und der ozonierten Probe mit der Temperatur steigende Fluxfaktoren bestimmt (Tabelle 4.15). Der Fluxfaktor stieg im betrachteten Temperaturbereich von 40 bis 70 °C von 1,4 auf 1,8 an. Die Verwendung von Ozon zeigte somit in Kombination mit einer hohen Prozesstemperatur große Flussverbesserungen im Pilotmaßstab.

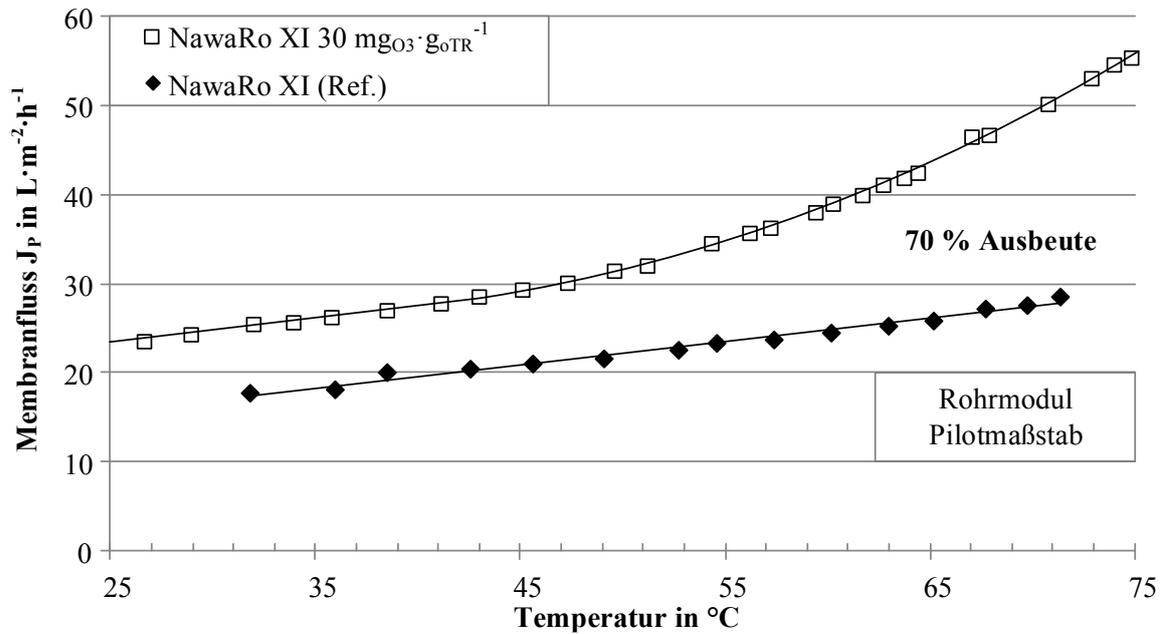


Abbildung 4-35: Membranfluss für NawaRo XI mit und ohne Ozon, Querstromfiltration Pilotmaßstab: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (50 nm), $\Delta p = 4,02 \pm 0,05$ bar, $w = 4,60 \pm 0,41$ m·s⁻¹, Ausbeute 70 %, $d = 3,3$ mm, lineare und quadratische Regression (Linien)

Tabelle 4.15: Membranfluss für verschiedene Temperaturen mit Ozon, Ausbeute 70 %

Probe	J_p	J_p	J_p
	in L·m ⁻² ·h ⁻¹ $\vartheta = 40$ °C	in L·m ⁻² ·h ⁻¹ $\vartheta = 55$ °C	in L·m ⁻² ·h ⁻¹ $\vartheta = 70$ °C
NawaRo XI (Ref.)	19,6	23,5	27,5
NawaRo XI 30,4 mgO ₃ ·g _{OTR} ⁻¹	26,5	35,1	48,8
Fluxfaktor (ozoniert/Ref.)	1,4	1,5	1,8

Um die Ursache für den überproportionalen Anstieg der ozonierten Probe zu erklären, wurden die rheologischen Eigenschaften der Proben untersucht.

Auf Basis der rheologischen Stoffdaten, Geometrien und Strömungsgeschwindigkeiten wurden die Reynoldszahlen der Referenzen und ozonierten Proben bestimmt (Abbildung 4-36). Die gemittelten, temperaturabhängigen rheologischen Stoffdaten sind im Folgenden dargestellt.

- NawaRo XI (Ref.) : $\eta_{n-N} = 9,286 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{2554,4}{T}\right) \cdot \dot{\gamma}^{0,631-1}$
- NawaRo XI (30 mgO₃·g_{OTR}⁻¹): $\eta_{n-N} = 1,919 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{2017,2}{T}\right) \cdot \dot{\gamma}^{0,671-1}$

Die kritische Reynoldszahl für die Referenz betrug 2320 ($n = 0,631$) und für die ozonierte Probe 2266 ($n = 0,671$). Durch die veränderten rheologischen Parameter zwischen den Proben lagen die Reynoldszahlen der ozonierten Proben parallel verschoben zu höheren Reynoldszahlen im Vergleich zu den Referenzen vor. Die kritische Reynoldszahl wurde aus diesem Grund bei unterschiedlichen Temperaturen bei sonst unveränderter Strömungsgeschwindigkeit und Geometrie überschritten.

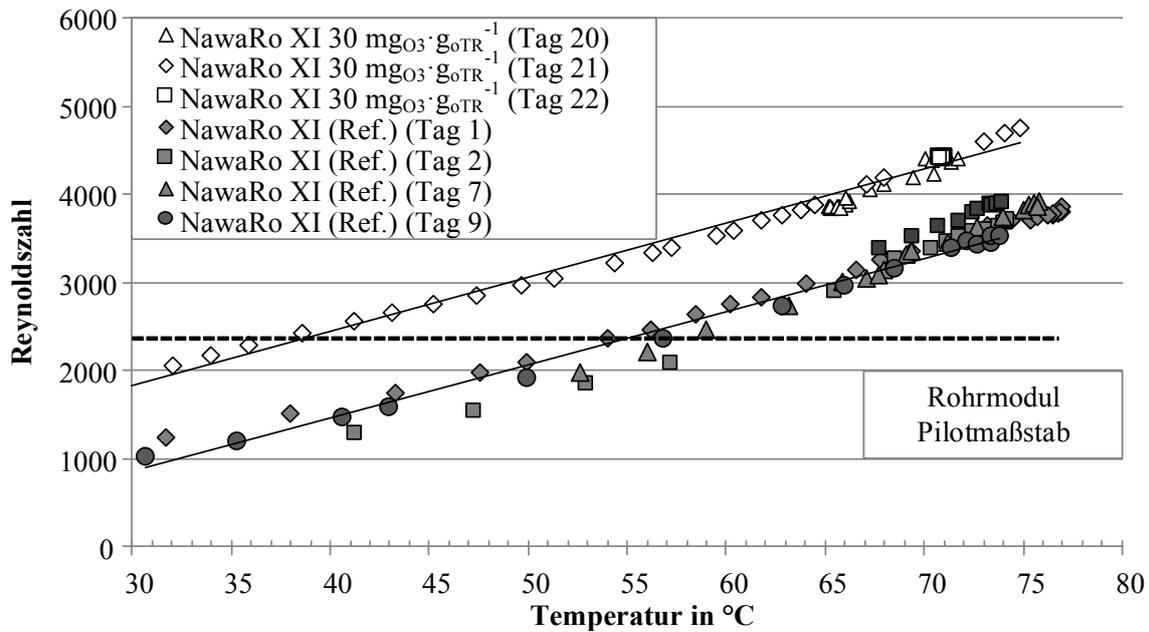


Abbildung 4-36: Reynoldszahl über der Temperatur, Pilotmaßstab NawaRo XI (Ref. und $30 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{O}_3\text{TR}}^{-1}$), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (50 nm), $w = 4,79 \pm 0,17 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, Ausbeute 70 %, $d = 3,3 \text{ mm}$, $\rho = 1010 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, lineare Regression (Linien), Grenze laminar (gestrichelte Linie)

Die ozonierten Proben lagen für Temperaturen $> 40 \text{ }^\circ\text{C}$ im Übergangsbereich zwischen laminarer und turbulenter Strömung. Für die Referenzen wurden Temperaturen von $> 55 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$ benötigt, um die laminare Strömungsform zu überschreiten. Bei der Referenz wurde der Übergangszustand bei einer Temperatur $> 55 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Werden diese Ergebnisse mit dem oben gezeigten Einfluss des Membranflusses über der Temperatur zusammengefügt, wird ein bereits beschriebener Zusammenhang ersichtlich. In *Abbildung 4-17 (Abschnitt 4.3)* wurde der Zusammenhang zwischen der Strömungsform und dem Membranfluss gezeigt. Zwischen der laminaren Strömungsform und dem Übergang zwischen laminarer und vollturbulenter Strömung wurde ein signifikanter Unterschied in der Steigerung des Membranflusses festgestellt. Dieser Unterschied ist auch für die Temperaturabhängigkeit in *Abbildung 4-35* ersichtlich. Im laminaren Bereich wurde ein linearer und im Übergangsbereich ein überproportionaler Anstieg der Flussleistung beobachtet. Für die ozonierte Probe wurde dies ab einer Temperatur $> 40 \text{ }^\circ\text{C}$ festgestellt, bei der Referenz nur geringfügig ab $> 65 \text{ }^\circ\text{C}$. In diesem Strömungsbereich resultierten aufgrund der höheren Deckschichtkontrolle geringere Deckschichtwiderstände und folglich höhere Membranflüsse. Der Deckschichtwiderstand wurde durch die Ozonierung um ca. 50 % reduziert, wobei im Vergleich zu den Referenzen eine größere Abnahme des Deckschichtwiderstandes mit der Temperatur beobachtet wurde (vgl. Anhang: *Abbildung A-10*).

4.5 Versuche im Pilotmaßstab

Die Ergebnisse des Labor- und halbtechnischen Maßstabes wurden abschließend an zwei Außenstandorten im Pilotmaßstab untersucht. Dabei wurde im Besonderen die Feststoff- und Nährstoffreparation und die *scale-up* Möglichkeit der Membranergebnisse im kontinuierlichen Betrieb analy-

sirt. Die Gesamtdauer der Pilotversuche betrug ein Jahr, davon 7 Monate am Standort 1 und 5 Monate am Standort 2. Am Standort 1 wurde der Dekanter intensiv erprobt und eine Parameterstudie durchgeführt. Dabei wurden ca. 1500 m³ Gärrest separiert.

4.5.1 Feststoff- und Nährstoffseparation

Das Hauptziel der membranbasierten Gärrestaufbereitung besteht in der Düngemittelfraktionierung und –einengung durch Wasserabscheidung. Aus diesem Grund wurden an beiden Pilotstandorten alle Stoffströme bilanziert. Der Gärrest wurde mit einem TR von 5,8 % (Standort 1) bzw. 7,7 % (Standort 2) der ersten Stufe der Fest-/Flüssigtrennung zugeführt (vgl. *Tabelle 4.16*). Der Feststoff des Schneckenpresseseparators (SP_{fest}) war an beiden Standorten stichfest mit einem TR von 20,8 – 21,1 % und einem oTR von ca. 85 – 87 %. Durch den hohen Anteil an organischen Faserstoffen und Partikeln kann der Feststoff nach einer Trocknung als Brennstoff verwendet werden (Informationen Standort 1). In der zweiten Fest-/Flüssigtrennung durch die Dekanterzentrifuge wurde ein weiterer stichfester Feststoff mit einem TR von 19,1 – 24,1 % erzeugt (DEK_{fest}). Der oTR des Feststoffes lag mit 65,2 – 75,8 % deutlich unter dem organischen Anteil des zuvor benannten Feststoffdüngers (SP_{fest}). Nach der Separation durch den Dekanter wurde der TR im Überstand (DEK_{flüssig}) um 67 % (Standort 1) bzw. 71 % (Standort 2) reduziert. Durch die Ultrafiltration (50 nm) wurde ein partikelfreies Permeat erzeugt, welches deutlich in Bezug auf organische Komponenten reduziert war. Der oTR setzte sich im Wesentlichen aus kleinen Biopolymeren (Peptide, Saccharide, Huminstoffe) und niedermolekularen Säuren und neutralen Stoffen zusammen (vgl. *Abbildung 4-12*). Das Retentat der Ultrafiltration (TR = 3,4 – 4,8 %) wurde bei den Versuchen an beiden Standorten in das Endlager verworfen. Das Retentat der Ultrafiltration war durch einen geringen TR und hohen Anteil an Salzen gekennzeichnet. Die Bestimmung des TR im Permeat der Umkehrosiose lag knapp oberhalb der Bestimmungsgrenze. Die Trennleistung nach der Umkehrosiose betrug näherungsweise 100 % in Bezug auf Partikel und gelöste Salze.

Tabelle 4.16: Trockenrückstände (TR) und organische Trockenrückstände (oTR) für alle Separationsschritte, Δs = Standardabweichung der Mehrfachbestimmung

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

Im Gärrest wurden hohe Konzentrationen an Gesamtstickstoff (4,0 – 5,1 kg·t⁻¹) und Kalium (4,6 – 5,0 kg·t⁻¹) gemessen (vgl. *Tabelle 4.17*). Der Anteil an direkt verfügbarem Ammoniumstickstoff betrug 43 – 59 %. Die Phosphorkonzentration wurde von 1,6 – 2,4 kg·t⁻¹ im Gärrest um den Faktor 2,5 – 3,0 im ersten Separationsschritt erhöht (SP_{fest}). Die Konzentration an Gesamtstickstoff im Feststoff des Dekanters wurde um den Faktor 2,4 im Vergleich zum Gärrest auf 9,7 – 12,0 kg·t⁻¹ erhöht. In Bezug auf Phosphor wurde ein Faktor von 3,8 – 4,6 bestimmt. Der Dekanterfeststoff stellte

somit einen stichfesten, mit Nährstoffen hoch angereicherten, organischen Feststoffdünger dar (org. N/P-Dünger). Im Permeat der Ultrafiltration befanden sich überwiegend gelöste Salze (Ammoniumstickstoff und Kalium), die durch den Umkehrosmoseschritt aufkonzentriert wurden. Im Retentat der Umkehrosmosose wurden die höchsten Konzentrationen an Kalium bestimmt ($10,1 - 11,0 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$). Der Gesamtstickstoff bestand zu $87 - 98 \%$ aus Ammoniumstickstoff.

Tabelle 4.17: Nährstoffkonzentrationen für Gesamtstickstoff (N_{total}), Ammoniumstickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$), Phosphor (P_2O_5) und Kalium (K_2O) für alle Separationsschritte Δs = Standardabweichung der Mehrfachbestimmung

	Gärrest		SP _{flüssig}		SP _{fest}		DEK _{flüssig}		DEK _{fest}		UF _{Filtrat}		UF _{Retentat}		UO _{Retentat}		UO _{Permeat}	
	Wert	Δs	Wert	Δs	Wert	Δs	Wert	Δs	Wert	Δs	Wert	Δs	Wert	Δs	Wert	Δs	Wert	Δs
Standort 1																		
N_{total}	$\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$	$4,0 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,5$	$2,4 \pm 0,2$	$9,7 \pm 0,5$	$1,8 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,5$	$4,6 \pm 0,4$	$0,014 \pm 0,0$								
$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$	$1,7 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,3$	$0,010 \pm 0,0$								
P_2O_5	$\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$	$1,6 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,3$	$4,7 \pm 0,7$	$0,3 \pm 0,0$	$6,1 \pm 0,4$	$0,0 \pm 0,0$	$0,6 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$0,000 \pm 0,0$								
K_2O	$\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$	$4,6 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,3$	$4,4 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,0$	$4,3 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,2$	$10,1 \pm 0,7$	$0,001 \pm 0,0$								
Standort 2																		
N_{total}	$\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$	$5,1 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,1$	$6,4 \pm 4,1$	$3,2 \pm 0,2$	$12,0 \pm 2,7$	$2,4 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,2$	$5,8 \pm 1,0$	$0,017 \pm 0,0$								
$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$	$3,0 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,1$	$3,1 \pm 1,4$	$2,6 \pm 0,1$	$4,4 \pm 1,6$	$2,5 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,1$	$5,7 \pm 1,0$	$0,015 \pm 0,0$								
P_2O_5	$\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$	$2,4 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	$5,9 \pm 3,0$	$0,4 \pm 0,1$	$11,0 \pm 1,0$	$0,2 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	$0,001 \pm 0,0$								
K_2O	$\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$	$5,0 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,2$	$4,7 \pm 1,3$	$4,9 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,8$	$4,9 \pm 0,6$	$5,3 \pm 0,2$	$11,0 \pm 1,8$	$0,019 \pm 0,0$								

Im Vergleich zur Ammoniakkonzentration im Gärrest wurde eine Aufkonzentration um den Faktor $1,9 - 2,4$ bestimmt. Das Retentat der Umkehrosmosose repräsentiert einen anorganischen N/K-Dünger, der durch die Partikelfreiheit mit Düsentechnik auf dem Feld aufgebracht werden kann.

Die Nährstoffkonzentration im Permeat der Umkehrosmosose ist im Vergleich zu den anderen Prozessstufen um mehrere Größenordnungen geringer und bei beiden Standorten unter $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Abbildung 4-37). Am Standort 1 lag die Konzentration an Gesamtstickstoff bei $13,9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (74% Ammoniumstickstoff). Die Konzentrationen an Phosphor und Kalium lagen bei $\leq 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

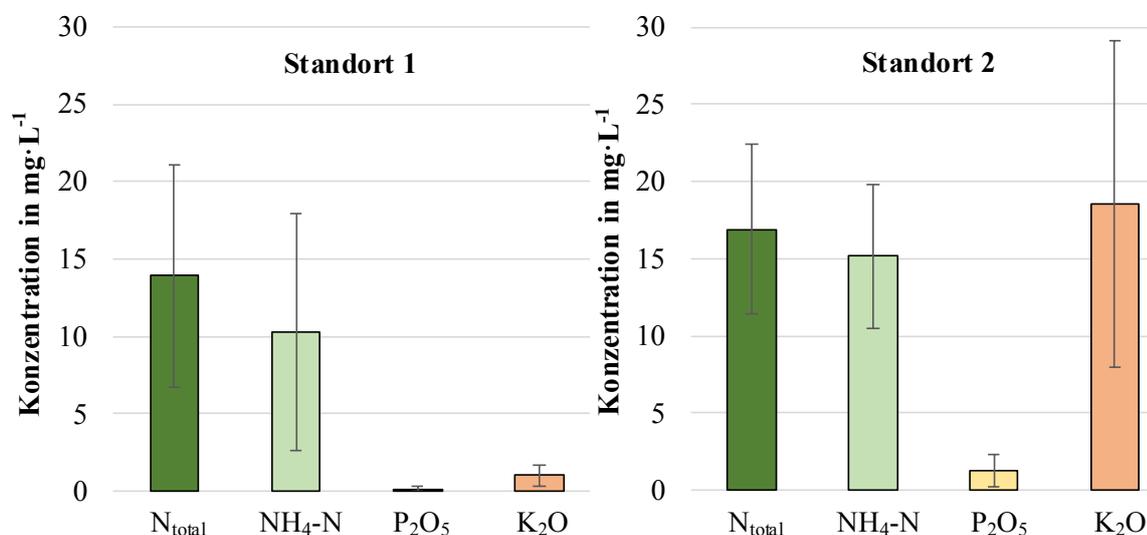


Abbildung 4-37: Nährstoffkonzentrationen im Prozesswasser ($\text{UO}_{\text{Permeat}}$)

Am Standort 2 wurde eine höhere Nährstoffkonzentration im Permeat gemessen. Im Mittel wurden $16,9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Gesamtstickstoff (90 % Ammoniumstickstoff), $1,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Phosphor und $18,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Kalium gemessen. Mit Ausnahme der Kaliumkonzentration wurden am Standort 2 zu höheren Werten verschobene Nährstoffkonzentrationen bestimmt. Die Standardabweichungen kennzeichnen die chargenbezogenen Abweichungen bei der Probenahme.

Die Trockenrückstände und Nährstoffkonzentrationen der Gärreste lagen in einem für NawaRo-Anlagen üblichen Konzentrationsbereich [15,19,20]. Durch die mehrstufige Separation wurden zwei Feststoffprodukte (SP_{fest} und DEK_{fest}), ein Flüssigdünger ($\text{UO}_{\text{Retentat}}$) und Prozesswasser ($\text{UO}_{\text{Permeat}}$) erzeugt. In Bezug auf die Trockenrückstände bei der mehrstufigen Separation zeigten sich hohe Übereinstimmungen mit Literaturangaben [19,52,53]. Die in dieser Arbeit gemessenen Nährstoffkonzentrationen der Feststoffprodukte lagen entweder im oberen Bereich oder überschritten die Konzentrationsintervalle der Literaturangaben [19,52,53]. Insbesondere der Feststoff des Dekanters lag mit sehr hohen Trockenrückständen und Konzentrationen an Gesamtstickstoff und Phosphor z. T. deutlich oberhalb der in der Literatur benannten Intervalle. Dies ist zurückzuführen auf die effektive Betriebsweise des Dekanters. In mehrwöchigen Voruntersuchungen (nicht gezeigt) wurde das Separationsverhalten des Dekanters anhand verschiedener Regelparameter optimiert:

- Flächenbelastung des Dekanters (Volumenstrom)
- Typ des Polymers und Polymerkonzentration
- Verwendung eines Verweilzeitankes zur Ausbildung stabiler Flocken
- Dekanterdrehzahl und Differenzdrehzahl.

Optimierte Trennergebnisse wurden mit einem Volumenstrom von $5 - 6 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, einem kationischen polymeren Flockungsmittel in einer Konzentration von $5 \text{ g}_{\text{Polymer}}\cdot\text{kg}_{\text{TR}}^{-1}$, einem Verweilzeitank mit $5 - 7$ Minuten Verweilzeit, maximaler Drehzahl (4510 min^{-1} , entspricht 3410 g) und Differenzdrehzahl ($11 - 12 \text{ min}^{-1}$) des Dekanters erreicht. Durch die optimierten Prozessparameter wurde der Trockenrückstand im Vergleich zu Literaturangaben z. T. um $+20 \%$ erhöht, die Konzentrationen an Gesamtstickstoff und Phosphor wurden im Vergleich zur oberen Intervallgrenze um $+11 \%$ und $+49 \%$ überschritten (Standort 2). Die theoretischen Erlöse für den Feststoffdünger des Dekanter würden auf Basis der in *Abschnitt 2.1.2* dargestellten Nährstoffpreise bei etwa $16 - 17 \text{ €}\cdot\text{t}^{-1}$ liegen (N/P/K, Stand Oktober 2017, [28]). Durch eine intensive Betrachtung der Prozessparameter des Dekanters konnte eine signifikante Optimierung für die Nährstoffseparation und den Betrieb der Ultrafiltration erreicht werden.

Das Retentat der Ultrafiltration zeigte im Vergleich zum Gärrest keine erhöhten Nährstoffkonzentrationen und wurde verworfen. Im volltechnischen Maßstab wird dieser Stoffstrom entweder als phosphorreduzierter N/K-Dünger auf Felder verbracht oder vor die Fest-/Flüssigseparation rezirkuliert. Durch die Rezirkulation werden nicht nur Nährstoffkonzentrationen der Düngeprodukte erhöht, sondern eine optimierte Entwässerung des Gärrestes erreicht (hohe Permeatausbeute).

Die Konzentration des Flüssigdüngers ($\text{UO}_{\text{Retentat}}$) lag im Erwartungsbereich verglichen mit der Studie von Velthof (2011) [30]. Im Vergleich zum Gärrest wurde die Konzentration an Ammonium um $+90$ bis $+135 \%$ und an Kalium um $+120 \%$ gesteigert. Auf Basis der gemessenen Konzentrationen wurde ein theoretischer Erlös für das Retentat der Umkehrosiose (N/K-Flüssigdünger) von ca.

11 €·t⁻¹ berechnet. Im volltechnischen Betrieb wird des Retentat der Umkehrosmose einer weiteren Konzentratstufe mit einer Ausbeute von ca. 70 % zugeführt [3]. Durch diese Konzentratstufe kann laut Hersteller eine zusätzliche Aufkonzentration der Nährstoffe um den Faktor 2 – 3 realisiert werden. Die Konzentrationen der Nährstoffe stiegen nach der Konzentratstufe auf 10,4 – 15,6 kg·t⁻¹ (Gesamtstickstoff) und 21,1 – 31,7 kg·t⁻¹ (Kalium) für die gezeigten Standorte. Der theoretische Erlös für den konzentrierten Flüssigdünger würde in diesem Fall auf etwa 22 – 33 €·t⁻¹ ansteigen. Die Konzentratstufe konnte im Rahmen dieser Versuchsreihe nicht untersucht werden. Die Permeatqualität der beiden Versuchsstandorte lag mit Ausnahme der Kaliumkonzentration (Standort 2) auf ähnlichem Niveau. Die Nährstoffkonzentrationen lagen bei allen Komponenten < 20 mg·L⁻¹. Die Permeatqualität des Standortes 1 erfüllt näherungsweise die Einleiterqualität einer kommunalen Kläranlage der Größenklasse 5 (nur Gesamtstickstoff mit 13,9 mg·L⁻¹ anstelle von 13,0 mg·L⁻¹ zu hoch). Die konzentrationsbasierten Trenneffizienzen der Nährstoffe lagen für den Standort 1 zwischen 99,40 % (Ammoniumstickstoff) und 99,99 % (Phosphor) nach der dritten Umkehrosmosestufe. Die Nährstoffkonzentrationen am Standort 2 zeigten speziell bei Kalium wesentlich erhöhte Werte und eine hohe Standardabweichung im Vergleich zum Standort 1. Durch den Betrieb im Hochsommer (z. T. 30 – 35 °C im Container) konnte die Prozesstemperatur der Umkehrosmose nicht wie am Standort 1 auf 20 – 25 °C (Winterbetrieb) gehalten werden. Bei hohen Temperaturen kam es neben einer geringeren Trennschärfe durch Ausdehnungseffekte der Membran zu einer Gleichgewichtsverschiebung des Ammoniak-Ammonium-Gleichgewichtes (vgl. *Abbildung 2-19*). Ammoniak wurde nur geringfügig von der Umkehrosmosemembran zurückgehalten. Dieser Effekt ist bekannt und wird im volltechnischen Betrieb über Kühlsysteme mit Brunnenwasser oder Kühltürmen als Wärmesenke umgangen. Die konzentrationsbasierten Trenneffizienzen der Nährstoffkomponenten lagen zwischen 99,49 % (Ammoniumstickstoff) und 99,96 % (Phosphor). In Abhängigkeit vom vorliegenden Vorfluter ist davon auszugehen, dass eine Einleitfähigkeit gewährleistet werden kann. Bei sehr hohen Anforderungen an die Permeatqualität kann ein Ionentauscher nachgeschaltet werden.

4.5.2 Massenbilanzen und Nährstoffaufteilung

Neben der oben dargestellten konzentrationsbasierten Feststoff- und Nährstoffabtrennung ist die massenbasierte Feststoff- und Nährstofffracht ein wichtiges Bewertungskriterium des Prozesses. Das Massenstromdiagramm des Standortes 1 ist in *Abbildung 4-38* und für den Standort 2 im Anhang (*Abbildung A-11*) dargestellt. Als Eingangsmassenstrom wurden die jährlichen Gärrestmengen der Anlagen verwendet. Dieser betrug am Standort 1 150 t·d⁻¹ (entspricht 55000 t·a⁻¹) und am Standort 2 90 t·d⁻¹ (entspricht 33000 t·a⁻¹). Am Standort 1 wurde bei beiden Fest-/Flüssigtrennungen ein Feststoffstrom von 16 t·d⁻¹ mit 3,0 – 3,3 t·d⁻¹ Trockenrückstand bestimmt. Vor dem Dekanter wurde eine 0,5 Gew.-% Stammlösung von polymerem Flockungsmittel mit einem Massenstrom von 7 t·d⁻¹ zur effizienten Feststoffseparation hinzugegeben. Durch den Presseseparator und den Dekanter wurden in Summe 20,0 % des Gesamtmassenstroms als Feststoffdünger abgetrennt (Standort 2 = 25,7 %). Durch die Ultrafiltration wurden alle Partikel in das Retentat (47,0 t·d⁻¹) überführt. Der Retentatstrom hatte einen Anteil von 30,0 % am Gesamtmassenstrom (Standort 2 = 22,7 %). In der dreistufigen

Umkehrosiose wurde ein Retentat der Umkehrosiose ($22,0 \text{ t}\cdot\text{d}^{-1}$) und ein Permeat ($56,0 \text{ t}\cdot\text{d}^{-1}$) erzeugt. Das Retentat der Umkehrosiose repräsentiert den Flüssigdünger des Verfahrens (Standort 1 = 15,2 %, Standort 2 = 14,1 % der Gesamtmasse). Das Permeat der Umkehrosiose wurde als Prozesswasser verworfen. Der Anteil des Prozesswassers betrug 35,8 % (Standort 1) bzw. 36,3 % (Standort 2).

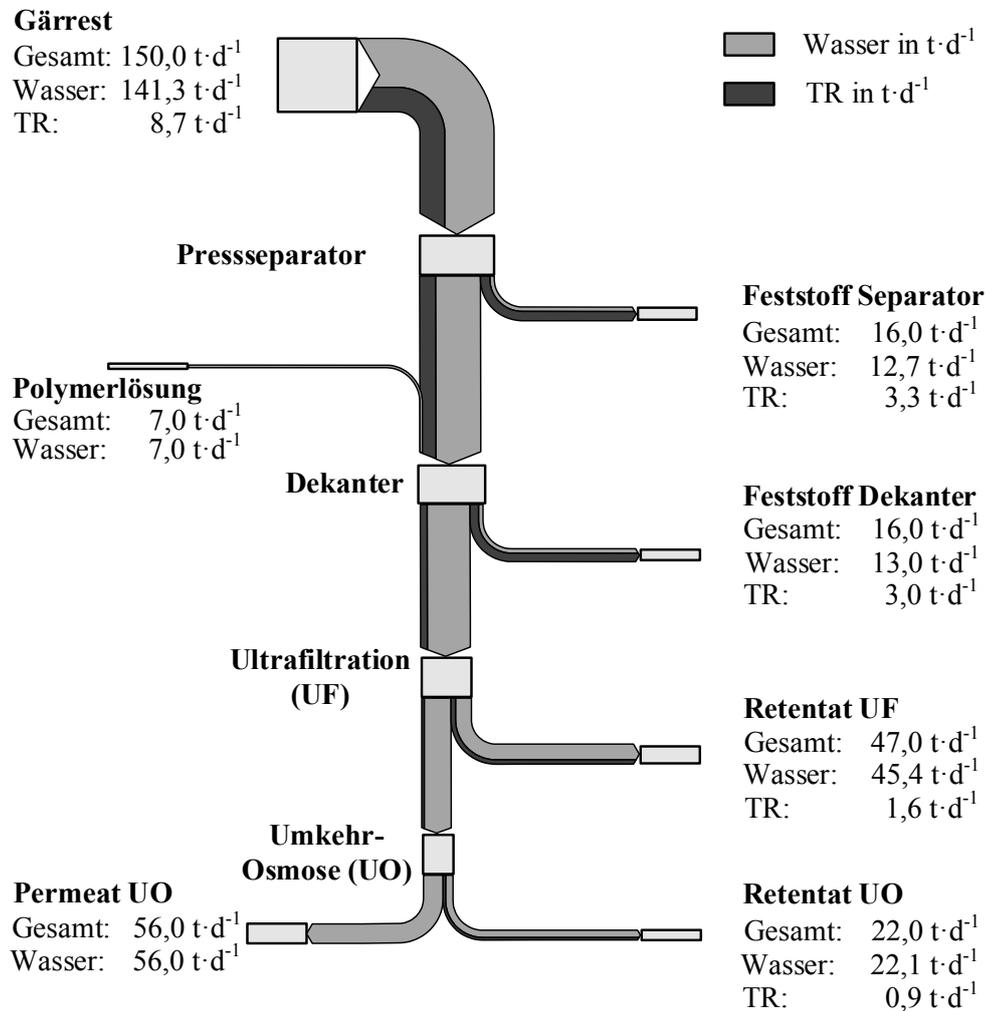


Abbildung 4-38: Sankey-Diagramm (Standort 1) für den Gesamtmassenstrom, Wassermassenstrom und TR-Massenstrom

Da im volltechnischen Betrieb das Retentat der Ultrafiltration optional vor die Fest-/Flüssigtrennung rezirkuliert werden kann, wurden über iterative Berechnungen die Massen- und Stoffbilanz neu gelöst. Hauptziele der Rezirkulation sind eine verbesserte Feststoff-/Nährstoffabtrennung und eine erhöhte Permeatausbeute des Verfahrens. Die ermittelte Permeatausbeute betrug ca. 54 % und lag somit geringfügig über den Herstellerangaben von 50 – 51 % (vgl. *Tabelle 2.6*). Der Grund für die geringfügig größere Permeatausbeute kann über die Annahme gleicher Trennfaktoren für die erneute Separation des UF-Retentates begründet werden. In eigenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die erneute Zentrifugation bei ca. 3500 g mit polymerem Flockungsmittel nur eine geringfügige Trennleistung ermöglichte.

Im Labormaßstab wurde die Ansäuerung des Retentates auf einen pH-Wert von 2,5 und erneuter Zentrifugation mit 10000 g untersucht. Es konnte in Bezug auf den partikulären Trockenrückstand ein hohe Separationsleistung festgestellt werden, die mit reduzierten Viskositäten einherging (vgl. Anhang *Abbildung A-12*). Durch die Absenkung des pH-Wertes konnte eine Agglomeration der Biopolymere analog zu den in *Abschnitt 4.4.1* dargestellten Ergebnissen der Ansäuerung von Zentraten beobachtet werden. Bei der erneuten Zentrifugation mit 10000 g wurde ca. 46 % in einen Überstand und 54 % in einen zähfließenden Feststoff überführt. Die hohe Schleuderzahl kann technisch durch Tellerzentrifugen realisiert werden, die im Gesamtprozess parallel zur Dekanterzentrifuge einen kleinen Teilstrom verarbeiten. Nach der Separation können der Überstand der Tellerzentrifuge und der Überstand des Dekanters (Zentrat) vermischt werden. Eine weitere Möglichkeit die Permeatausbeute des Gesamtverfahrens zu erhöhen, kann durch die oben beschriebene Konzentratstufe (Umkehrosiose 4) realisiert werden. Das Konzentrat der Umkehrosiose 3 wird dabei mit einer Ausbeute von 70 % aufkonzentriert, was mit einer Steigerung des Gesamtpermeates einhergeht.

Die massenbezogene Nährstoffverteilung des Gesamtverfahrens ist in *Abbildung 4-39* für die Nährstoffe Gesamtstickstoff (N_{total}), Phosphor (P_2O_5) und Kalium (K_2O) dargestellt. Die Aufteilung der Nährstoffe an beiden Standorten zeigte keine grundsätzlichen Differenzen. Nach den beiden Fest-/Flüssigtrennungen wurden 47,1 – 55,4 % des Gesamtstickstoffes und 82,2 – 87,9 % des Phosphors in die organischen N/P-Feststoffdünger überführt. Am Standort 1 lag der Anteil des Dekanters zur Phosphorseparation mit 61,4 % deutlich höher als am Standort 2 (44,5 %). Restliche Phosphorfrachten wurden nach der Ultrafiltration abgetrennt, sodass nach der Ultrafiltration nur noch geringfügige gelöste Mengen an Phosphor vorlagen (< 2,8 %).

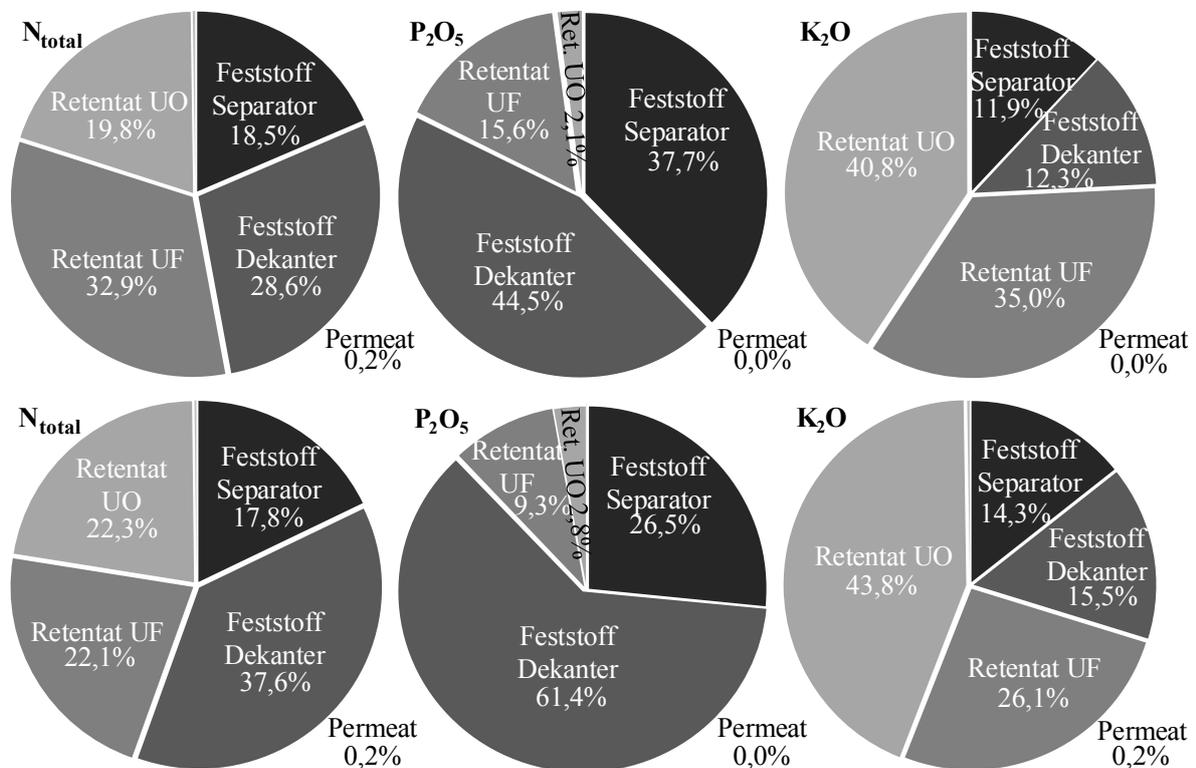


Abbildung 4-39: Aufteilung der Nährstoffe für Standort 1 (oben) und Standort 2 (unten), Gesamtstickstoff (N_{total}) Phosphor (P_2O_5) und Kalium (K_2O)

Die Kaliumfracht folgte im Wesentlichen der Massenaufteilung des Prozesses. Kalium liegt in Lösung vor (K^+), welches weder durch die Fest-/Flüssigtrennung, noch durch die Ultrafiltration separiert oder zurückgehalten werden kann. Die Membran der Umkehrosmosestufe ist für Kalium nahezu undurchlässig. Aus diesem Grund wurde ein relativer Massenanteil von 43,8 % (Standort 1) und 40,8 % (Standort 2) im Retentat der Umkehrosmose bestimmt. Im Permeat wurden geringe Massenanteile der Nährstoffe bestimmt. Bezogen auf alle dargestellten Nährstoffkomponenten und Standorte lag der Nährstoffanteil im Permeat bei $\leq 0,2$ %.

Die gezeigten Massenstromdiagramme und Nährstoffverteilungen zeigten bei beiden Standorten eine hohe Reproduzierbarkeit durch die Mehrfachbeprobung der relevanten Prozessströme. Darüber hinaus wurde das grundsätzliche Potential der Verfahrenskombination gezeigt, einen wesentlichen Anteil des Gärrestes als einleitfähiges Wasser abzutrennen und hoch konzentrierte Düngeprodukte zu erzeugen. Am Standort 1 wurde ein höherer Anteil an Gesamtstickstoff (überwiegend organischer Stickstoff) und Phosphor abgetrennt. Der Gärrest des Standortes 1 hatte weniger Fasermaterial, der Phosphor war somit an das partikuläre organische Material gebunden, welches durch den Dekanter mithilfe von Flockungsmittel abgetrennt werden konnte. Die Trenneffizienzen der Fest-/Flüssigtrennung lagen in Bezug auf den Trockenrückstand, Gesamtstickstoff und Phosphor im oberen Bereich verschiedener Literaturangaben oder darüber [50,51]. Gesamtstickstoff wurde 47,1 – 55,4 % besonders effektiv abtrennt, ebenso der Trockenrückstand mit 72,5 – 78,2 %. Diese Trennergebnisse sind auf den optimierten Betrieb des Dekanters zurückzuführen, der aus einer angepassten Differenzdrehzahl, einem Verweilzeitank zur optimalen Flockenbildung und dem passenden Flockungsmittel in der richtigen Konzentration bestand.

4.5.3 Ultrafiltrationsflüsse im Pilotmaßstab

Das Ziel dieser Versuchsreihen war die Untersuchung der Übertragbarkeit der Ergebnisse aus dem Labor-/Technikumsmaßstab auf den Pilotmaßstab. Insbesondere das Optimierungspotential der verschiedenen Prozessbedingungen stand bei der Überführung auf die kontinuierliche Querstromfiltration im Vordergrund. Die getesteten Prozessbedingungen sind in *Tabelle 4.18* zusammengefasst. Alle Versuche wurden mit einer Ausbeute von 70 % gefahren. Die Betriebszeit der Tests betrug 30 – 50 h, wobei diese Betriebszeit in 3 – 6 Arbeitstage mit 8 – 10 Betriebsstunden aufgeteilt wurde. In grau hinterlegt sind Kurzzeittests dargestellt, bei denen einzelne Messpunkte für 1 – 5 Minuten untersucht wurden. Die Reproduzierbarkeit dieser Kurzzeittests wurde mehrfach bestätigt. Die Versuchsreihe *Säuretest heiß* wurde nur an einem Standort getestet, da sich im Laufe der Messungen negative Rückkopplungen für den Betrieb der darauffolgenden Umkehrosmosestufe gezeigt haben.

Tabelle 4.18: Übersicht der getesteten Versuchsreihen zur Optimierung der Ultrafiltration, ϑ = Temperatur, \bar{w} = Überströmungsgeschwindigkeit, Δp = transmembrane Druckdifferenz, t = effektive Betriebszeit, grau = Kurzzeittest

Versuchsreihe	Standort 1		Standort 2	
Referenz kalt $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\vartheta = 41,5 \text{ }^\circ\text{C}$ $\bar{w} = 4,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta p = 4,0 \text{ bar}$	$\vartheta = 44,4 \text{ }^\circ\text{C}$ $\bar{w} = 4,7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta p = 3,6 \text{ bar}$ $t = 30,2 \text{ h}$
Referenz heiß I $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$T = 65,5 \text{ }^\circ\text{C}$ $\bar{w} = 4,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta p = 3,6 \text{ bar}$ $t = 47,0 \text{ h}$	$\vartheta = 74,4 \text{ }^\circ\text{C}$ $\bar{w} = 4,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta p = 3,9 \text{ bar}$ $t = 32,3 \text{ h}$
Referenz heiß II $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\vartheta = 62,9 \text{ }^\circ\text{C}$ $\bar{w} = 3,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta p = 3,9 \text{ bar}$	$\vartheta = 72,6 \text{ }^\circ\text{C}$ $\bar{w} = 3,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta p = 3,8 \text{ bar}$ $t = 29,6 \text{ h}$
Ozontest heiß I $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ $20 \text{ mg}_{\text{O}_3}\cdot\text{g}_{\text{O}_{\text{TR}}}^{-1}$	$\vartheta = 67,4 \text{ }^\circ\text{C}$ $\bar{w} = 4,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta p = 4,1 \text{ bar}$ $20,4 \text{ mg}_{\text{O}_3}\cdot\text{g}_{\text{O}_{\text{TR}}}^{-1}$ $t = 19,3 \text{ h}$	$\vartheta = 69,4 \text{ }^\circ\text{C}$ $\bar{w} = 4,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta p = 3,3 \text{ bar}$ $20,9 \text{ mg}_{\text{O}_3}\cdot\text{g}_{\text{O}_{\text{TR}}}^{-1}$ $t = 32,2 \text{ h}$
Ozontest heiß II $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ $30 \text{ mg}_{\text{O}_3}\cdot\text{g}_{\text{O}_{\text{TR}}}^{-1}$	$\vartheta = 67,4 \text{ }^\circ\text{C}$ $\bar{w} = 4,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta p = 3,9 \text{ bar}$ $29,5 \text{ mg}_{\text{O}_3}\cdot\text{g}_{\text{O}_{\text{TR}}}^{-1}$ $t = 28,0 \text{ h}$	$\vartheta = 73,2 \text{ }^\circ\text{C}$ $\bar{w} = 4,6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta p = 3,7 \text{ bar}$ $29,7 \text{ mg}_{\text{O}_3}\cdot\text{g}_{\text{O}_{\text{TR}}}^{-1}$ $t = 29,7 \text{ h}$
Ozontest heiß III $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ $30 \text{ mg}_{\text{O}_3}\cdot\text{g}_{\text{O}_{\text{TR}}}^{-1}$	$\vartheta = 65,0 \text{ }^\circ\text{C}$ $\bar{w} = 2,9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta p = 3,9 \text{ bar}$ $29,5 \text{ mg}_{\text{O}_3}\cdot\text{g}_{\text{O}_{\text{TR}}}^{-1}$	$\vartheta = 75,3 \text{ }^\circ\text{C}$ $\bar{w} = 3,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta p = 3,9 \text{ bar}$ $29,7 \text{ mg}_{\text{O}_3}\cdot\text{g}_{\text{O}_{\text{TR}}}^{-1}$
Säuretest heiß $\text{pH} = 3$	$\vartheta = 67,2 \text{ }^\circ\text{C}$ $\bar{w} = 3,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta p = 4,0 \text{ bar}$ $\text{pH} = 2,9, t = 29,5 \text{ h}$	---	---

Die Vorgehensweise zur Bestimmung des mittleren Membranflusses ist beispielhaft in *Abbildung 4-40* für die Versuchsreihe *Referenz heiß I* des Standortes 2 gekennzeichnet. In einem Versuchszeitraum von vier Versuchstagen wurden 32,3 h zur Bestimmung der Flussleistung bilanziert. Zu Beginn war die Anlage mit Zentrat (0 % Ausbeute) befüllt. Durch die Aufkonzentration auf eine Ausbeute von 70 % fiel die Flussleistung von 60 auf $25 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.

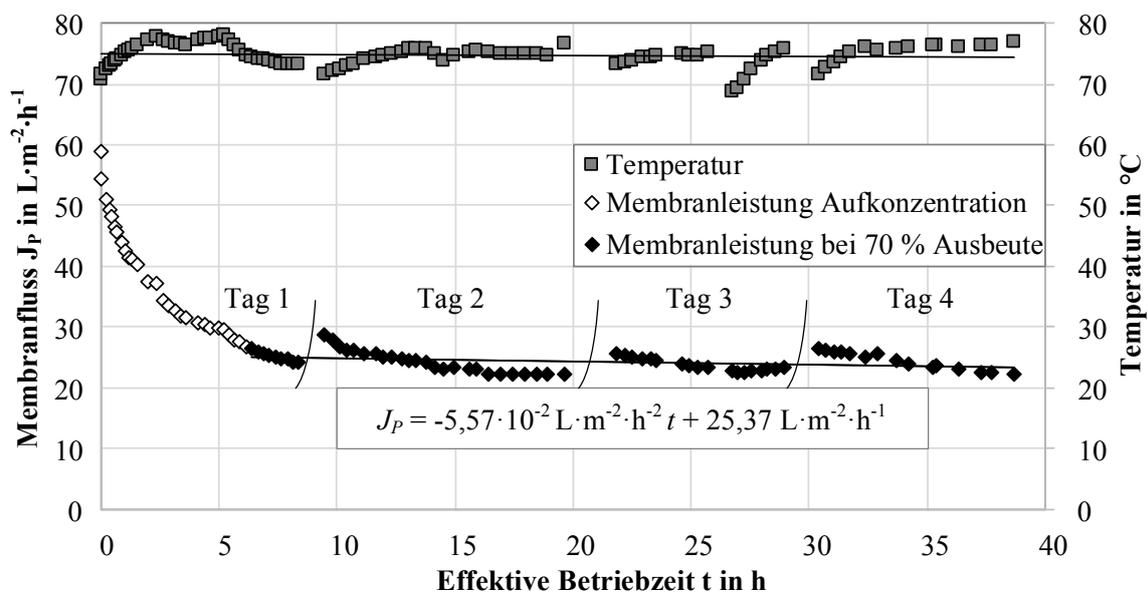


Abbildung 4-40: Beispielhafte Darstellung des Membranflusses und Temperatur über der effektiven Betriebszeit, Standort 2, Referenz, 70 % Ausbeute, $\vartheta = 74,4 \pm 1,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $\bar{w} = 4,82 \pm 0,09 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta p = 3,88 \pm 0,09 \text{ bar}$, lineare Regression (Linie)

Für die darauffolgenden drei Versuchstage wurde eine geringe Abnahme der Flussleistung beobachtet. Über Nacht wurde das Retentat im Kreis zirkuliert, damit eine Prozesstemperatur von $74,4 \pm 1,6$ °C konstant gehalten werden konnte. Durch das Überströmen der Membran über Nacht wurde eine geringfügige Verbesserung der Membranleistung festgestellt. Nach einer Betriebszeit von 2 – 3 h wurde das Niveau des Vortages erreicht. Da dieser Effekt bei allen Versuchsreihen in gleicher Form aufgetreten ist, ist der Fehler als gering einzustufen. In der Versuchsreihe *Referenz heiß I* des Standortes 2 wurde ein mittlerer Membranfluss von $24,2 \pm 1,5$ L·m⁻²·h⁻¹ bestimmt.

Eine systematische Auswertung der gemessenen Flussleistungen der Ultrafiltration ist in *Abbildung 4-41* dargestellt. Im Allgemeinen wurden am Standort 1 höhere Flussleistungen gemessen als am Standort 2. Die Flussleistung der *Referenz kalt* am Standort 1 war 16,5 % höher als am Standort 1. Die Versuchsreihe *Referenz heiß I* zeigte eine um den Faktor 1,43 (Standort 1) und Faktor 1,38 (Standort 2) höhere Flussleistung im Vergleich zur *Referenz kalt*. Bei einer hohen Prozesstemperatur und einer reduzierten Überströmungsgeschwindigkeit (5 auf 3 m·s⁻¹) wurde ein mit der *Referenz kalt* vergleichbarer Membranfluss gemessen (Faktor 1,05 und 1,14). Durch die Ozonierung mit 20 bzw. 30 mg_{O₃}·g_{oTR}⁻¹ wurde der Membranfluss am Standort 1 um die Faktoren 1,87 (*Ozontest heiß I*) bzw. 2,41 (*Ozontest heiß II*) gesteigert. Beim Standort 2 betrug die Faktoren durch die Ozonung 1,68 (*Ozontest heiß I*) bzw. 1,94 (*Ozontest heiß II*). Im *Ozontest heiß III* wurde bei einer Ozondosis von 30 mg_{O₃}·g_{oTR}⁻¹ die Überströmungsgeschwindigkeit von 5 auf 3 m·s⁻¹ reduziert. Daraus resultierten am Standort 1 um den Faktor 1,33 höhere Membranflüsse im Vergleich *Referenz kalt* (Standort 2 Faktor 1,66). Der *Säuretest heiß* wurde nur am Standort 1 durchgeführt. Der Membranfluss wurde um den Faktor 1,90 erhöht (vergleichbar mit *Ozontest heiß I*).

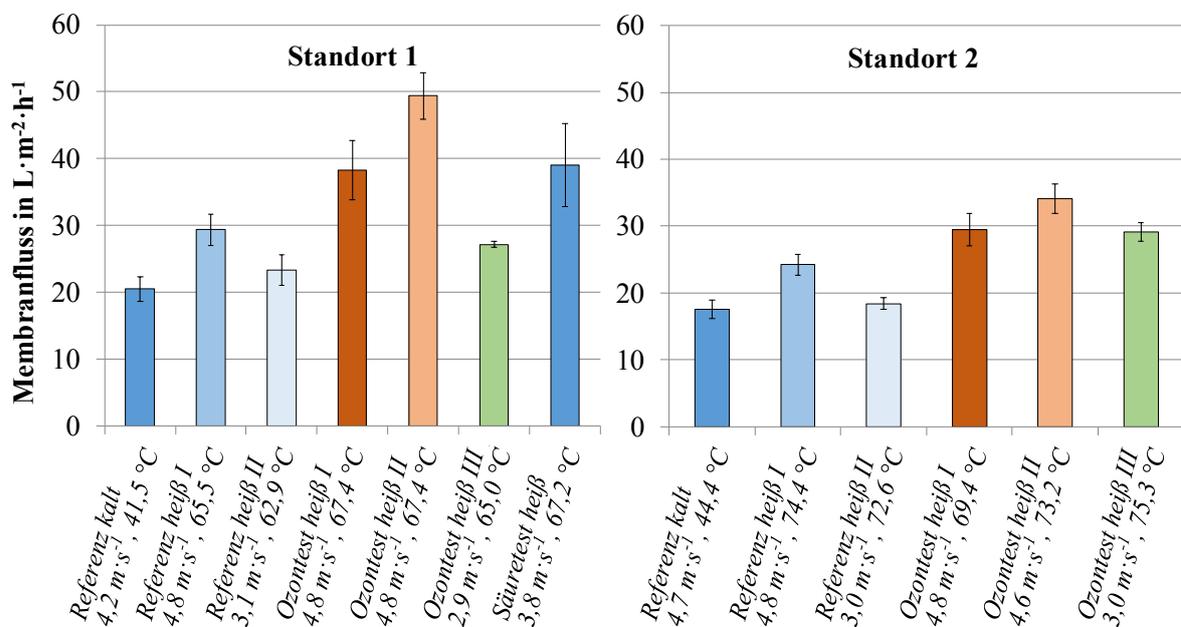


Abbildung 4-41: Zusammenfassung der Flussleistung für alle Optimierungsmethoden am Standort 1 (links) und Standort 2 (rechts)

Die Membranflüsse des Standortes 2 waren zu geringeren Werten verschoben, die Verbesserungsfaktoren des Membranflusses lagen in vielen Fällen auf einem vergleichbaren Niveau. Der höhere Membranfluss basierte auf einem niedrigeren partikulären Trockenrückstand im Zulauf der Ultrafiltration. Am Standort 1 betrug der partikuläre Trockenrückstand im Mittel $TR_{\text{part}} = 0,91 \%$, am Standort 2 war dieser um $+11,4 \%$ höher ($TR_{\text{part}} = 1,01 \%$). Durch die Aufkonzentration mit einer Ausbeute von 70% stieg der partikuläre Trockenrückstand im Retentat der Ultrafiltration auf $2,73 \%$ (Standort 1) und $3,05 \%$ (Standort 2) an. Wie bereits oben dargestellt, führten hohe partikuläre und organische Trockenrückstände zu erhöhten Viskositäten und geringeren Flussleistungen der Ultrafiltration. Dieser Unterschied wurde auch im Pilotmaßstab festgestellt.

Der positive Einfluss der hohen Prozesstemperatur auf den Membranfluss wurde, wie auch im Technikumsmaßstab in *Abschnitt 4.3* dargestellt, für den Pilotmaßstab bestätigt. Die Kombination aus hoher Prozesstemperatur und einer Ozonierung mit $30 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{oTR}}^{-1}$ führte zu den höchsten Membranflüssen und den höchsten Verbesserungsfaktoren von $1,94 - 2,41$.

4.5.4 Energetische Betrachtung der Ultrafiltrationsstufe

Die energetische Bilanzierung der Ultrafiltrationsanlage erfolgte für die in *Kapitel 4.5.3* beschriebenen Optimierungsmethoden, die in diesem Abschnitt genauer dargestellt werden. Um den Haupteinfluss der elektrischen Verbraucher benennen zu können, wurden alle elektrischen Verbraucher quantifiziert. Für die energetische Bilanzierung der Ultrafiltration wurden folgende Verbraucher betrachtet.

- | | | |
|---|---|---|
| 1. Zuführpumpe UF | } | Leistung weitgehend unabhängig von den Prozessbedingungen der UF ($\Sigma = 2,45 \text{ kW}$) |
| 2. Vordruckpumpe UF (P-01 in <i>Abbildung 3-4</i>) | | |
| 3. SPS und geregelte Ventile | } | Leistung von Temperatur und Überströmungsgeschwindigkeit abhängig |
| 4. Zirkulationspumpe UF (P-02 in <i>Abbildung 3-4</i>) | | |

Bei den Verbrauchern 1. – 3. (Peripherie) wurden bei verschiedenen Prozessparametern Referenzmessungen durchgeführt. Im betrachteten Parameterintervall wurde eine konstante Leistung von $2,45 \pm 0,12 \text{ kW}$ gemessen. Die Pumpenperipherie und Regeltechnik zeigte aufgrund der gleichbleibenden Prozessbedingungen (z. B. konstante Drehzahl) keine signifikante Beeinflussung durch die Prozessbedingungen der Ultrafiltration. Die Leistungsaufnahme der Zirkulationspumpe hingegen wurde von der Strömungsgeschwindigkeit, der Temperatur und von der Ozonierung beeinflusst (*Abbildung 4-42, oben*). Im Referenzzustand wird die Ultrafiltrationsanlage derzeit bei einer Temperatur von $35 - 45 \text{ °C}$ und einer Überströmungsgeschwindigkeit von $5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ betrieben (Fa. A3 Water Solutions). Bei diesen Prozessbedingungen betrug die Leistungsaufnahme der Zirkulationspumpe etwa $9,5 \text{ kW}$. Im Vergleich zur Gesamtenergie des Verfahrens betrug der relative Energieanteil der Zirkulationspumpe etwa 80% . Durch eine hohe Prozesstemperatur und die Ozonierung mit $30 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{oTR}}^{-1}$ wurde der elektrische Leistungsbedarf der Zirkulationspumpe reduziert. Bei einer Prozesstemperatur von 63 °C und einer Überströmungsgeschwindigkeit von $5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ wurde die elektrische Antriebsleistung um etwa 16% reduziert. In *Abbildung 4-42 (oben)* wird am Kurvenverlauf der ozonierten Probe deutlich ersichtlich, dass sich ab einer Überströmungsgeschwindigkeit von

$> 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ die Kurvensteigung deutlich ändert. Dieser Effekt ist ebenfalls bei der Kurve für eine Temperatur von $63 \text{ }^\circ\text{C}$ festgestellt worden. Bei dieser Kurve wurde der Übergang zu einer höheren Kurvensteigung für Überströmungsgeschwindigkeit $> 4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ beobachtet. Dieser Effekt ist bei einer Prozesstemperatur von $43 \text{ }^\circ\text{C}$ nur für den letzten Messpunkt bei $> 5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ aufgetreten.

Um die dargestellten Effekte erklären zu können, wurde die temperaturabhängige Rheologie der Proben untersucht (Abbildung 4-42, unten). Sowohl durch die hohe Prozesstemperatur, als auch durch die Kombination aus hoher Prozesstemperatur und Ozonierung wurde die Viskosität der Proben reduziert. Die Folge der reduzierten Viskosität war eine höhere Reynoldszahl bei sonst konstanten Prozessbedingungen. Bei der ozonierten Probe wurde die kritische Reynoldszahl von etwa 2300 bei einer Überströmungsgeschwindigkeit von $> 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ überschritten. Bei $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ stieg die Reynoldszahl der ozonierten Probe auf knapp 4500 an. Die kritische Reynoldszahl wurde ohne Ozon bei einer Prozesstemperatur von $63 \text{ }^\circ\text{C}$ für $> 4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ überschritten und bei einer Prozesstemperatur von $43 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zu einer Überströmungsgeschwindigkeit von $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ nicht überschritten.

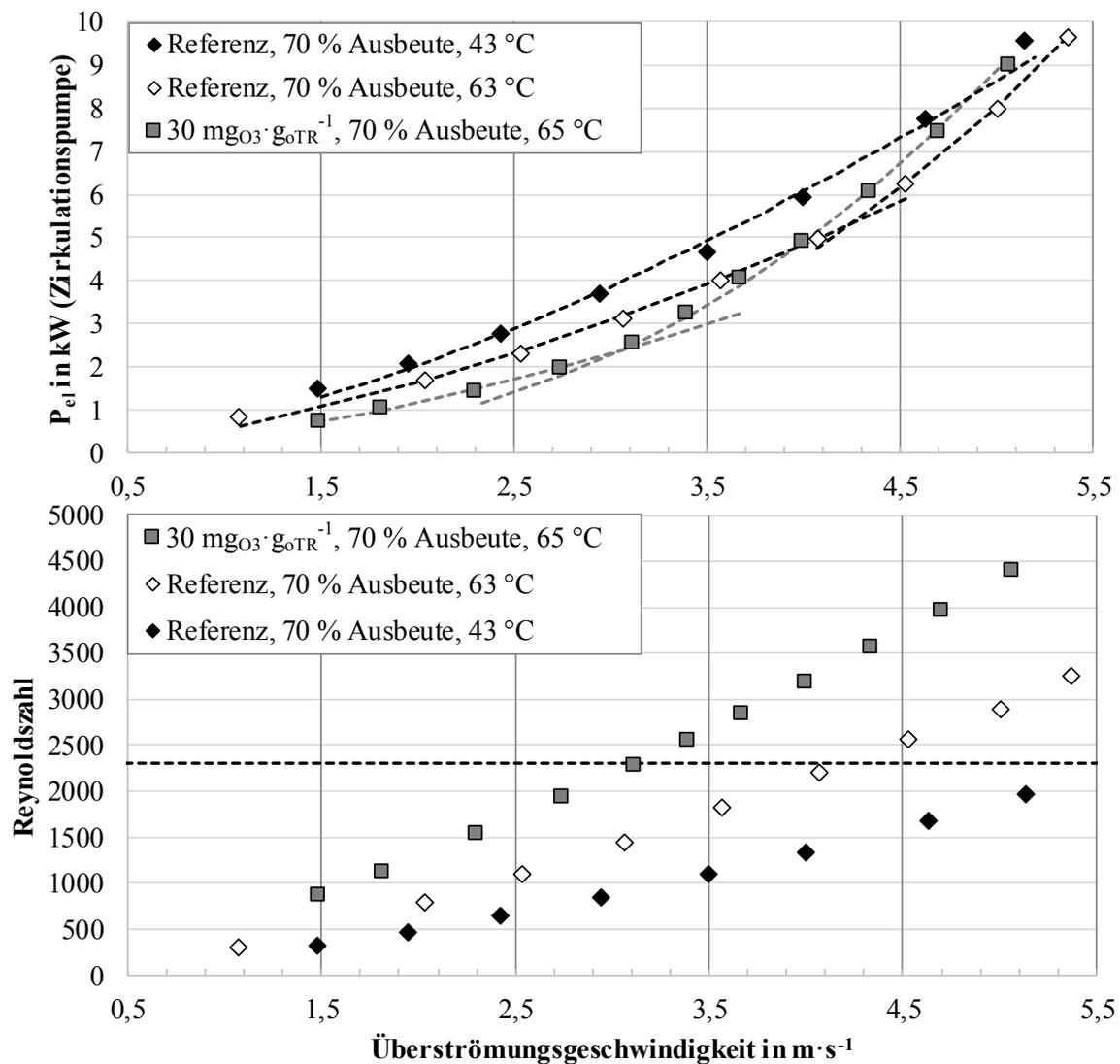


Abbildung 4-42: Elektrische Leistung der Zirkulationspumpe (oben) und Reynoldszahl im Membrankanal (unten), Standort 1, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (50 nm), Ausbeute 70 %, $d = 3,3 \text{ mm}$, $\rho = 1010 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, Regression nach Gl. 4.49 und Gl. 4.50 (gestrichelte Linien)

Wie oben dargestellt wurde beim Übergang zwischen laminarer und turbulenter Strömung eine Steigungsänderung der elektrischen Antriebsleistung über der Strömungsgeschwindigkeit festgestellt. Für die Zwangskonvektion mit einer Kreiselpumpe von nicht-Newton'schen Fluiden wurde für den laminaren Fall (analytische Lösung) und für den turbulenten Fall (iterative Lösung) Abhängigkeiten von der Strömungsgeschwindigkeit gezeigt (vgl. *Abschnitt 2.3.2*). Im laminaren Fall wurde eine Abhängigkeit der elektrischen Antriebsleistung von der Strömungsgeschwindigkeit und dem Fließindex mit n der Potenz $1+n$ und für den turbulenten Fall mit der Potenz $2+n$ berechnet (*Gleichung 4.49* und *4.50*).

$$P_{el, \text{laminar}, n-N} = c \cdot \bar{w}^{1+n} = c \cdot \bar{w}^P \quad (\text{analytische Lösung}) \quad (\text{Gl. 4.49})$$

$$P_{el, \text{turbulent}, n-N} = c \cdot \bar{w}^{2+n} = c \cdot \bar{w}^P \quad (\text{iterative Lösung}) \quad (\text{Gl. 4.50})$$

Die hergeleiteten Potenzfunktionen wurden auf die in *Abbildung 4-42 (oben)* dargestellten elektrischen Leistungsaufnahmen durch die Minimierung der Fehlerquadrate angepasst. Die zugehörigen Parameter und Gültigkeitsbereiche sind in *Tabelle 4.19* zusammengefasst. Die Unterscheidung zwischen laminarer und turbulenter Strömung wurde anhand der kritischen Reynoldszahl getroffen. Sowohl für die laminare Strömung (Potenz $1+n$), als auch für die turbulente Strömung (Potenz $2+n$) wurden hohe Regressionsgenauigkeiten gefunden. Der Kurvenverlauf in *Abbildung 4-42 (oben)* wurde durch die berechneten Regressionen (gestrichelte Kurven) präzise abgebildet. Das Korrelationsmaß lag zwischen $0,9946 - 0,9997$.

Tabelle 4.19: Energiekorrelation der Zirkulationspumpe, laminare und turbulente Strömung

Standort 1	Fließindex	c	P	\bar{w}	R^2
	n				
	---	kW·(m/s) ⁻⁽¹⁺ⁿ⁾ (lam.) kW·(m/s) ⁻⁽²⁺ⁿ⁾ (turb.)	---	m·s ⁻¹	---
Referenz 43 °C, laminar	0,580	0,679	1,580	1,48 – 4,63	0,9948
Referenz 43 °C, turbulent	---	---	---	---	---
Referenz 63 °C, laminar	0,580	0,541	1,580	1,07 – 4,07	0,9946
Referenz 63 °C, turbulent	0,580	0,126	2,580	4,53 – 5,37	0,9994
30 mg _{O₃} ·g _{O_{TR}} ⁻¹ , 65 °C, laminar	0,672	0,366	1,672	1,49 – 2,74	0,9994
30 mg _{O₃} ·g _{O_{TR}} ⁻¹ , 65 °C, turbulent	0,672	0,120	2,672	3,12 – 5,06	0,9997

Die Zirkulationspumpe (P-02) wurde für den Betrieb der Ultrafiltrationsstufe als einflussreichster elektrischer Verbraucher identifiziert. Im Referenzzustand (43 °C, 5 m·s⁻¹) betrug der relative Energieanteil der Zirkulationspumpe ca. 80 %. Die Zirkulationspumpe zeigte große Abhängigkeiten von der Strömungsgeschwindigkeit im Membranmodul und wurde durch die Prozesstemperatur beeinflusst. In Bezug auf die Strömungsgeschwindigkeit wurde ein stärkerer Anstieg der elektrischen Antriebsleistung zwischen 3 und 4 m·s⁻¹ bei der ozonierten Probe und einer Prozesstemperatur von 63 – 65 °C festgestellt. Durch die Untersuchung der temperaturabhängigen rheologischen Parameter konnte der merkliche Anstieg durch den Wechsel der Strömungsformen (laminar auf turbulent) er-

klärt werden. Bei einer Prozesstemperatur von 43 °C wurde eine geringfügige Unstimmigkeit in Bezug auf die kritische Reynoldszahl festgestellt (letzter Messpunkt). Alle anderen Messpunkte sind hinreichend genau mit dem Modell abbildbar.

Die gezeigten Ergebnisse sind für diese Arbeit in zweifacher Weise von zentraler Bedeutung. Zum einen wurde validiert, dass die temperaturabhängigen rheologischen Parameter in einem weiten Temperaturbereich für hochkonzentrierte Retentate eine Vorhersage des Strömungszustandes innerhalb der keramischen Membran ermöglichen. Zum anderen wurde mit den rheologischen Parametern (im Besonderen dem Fließindex), die Gültigkeit der Potenzgesetze (*Gleichung 4.49 und 4.50*) für die laminare und turbulente Strömung in einer technischen Querstromfiltration bestätigt. Für die energetische Optimierung müssen verschiedene Effekte verglichen werden. Mit steigender Überströmungsgeschwindigkeit wurde eine steigende Flussleistung der UF, eine steigende elektrische Antriebsleistung der Zirkulationspumpe und eine konstante Leistungsaufnahme der Peripherie der UF festgestellt. Die Optimierung der Betriebszustände erfolgte über die Berechnung des spezifischen Energiebedarfes $E_{spez.}$ der Ultrafiltration in der Einheit $\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ nach *Gleichung 4.51*. In dieser Gleichung ist $P_{el,ges}$ der gesamte Leistungsbedarf der Ultrafiltration, \dot{V}_P der Permeatvolumenstrom und Y_i die berechneten Ausbeuten der Trennapparate. An den Standorten 1 und 2 lagen die Ausbeuten bei $Y_{UF} = 0,63 - 0,70$, $Y_{Dekanter} = 0,85 - 0,90$, $Y_{Separator} = 0,86 - 0,92$.

$$E_{spez.} = \frac{P_{el,ges}}{\dot{V}_P} \cdot Y_{UF} \cdot Y_{Dekanter} \cdot Y_{Separator} \quad (\text{Gl. 4.51})$$

Der spezifische Energiebedarf der Ultrafiltration ist beispielhaft für die Referenzen bei 43 °C und 63 °C in *Abbildung 4-43* dargestellt. Mit steigender Überströmungsgeschwindigkeit wurde für die Zirkulationspumpe eine Zunahme der spezifischen Energie festgestellt. Wie bereits in *Abbildung 4-16* gezeigt, wurde der Membranfluss durch steigende Überströmungsgeschwindigkeit näherungsweise linear (Potenz = 1) gesteigert. Der elektrische Leistungsbedarf der Zirkulationspumpe korrelierte mit steigender Überströmungsgeschwindigkeiten mit höheren Potenzen ($\approx 1,58$ (laminar) und $\approx 2,58$ (turbulent)). Aus der Definition aus *Gleichung 4.51* geht folglich hervor, dass aus steigenden Überströmungsgeschwindigkeiten eine Nettozunahme der spezifischen Energie folgt (laminar: $E_{spez.} \sim \bar{w}^{0,58}$, turbulent: $E_{spez.} \sim \bar{w}^{1,58}$). Für den Betrieb der Ultrafiltration hat im Bereich niedriger Überströmungsgeschwindigkeiten der konstante Energiebedarf der Peripherie einen hohen Einfluss auf die spezifische Energie. Bei der Betrachtung der Gesamtenergie wurde ein energetisches Optimum bei Überströmungsgeschwindigkeiten zwischen $1,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \leq \bar{w} \leq 2,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (43 °C) und zwischen $2,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \leq \bar{w} \leq 3,0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (63 °C) festgestellt. Der Minimalwert bei einer Prozesstemperatur von 43 °C ist zu niedrigeren Überströmungsgeschwindigkeiten verschoben, da der Einfluss der Zirkulationspumpe aufgrund des höheren Energiebedarfes größer war. Bei einem Vergleich des bisherigen technischen Betriebszustandes (35 – 45 °C, $5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) mit dem optimierten Betriebszustand (60 – 65 °C, $3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), wurde die spezifische Energie um mind. 50 % von ca. 40 auf unter $20 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ reduziert. Eine Reduktion dieser Größenordnung entspricht dem gestellten Projektziel. Die thermische Energie für die optimierten Betriebszustände kann über das BHKW der Biogasanlage oder durch ein rekuperatives Wärmesystem zugeführt werden. Dies wird genauer im Verlauf dieses Kapitels dargestellt.

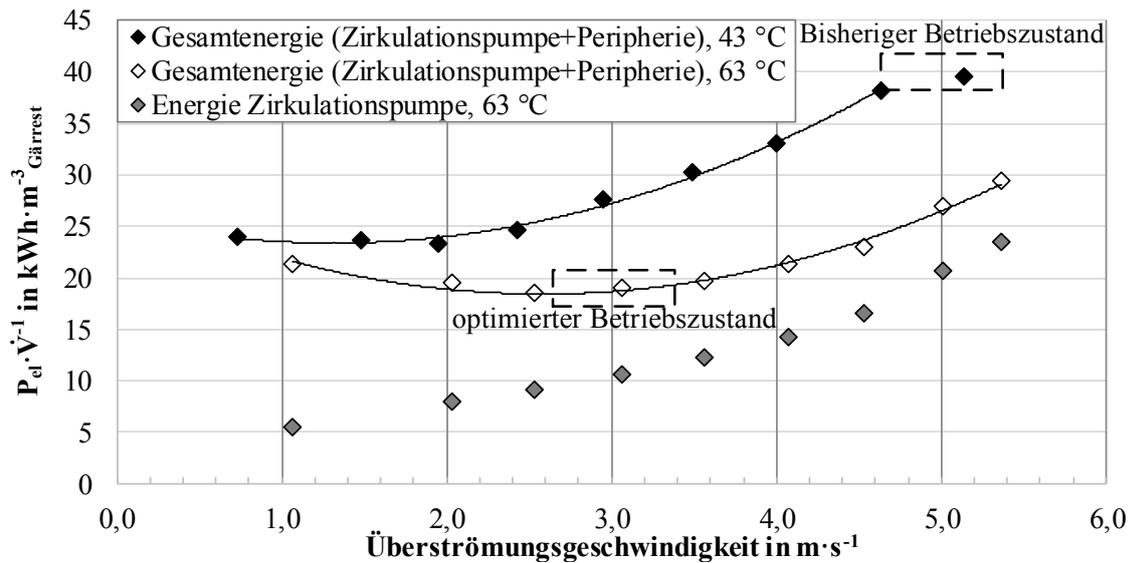


Abbildung 4-43: Spezifischer Energiebedarf der Ultrafiltrationsstufe über der Überströmungsgeschwindigkeit, Standort 1, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (50 nm), $\vartheta = 62,6 \pm 1,0$ °C, $\Delta p = 3,98 \pm 0,13$ bar, Ausbeute 70 %, $d = 3,3$ mm, quadratische Regression (Linie)

An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass die absoluten Werte der Ultrafiltration von $20 - 40 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ im Vergleich zur volltechnischen Anwendung um den Faktor 2 zu hoch sind. Die Pilotanlage ist in Bezug auf die UF nicht volltechnisch ausgelegt – im Ultrafiltrationskreislauf ist anstelle von 2 – 3 Modulen à $7,33 \text{ m}^2$ nur ein Modul verbaut. Die verbaute Pumpentechnik ist demnach stark überdimensioniert. Durch ein zusätzliches Modul würde der Druckverlust verdoppelt werden. Die transmembrane Druckdifferenz würde in diesem Fall von ca. $\Delta p = 4$ bar auf $\Delta p = 3,3 - 3,4$ bar reduziert werden. Diese hätte für den Membranfluss beider Module keine Auswirkungen, da bei transmembranen Druckdifferenzen in dieser Größenordnung ein Plateaubereich vorliegt (vgl. *Abbildung 4-18*). Alle gefundenen Korrelationen hängen in erster Linie von der Überströmungsgeschwindigkeit und der Temperatur ab. Diese Effekte sind unabhängig von der Anzahl der Membranmodule. Die gefundenen Energiereduktionen sind somit relativ betrachtet auf den volltechnischen Betrieb übertragbar und nur zu geringeren absoluten Werten verschoben.

Bei den oben dargestellten energetischen Optima bei Prozesstemperaturen von 43 °C und 63 °C muss zusätzlich die Langzeitstabilität und Deckschichtkontrolle berücksichtigt werden. Für den bisherigen technischen Betriebszustand ($35 - 45$ °C, $5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) liegen Erfahrungswerte für das Betriebsverhalten vor. Eine chemische Reinigung der Module erfolgt in einem Zeitintervall von 1 – 2 Wochen für ca. 2 – 4 h. Die Reynoldszahl für diesen Betriebszustand, die als Maß für die Deckschichtkontrolle betrachtet werden kann, liegt für $35 - 45$ °C und $5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ bei $1500 \leq \text{Re} \leq 1900$. Bei einer Absenkung der Überströmungsgeschwindigkeit auf das energetische Optimum mit $1,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \leq \bar{w} \leq 2,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (43 °C) würde die Reynoldszahl auf $340 \leq \text{Re} \leq 710$ reduziert werden. Bei Reynoldszahlen dieser Größenordnung ist von einer stark reduzierten Deckschichtkontrolle und hochfrequenten Reinigungsintervallen auszugehen. Die Ergebnisse des oben dargestellten Kurzzeittests stellen folglich keinen dauerstabilen Betriebspunkt dar. Für das energetische Optimum bei einer Prozesstemperatur von $60 - 65$ °C und $3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ wurden höhere Reynoldszahlen berechnet ($1320 \leq \text{Re} \leq 1480$). Bei einer

weiteren Steigerung der Prozesstemperatur auf 70 – 80 °C wären die Reynoldszahlen zwischen dem bisherigen technischen Betriebszustand und den optimierten Prozessparametern auf gleichem bzw. leicht höherem Niveau ($1650 \leq Re \leq 2040$). Die Ultrafiltrationsstufe wurde bei Betriebstemperaturen von 70 – 80 °C kavitationsfrei betrieben. Eine zielgerichtete Optimierung der Ultrafiltration kann folglich über die Kombination aus hoher Temperatur (hohe Membranflüsse, niedrige Viskosität → hohe Reynoldszahl) und reduzierter Überströmungsgeschwindigkeit (5 auf $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) erfolgen. Zusätzlich wurde der Einfluss von Ozon und niedrigen pH-Werten untersucht.

Der spezifische Energiebedarf aller UF-Versuchsreihen ist in *Tabelle 4.20* zusammengefasst. In der Versuchsreihe *Referenz kalt* wurden spezifische Energien von $39,3 \pm 0,48 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ (Standort 1) und $46,0 \pm 3,3 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ (Standort 2) gemessen. Dieser Energieverbrauch wurde für die folgende Bewertung der Optimierung als Referenzzustand mit 100 % relativer Energie definiert.

Der Anteil der relativen Energie für die Ozonierung lag am Standort 1 deutlich niedriger als am Standort 2. Die spezifische Ozonmenge ist von dem Produkt aus Trockenrückstand und organischem Trockenrückstand der Proben abhängig. Sowohl der TR als auch der oTR waren am Standort 2 höher. Zusätzlich war der Kühlbedarf für den Betrieb der Ozonanlage im Sommerbetrieb (Standort 2) deutlich höher als im Winterbetrieb (Standort 1). Aufgrund der höheren organischen Fracht am Standort 2 stieg die Viskosität und damit die Leistungsaufnahme der Kreiselpumpe der Ozonanlage an (P-02 in *Abbildung 3-7*).

Tabelle 4.20: Zusammenfassung der spezifischen Energie der Ultrafiltration für alle getesteten Versuchsreihen

Versuchsreihe	Spezifische Energie UF Standort 1 in $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ (inkl. Ozonierung)	Spezifische Energie UF Standort 2 in $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ (inkl. Ozonierung)
<i>Referenz kalt</i> , $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$39,3 \pm 0,48$	$46,0 \pm 3,3$
<i>Referenz heiß I</i> , $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$28,1 \pm 2,49$	$27,9 \pm 1,5$
<i>Referenz heiß II</i> , $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$19,0 \pm 0,26$	$21,8 \pm 0,9$
<i>Ozontest heiß I</i> , $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $20 \text{ mg}_{\text{O}_3}\cdot\text{g}_{\text{oTR}}^{-1}$	$23,4 \pm 1,65$ (davon 2,53 für O_3)	$28,8 \pm 1,5$ (davon 5,02 für O_3)
<i>Ozontest heiß II</i> , $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $30 \text{ mg}_{\text{O}_3}\cdot\text{g}_{\text{oTR}}^{-1}$	$19,8 \pm 0,58$ (davon 3,60 für O_3)	$25,9 \pm 1,1$ (davon 5,93 für O_3)
<i>Ozontest heiß III</i> , $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $30 \text{ mg}_{\text{O}_3}\cdot\text{g}_{\text{oTR}}^{-1}$	$17,3 \pm 0,29$ (davon 3,60 für O_3)	$18,6 \pm 0,4$ (davon 5,93 für O_3)
<i>Säuretest heiß</i> , $4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, pH= 3	$20,0 \pm 1,48$	---

Durch die verschiedenen Optimierungsverfahren wurde der relative Energieverbrauch von 100 % auf minimal 44 % (Standort 1, *Ozontest heiß III*) bzw. 41 % (Standort 2, *Ozontest heiß III*) reduziert (*Abbildung 4-44*). Im Summe wurden an beiden Standorten sechs verschiedene Optimierungsverfahren identifiziert, die eine relative Energieeinsparung der Ultrafiltration von mind. 50 % und somit das Projektziel erreichten. In der Versuchsreihe *Referenz heiß II* wurde an beiden Standorten eine relative Energieeinsparung von 52 % bis 53 % erreicht. In Bezug auf die technische Realisierbarkeit stellt dieses Optimierungsverfahren einen besonders interessanten Fall dar, da eine Halbierung des Energiebedarfes der Ultrafiltrationsstufe ohne eine Ozonanlage erreicht werden konnte.

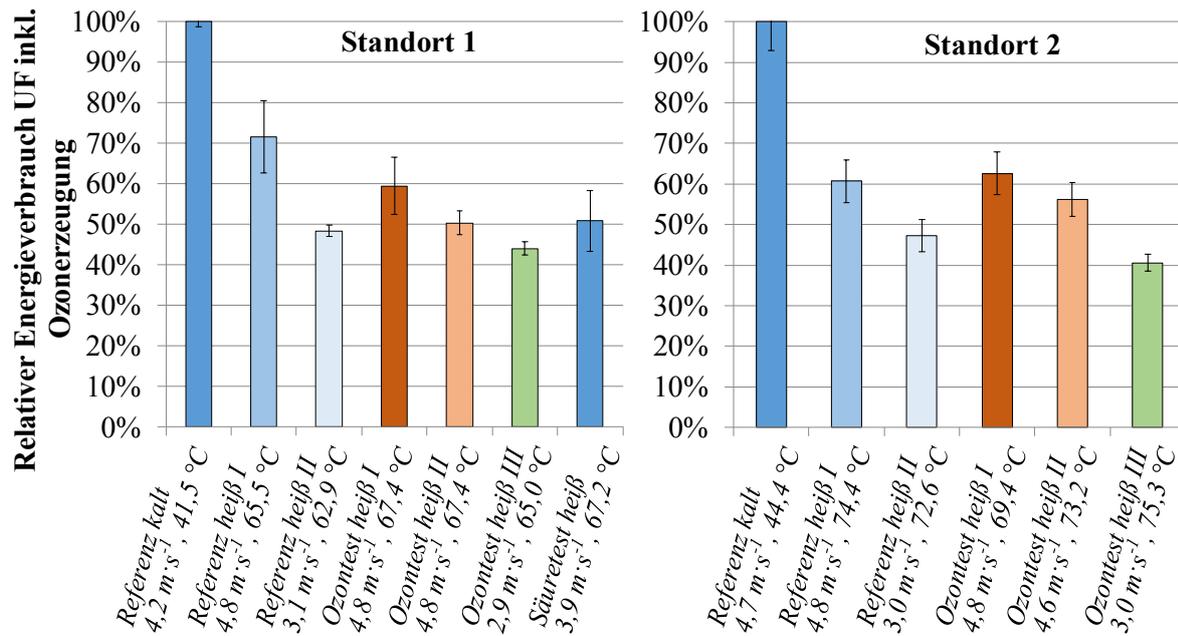


Abbildung 4-44: Zusammenfassung des relativen Energieverbrauches für alle Optimierungsmethoden am Standort 1 (links) und Standort 2 (rechts)

Die benötigte Prozesswärme für eine Betriebstemperatur von 70 °C kann über verschiedene Optionen in das System gebracht werden:

- Wärmetauscher mit der BHKW-Wärme (Prozesswasser mit 80 – 90 °C Vorlauftemperatur)
- Rekuperatives Wärmenetzwerk vor und nach der Ultrafiltration

Im ersten Fall wird überschüssige Abwärme aus dem auf vielen Biogasanlagen vorhandenen BHKW über einen Wärmetauscher auf das Medium übertragen. Nach der Ultrafiltration muss das Medium (im Wesentlichen das Permeat) auf etwa 20 °C durch Kühltürme oder Tischkühler abgekühlt werden, damit ein stabiler Betrieb der Umkehrosmose realisiert werden kann. Die Prozesswärme wird in diesem Fall nach mit 3 Cent·kWh_{th}⁻¹ gefördert. Dies ist relevant für Bestandsanlagen, die vor dem EEG 2012 gebaut wurden. In der Energiebilanz wird bei diesem Verfahren vor der Ultrafiltration Wärme in das System gebracht und anschließend an die Umwelt abgegeben. Mit einem rekuperativen Wärmenetzwerk wird die Prozesswärme im System gehalten, und es findet ein Wärmeaustausch vor und nach der Ultrafiltration statt. Für eine volltechnische Anlage mit einer jährlichen Gärrestmenge von 50000 – 55000 t·a⁻¹ (z. B. Standort 1) wurde eine Pinch-Analyse durchgeführt (vgl. Anhang *Abbildung A-13*). Bei dieser Gärrestmenge fallen etwa 5200 kg_{Zentrat}·h⁻¹ an, die von einer Prozesstemperatur von 30 auf 70 °C erwärmt werden (*Abbildung 4-45*). Im kontinuierlichen Betrieb wird dafür das bereits warme Permeat und Retentat in einem rekuperativen Wärmetauscher verwendet. Die rekuperierte Wärmeleistung betrug 211 kW. Bei einer minimalen Temperaturdifferenz von 5 K wird im Anschluss das Permeat von 35 °C auf 20 °C mit einem Kühlbedarf von -64 kW abgekühlt. Dieser Kühlbedarf wird bereits im heutigen volltechnischen Betrieb über Kühltürme oder andere Wärmesenken realisiert. Um das Zentrat von 65 °C auf 70 °C zu erwärmen (da $\Delta T_{\min} = 5$ K), sind 30 kW Wärmeleistung notwendig. Bei einer Anlage dieses Maßstabs werden 1 – 2 Ultrafiltrationskreisläufe

mit jeweils einer Zirkulationspumpe (à 90 kW elektrische Anschlussleistung) verbaut. Bei einer ausreichenden Isolierung der Anlage, Tanks und abgehenden Leitungen ist davon auszugehen, dass sich durch die Dissipationsenergie der Kreislumpen ein Gleichgewichtszustand bei 70 – 75 °C einstellt. Für diesen Wärmebedarf wird voraussichtlich kein weiterer Wärmetauscher benötigt.

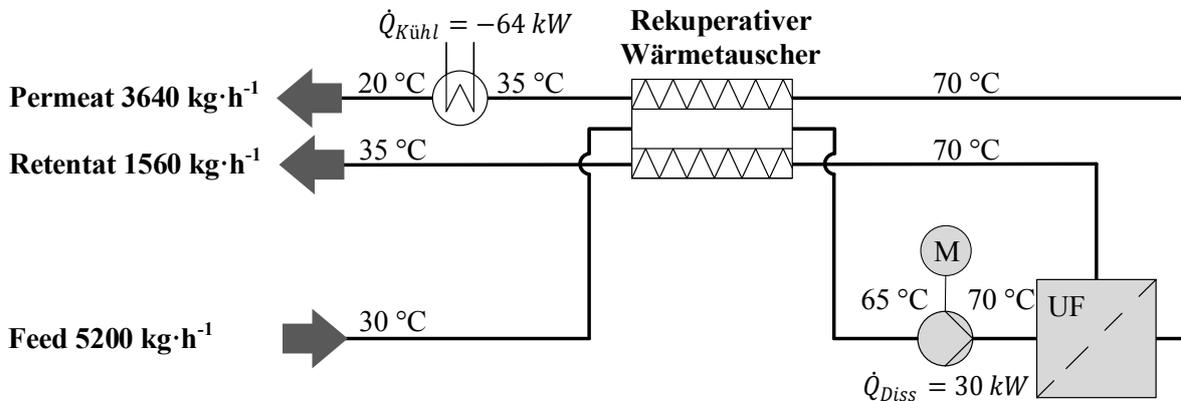


Abbildung 4-45: Wärmetauschkonzept mit rekuperativem Wärmetauscher für den Betrieb der Ultrafiltration auf einer Prozesstemperatur von 70 °C, $\Delta T_{\min} = 5$ K

Mithilfe der Pinch-Analyse konnte gezeigt werden, dass durch einen zusätzlichen rekuperativen Wärmetauscher im Vergleich zum bestehenden Verfahren und eine Isolierung der Anlage ein energetisch autarkes System aufgebaut werden kann. Die reduzierte Überströmungsgeschwindigkeit für das Optimierungsverfahren *Referenz heiß II* wurde technisch über einen Frequenzumformer realisiert. Im Vergleich zu den anderen gezeigten Optimierungsverfahren mit Ozon, die in zwei Fällen eine geringfügig höhere Energieeinsparung von 4 bis 6 Prozentpunkten ermöglichen, stellt das Verfahren *Referenz heiß II* eine besonders einfache technische und ggf. kosteneffiziente Umsetzung dar. Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ist im folgenden Abschnitt dargestellt.

Durch die Absenkung des pH-Wertes auf einen Wert von 3 beim Ultrafiltrationsbetrieb konnte ebenfalls eine Einsparung der Prozessenergie von ca. 50 % gezeigt werden (innerhalb der Standardabweichung). Bei diesem Optimierungsverfahren wurde durch eine Verbesserung des Membranflusses um den Faktor 1,90 der spezifische Energiebedarf deutlich reduziert. Durch die Absenkung des pH-Wertes wurde eine Überführung des zuvor partikulär gebundenen Phosphors in die wässrige Lösung festgestellt. Im Referenzverfahren ohne Säure wurde ein hoher Rückhalt von Phosphor durch die Ultrafiltration bestimmt (massenbasiert 97,2 – 97,9 %, vgl. *Abbildung 4-39*). Bei pH-Werten zwischen 2 und 4 wurden im Permeat der Ultrafiltration z. T. äquivalente Konzentrationen im Vergleich zum Zentrat der Ultrafiltration festgestellt. Die Konzentration an Phosphor im Permeat der Ultrafiltration betrug am Standort 1 ca. 0,46 kg·t⁻¹. Im Vergleich wurden bei allen anderen Versuchsreihen mit und ohne Ozon im Mittel $0,027 \pm 0,025$ kg·t⁻¹ Phosphor gemessen. Durch die um den Faktor 17 gestiegene Phosphorkonzentration wurde beim Betrieb der darauffolgenden Umkehrosmose Probleme durch Ablagerungen von Salzen auf der Membran beobachtet (Scaling durch Überschreiten des Löslichkeitsproduktes). Bei den entstandenen Salzen handelt es sich vermutlich um Magnesiumammoniumphosphat (Struvit), welches auch an Wärmetauschern und anderen Prozesseinheiten identifiziert wurde. Dieses Salz ist nahezu unlöslich in Wasser und fällt bei hohen Temperaturen aus. Im

Betriebsfester von 0 – 64 bar war ein Betrieb nur möglich, wenn die Ausbeute der Umkehrosmose von 70 – 80 % auf 10 – 15 % reduziert wurde. Da diese Ausbeute für den wirtschaftlichen Betrieb nicht zweckmäßig ist, wurde diese Versuchsreihe am Standort 2 nicht untersucht. Die Säurebehandlung und deren Effekte konnten dennoch für die Retentatbehandlung bei hohen Schleuderzahlen erfolgreich angewendet werden.

Zusammengefasst wurden die im Labor- und Technikumsmaßstab untersuchten Effekte im Pilotmaßstab bestätigt. Durch sechs verschiedene Optimierungsverfahren an beiden Standorten wurde das Projektziel von mind. 50 % Reduktion der Ultrafiltrationsenergie bestätigt. Insbesondere die Energieeinsparung durch die Kombination aus hoher Temperatur, niedriger Überströmungsgeschwindigkeit und Ozonzugabe zeigte ein hohes Einsparpotential. Die Versuchsreihe *Referenz heiß II* zeigte Reduktionen der Ultrafiltrationsenergie von > 50 % mit einem Verfahren, welches vergleichsweise einfach technisch realisierbar ist.

Der spezifische Energieverbrauch der weiteren Trenneinheiten des Vollaufbereitungsverfahrens ist in *Tabelle 4.21* zusammengefasst. Für den Standort 1 und 2 wurden in Summe 14,74 bzw. 14,00 kWh·m⁻³_{Gärrest} ohne die Ultrafiltration benötigt. Die geringen Unterschiede der beiden Standorte lagen an Unterschieden im Energiebedarf der Fest-/Flüssigtrennung. Der Presseseparator benötigte am Standort 2 mit 0,38 kWh·m⁻³_{Gärrest} 65 % weniger Energie als am Standort 1.

Tabelle 4.21: Spezifische Energieverbräuche der Vollaufbereitung ohne Ultrafiltration

Trenneinheit	Standort 1 in kWh·m ⁻³ _{Gärrest}	Standort 2 in kWh·m ⁻³ _{Gärrest}
Presseseparator	1,09	0,38
Dekanter	2,12 ± 0,04	2,00
Umkehrosmose I	4,10 ± 0,37	4,36
Umkehrosmose II/III	6,75 ± 0,68	6,57
Kühlung/Rührwerke	0,68	0,69
Summe (ohne UF)	14,74	14,00

Die Unterschiede im Energiebedarf des Presse separators können durch die unterschiedliche Maschenweite des Trennsiebs erklärt werden (Standort 1 = 0,5 mm, Standort 2 = 1,0 mm). Darüber hinaus wurde am Standort 2 ein neuerer Separator mit effizienterer Pumpentechnik verwendet. In Bezug auf den gesamten Energiebedarf des Verfahrens sind diese Unterschiede gering. Der relative Energieanteil der Ultrafiltration am Gesamtverfahren wurde durch das Optimierungsverfahren *Referenz heiß II* am Standort 1 von 73 auf 56 % reduziert (*Abbildung 4-46*). Am Standort 2 wurde der relative Energieanteil der UF am Gesamtverfahren um 16 Prozentpunkte auf 61 % reduziert. Der Anteil der Umkehrosmosen I bis III stieg in Summe durch den reduzierten Energiebedarf der Ultrafiltration von 18 – 20 % auf 30 – 32 %. Die Fest-/Flüssigtrennung lag bei den gezeigten Optimierungsverfahren bei 4 – 9 %, der sonstige Energiebedarf für die Kühlung und Rührer spielte mit 1 – 2 % eine untergeordnete Rolle.

Bei den gezeigten Ergebnissen muss beachtet werden, dass es sich nur beim Presseseparator und Dekanter um volltechnische Anlagen handelt. Sowohl die Ultrafiltration (nur ein Modul im Ultrafiltrationsloop), als auch die Umkehrosmoseanlagen (15 – 20 Jahre alt) der Pilotanlage sind nicht auf den Punkt ausgelegt bzw. haben aufgrund des Alters der Pumpen keine zeitgemäßen Wirkungsgrade.

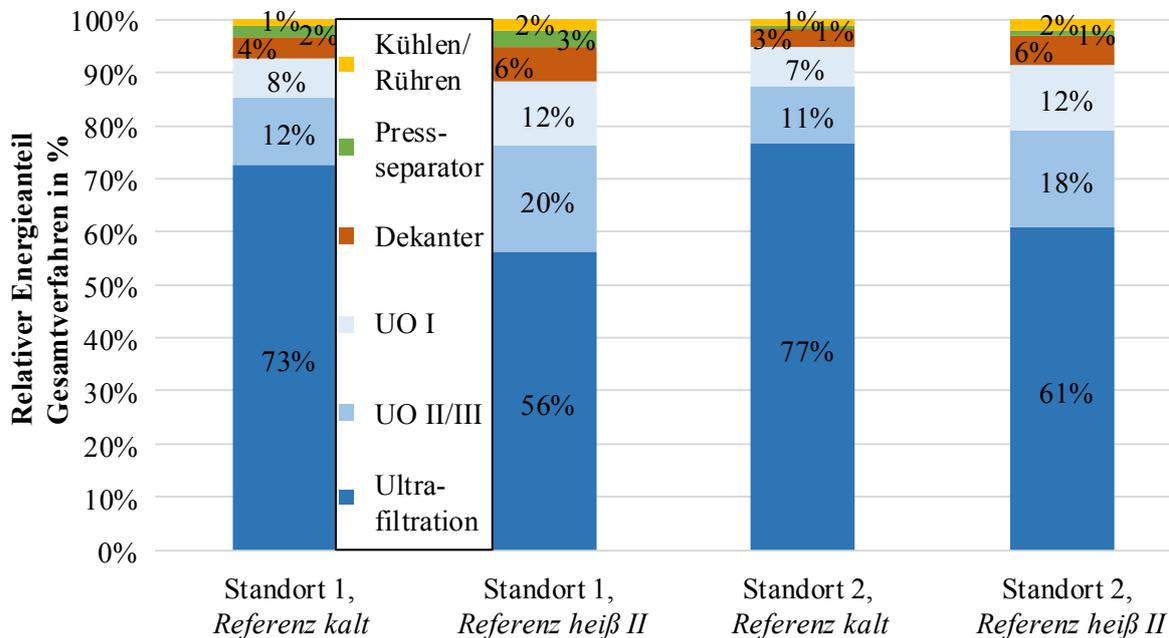


Abbildung 4-46: Relativer Energieverbrauch der Trenneinheiten am Gesamtverbrauch, Vergleich der *Referenz kalt* mit dem Optimierungsverfahren *Referenz heiß II*, Standort 1 (links) und Standort 2 (rechts)

Die relativen Verbesserungen um 50 % haben dennoch aufgrund des modularen Aufbaues und der hohen transmembranen Druckdifferenzen Gültigkeit. Der absolute Energieverbrauch der Ultrafiltration wurde am Standort I von $54,0 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ (*Referenz kalt*) auf $33,7 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ (*Referenz heiß II*) durch die verbesserte Energieeffizienz der Ultrafiltration reduziert. Unter der Annahme von zwei Rohrmodulen in Reihe im Ultrafiltrationsloop (Energiefaktor 0,5), läge der absolute Energieverbrauch der Pilotanlage bei $34,4 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ (*Referenz kalt*) und $24,2 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ (*Referenz heiß II*).

Der absolute Energieverbrauch wurde am Standort II von $60,0 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ (*Referenz kalt*) auf $35,8 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ (*Referenz heiß II*) reduziert. Bei zwei Modulen pro Ultrafiltrationsloop läge der absolute Energieverbrauch bei $37,0 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ (*Referenz kalt*) und $24,9 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ (*Referenz heiß II*). Trotz der oben genannten Voraussetzungen und Versuchsbedingungen der Pilotanlage wurden absolute Energieverbräuche ermittelt, die in der Größenordnung mit Literaturangaben übereinstimmen. Die in der Literatur benannten Energieverbräuche volltechnischer Anlagen lagen zwischen 20 und $30 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ [15,19,57]. Die in dieser Arbeit gesammelten Erkenntnisse werden derzeit von der Fa. A3 Water Solutions an einem volltechnischen Standort (etwa $80000 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$) in Form von einer neuen Anlagenerrichtung umgesetzt und untersucht. Eine weitere Synergie bei der Reduktion der Überströmungsgeschwindigkeit von 5 auf $3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ waren die geringeren Druckverluste pro Modul. Durch dieses Optimierungsverfahren können in einem Ultrafiltrationskreislauf $3 - 4$ anstelle von 2

Module eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom Volumenstrom der Anlage kann vollständig auf einen zweiten Ultrafiltrationskreislauf verzichtet werden, was neben investiven Kosten und Energie auch weitere laufende Kosten die durch Reinigungsprozeduren, Wartung und Verschleißmittel entstehen einspart.

4.6 Wirtschaftliche Betrachtungen

Die wirtschaftliche Betrachtung der Optimierungsverfahren wurde in Zusammenarbeit mit der Fa. A3 Water Solutions (Vollaufbereitungsverfahren) und Fa. Air Liquide (Ozonanlage) durchgeführt. Die Berechnungen wurden anhand der Erfahrungswerte der Firmen durchgeführt, die Preise entsprechen dem Stand vom November 2017. Für die Berechnung der Investitions- und Betriebskosten wurden die in *Tabelle 4.22* zusammengestellten Annahmen getroffen. Für die Berechnungen sind die an den Pilotstandorten gewonnenen Erkenntnisse auf eine jährliche Gärrestmenge von $50000 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ extrapoliert worden. Die Wirtschaftlichkeit kleinerer Anlagen ist aufgrund der hohen Investitionskosten geringer und wird daher von der Fa. A3 Water Solutions derzeit nicht angeboten.

Tabelle 4.22: Annahmen für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Parameter	Einheit	Wert
Abschreibungsdauer	Jahre	10
Zinssatz	%	3
Effektive Betriebszeit	$\text{h} \cdot \text{a}^{-1}$	7880 (90 %)
Strombezugskosten	$\text{€} \cdot \text{kWh}^{-1}$	0,15
Gärrestmenge	$\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$	50000
Ozonbedarf ($20 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$)	$\text{kg}_{\text{O}_3} \cdot \text{h}^{-1}$	1,2
Ozonbedarf ($30 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$)	$\text{kg}_{\text{O}_3} \cdot \text{h}^{-1}$	1,75
Ozonerzeugungsenergie (inkl. Eintrag, Pumpe etc.)	$\text{kWh} \cdot \text{kg}_{\text{O}_3}^{-1}$	12,0
Spez. Sauerstoffbedarf	$\text{kg}_{\text{O}_2} \cdot \text{kg}_{\text{O}_3}^{-1}$	10,0
Sauerstoffkosten	$\text{€} \cdot \text{kg}_{\text{O}_2}^{-1}$	0,10

Der in der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung enthaltene Leistungsumfang entspricht einer Vollkostenbilanz und beinhaltet folgende Komponenten:

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

Für die Nutzung der BHKW-Wärme bei hohen Prozesstemperaturen (65 – 75 °C) wurde eine Vergütung der Wärme von 3 Cent·kWh_{th}⁻¹ zugrunde gelegt (KWK-Bonus). Wie bereits oben dargestellt, fallen bei einer Anlage mit einer jährlichen Gärrestmenge von 50000 t·a⁻¹ etwa 5200 kg·h⁻¹ Zentrat an, welches von 30 auf 70 °C erwärmt werden muss. Der Wärmebedarf für diese Anwendung liegt bei 242 kW_{th}. Bei einer Anlagenverfügbarkeit von 90 % liegt die Vergütung durch die Nutzung der BHKW-Wärme bei etwa 1,14 €·m⁻³_{Gärrest}.

Die absoluten Investitionskosten für die betrachtete Vollaufbereitungsanlage ohne Ozonanlage liegen bei 1,111 Mio. ± 0,015 Mio. € (Standort 1) und bei 1,128 Mio. ± 0,033 Mio. € (Standort 2). Für die Ozonanlage wurden Investitionskosten von 138000 – 212000 € berechnet, je nach benötigter Ozonleistung (abhängig vom TR und oTR der Anlagen).

Die absoluten Investitionskosten für die Vollaufbereitungsanlage mit Ozonanlage liegen bei 1,274 Mio. ± 0,025 Mio. € (Standort 1) und bei 1,325 Mio. ± 0,015 Mio. € (Standort 2). Durch die hohe Prozesstemperatur und Ozonierung wurde die benötigte Membranfläche um ca. 40 % im Vergleich zur *Referenz kalt* reduziert. Die absolute Membranfläche ist von 200 auf 120 m² reduziert worden. Die reduzierte Membranfläche spiegelt an diese Stelle nicht exakt die Flussverbesserung um dem Faktor 1,68 – 2,41 wider, da die Membranfläche nur modulweise reduziert werden kann. Darüber hinaus werden bei der Auslegung Sicherheitszuschläge berücksichtigt.

Der durchschnittliche elektrische Leistungsbedarf des Gesamtverfahrens wurde am Standort 1 vom Optimierungsverfahren *Referenz kalt* auf *Referenz heiß II* um 44,4 % von 144 kW auf 80 kW reduziert (Standort 2: 41,4 % von 152 kW auf 89 kW). Durch die Ozonierung mit 20 – 30 mg_{O₃}·g_{oTR}⁻¹ und bei einer Überströmungsgeschwindigkeit von 3 m·s⁻¹ stieg der elektrische Leistungsbedarf des Gesamtverfahrens um 7 – 18 % auf ca. 95 kW.

Die spezifischen Kosten der untersuchten Optimierungsverfahren sind für beide Standorte in *Abbildung 4-47* dargestellt. Die spezifischen Kosten des technischen Ausgangszustandes (*Referenz kalt*, 40 °C, 5 m·s⁻¹) liegen bei 7,91 €·m⁻³_{Gärrest} (Standort 1) und 8,39 €·m⁻³_{Gärrest} (Standort 2). Bei einer Prozesstemperatur von 70 °C liegen die spezifischen Kosten ohne Wärmevergütung bei 6,95 – 7,70 €·m⁻³_{Gärrest}. Inklusive der Wärmevergütung (1,14 €·m⁻³_{Gärrest}) werden die spezifischen Kosten auf 5,81 – 6,56 €·m⁻³_{Gärrest} reduziert. Der beste Auslegungsfall wurde für beide Standorte bei hoher Prozesstemperatur von 70 °C und niedriger Überströmungsgeschwindigkeit erzielt (*Referenz heiß II*). Inklusive der Wärmevergütung reduzieren sich die Kosten auf 4,92 – 5,58 €·m⁻³_{Gärrest} im Vergleich zur *Referenz kalt*. Die spezifischen Kosten der Ozonierungsverfahren liegen an beiden Standorten über dem Referenzverfahren für eine Temperatur von 70 °C. Ohne Wärmevergütung liegen die Kosten zwischen 7,32 und 8,65 €·m⁻³_{Gärrest}. Am Standort 2 wurde bei der Verfahrenskombination aus hoher Temperatur und 30 mg_{O₃}·g_{oTR}⁻¹ festgestellt, dass bei einer Überströmungsgeschwindigkeit von 5 m·s⁻¹ die spezifischen Kosten über dem Ausgangszustand liegen (ohne Wärmenutzung). Bei einer Überströmungsgeschwindigkeit von 3 m·s⁻¹ und Ozonierung liegen die Kosten stets unterhalb des Ausgangszustandes.

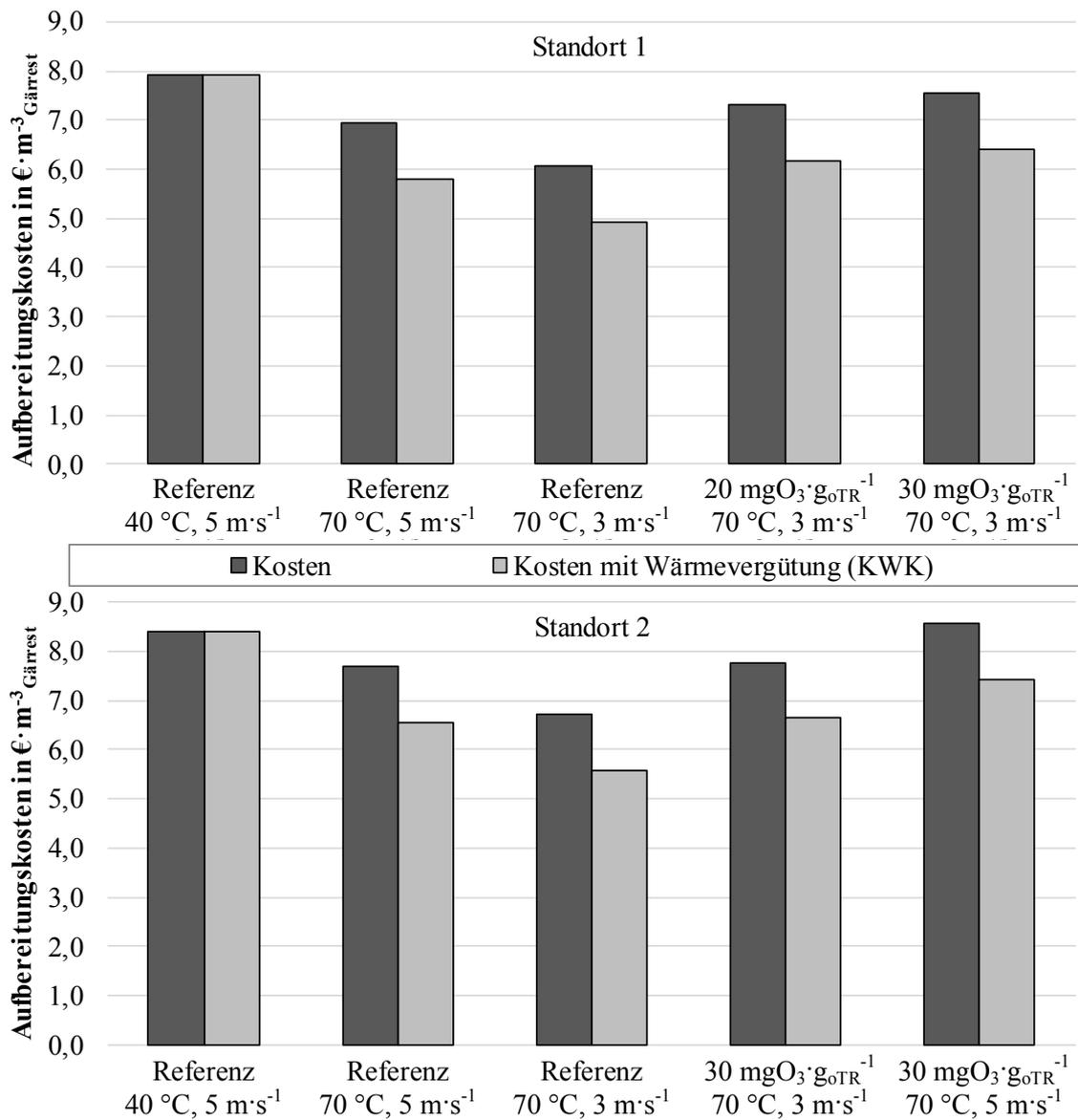


Abbildung 4-47: Spezifische Kosten des Vollaufbereitungsverfahrens mit und ohne Wärmevergütung (KWK), Standort 1 (oben) und Standort 2 (unten)

In den oben dargestellten Ergebnissen wurde gezeigt, dass der mittlere Leistungsbedarf des Gesamtverfahrens um 41,4 bis 44,4 % gesenkt werden konnte. Diese Einsparungen gehen auf die Optimierungen der Ultrafiltrationsstufe zurück. Der Einfluss auf den mittleren Leistungsbedarf des Gesamtverfahrens ist hoch, da die Ultrafiltration im Ausgangszustand (*Referenz kalt*) einen elektrischen Anteil von 73 – 77 % hat. An beiden Standorten wurden gezeigt, dass das Optimierungsverfahren *Referenz heiß II* das ökonomische Optimum darstellt. Die Kostenreduktion beträgt inklusive der Wärmenutzung 33,5 bis 37,8 %. Das Gesamtverfahren ist durch dieses Optimierungsverfahren für deutlich reduzierte spezifische Kosten von 4,92 – 5,58 €·m⁻³ Gärrest verfügbar. Die Optimierungsverfahren mit Ozon zeigt zwar im Vergleich zum Ausgangszustand um 11,6 bis 21,9 % reduzierte Kosten, stellt aber nicht das ökonomische Optimum aller Optimierungsverfahren dar. Der Grund dafür ist die energieintensive elektrische Herstellung des Ozons kombiniert mit hohen Betriebskosten (Sauerstoff)

und Investitionskosten. Obwohl durch die Kombination aus hoher Temperatur und Ozondosen zwischen 20 und 30 $\text{mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$ die höchsten Verbesserungen des Membranflusses festgestellt wurden, hatte der Optimierungsfall *Referenz heiß II* aufgrund seiner Einfachheit des Verfahrens die niedrigsten spezifischen Kosten. In allen gezeigten Fällen wurde für die Aufbereitung von 50000 $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ ein Ultrafiltrationskreislauf benötigt. Bei größeren Anlagen (z. B. 80000 – 100000 $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$) können zusätzlich durch die Einsparung eines weiteren Ultrafiltrationskreislaufes bei 3 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ Kosten gespart werden. Durch die geringen Druckverluste bei der niedrigen Überströmungsgeschwindigkeit können 3 – 4 Ultrafiltrationsmodule in Reihe geschaltet werden.

Die gezeigten Berechnungen sind für einen Auslegungsfall in Deutschland mit einem Strompreis von 0,15 $\text{€} \cdot \text{kWh}^{-1}$ durchgeführt worden. In Deutschland wurde mit der Ozonierung unter diesen Randbedingungen nicht der wirtschaftlichste Optimierungsfall erreicht. Bei Veränderungen in den Strombezugskosten (z. B. in Frankreich) und Änderungen der Sauerstoffkosten kann die Wirtschaftlichkeit des Ozonverfahrens anders ausfallen. Zusätzlich fällt bei der Bewertung von entweder hohen Investitionskosten oder hohen Betriebskosten die Entscheidung bei vielen Auftragnehmern in Abhängigkeit vom Zinssatz und der Firmenphilosophie verschieden aus. In jedem Fall sollte eine fallbezogene wirtschaftliche Betrachtung der verschiedenen Auslegungsmöglichkeiten durchgeführt werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Möglichkeiten zur wirtschaftlichen Optimierung eines Vollaufbereitungsverfahrens auf Membranbasis zur Aufbereitung von Gärresten aus Biogasanlagen untersucht. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist maßgeblich von der Ultrafiltrationsstufe abhängig, da 50 – 70 % der Betriebskosten und investiven Kosten bei dieser Prozessstufe anfallen. Kernziel der Untersuchungen war eine Reduktion des Energiebedarfes der Ultrafiltrationsstufe um 50 %. Unter dieser Voraussetzung wäre das Verfahren auf Membranbasis im Vergleich zu anderen Aufbereitungsverfahren wie z. B. der Vakuumverdampfung konkurrenzfähig bzw. kosteneffizienter.

Da im bisherigen Stand der Wissenschaft eine Lücke in Bezug auf Stoffdaten von Gärresten und deren separierte Phasen (Zenträte) festgestellt wurde, wurden im Rahmen eines Parameterscreenings 42 Gärreste aus 19 verschiedenen Biogasanlagen untersucht. Dabei wurden insbesondere die organische Zusammensetzung und rheologische Parameter der Gärreste und Zenträte analysiert und der Membranfluss der Zenträte bei der Ultrafiltration in einer Rührzelle charakterisiert.

Neben einer hohen Viskosität wurde bei allen Gärresten und allen Zenträten nicht-Newtonsches Fließverhalten festgestellt. Sowohl bei Gärresten, als auch bei Zenträten wurde ein deutlicher Einfluss des Trockenrückstandes und der Partikelgröße und -struktur gefunden. Gärreste waren im Vergleich zu den Zenträten deutlich viskoser und wurden maßgeblich von der beinhaltenen Organik und den Fasern des Substrates beeinflusst. Mit steigender Scherrate wurde bei allen Proben eine Abnahme der Viskosität festgestellt. Gärreste und Zenträte waren somit strukturviskos (scherverdünnend). Dies zeigte Übereinstimmungen mit der Arbeit von Brehmer und Kraume (2011) [136], die Viskosität von einigen Gärresten untersucht haben.

Der Einfluss der Temperatur auf die Viskosität ist für Gärreste und Zenträte untersucht worden. Bei beiden Fraktionen wurde eine Abnahme der Viskosität mit steigender Temperatur beobachtet, ohne dass sich das Maß der Strukturviskosität änderte. Alle Messungen wurden mit einem Fließmodell von Ostwald/de Wale in einem weiten Wertebereich mit einem hohen Korrelationsmaß abgebildet. Der Einfluss der Temperatur wurde mit der Gleichung von Arrhenius in Bezug auf den Konsistenzfaktor modelliert. Durch die Bestimmung der nicht-Newtonschen, temperaturabhängigen Rheologie der Zenträte war es möglich, die Reynoldszahlen bei der Durchströmung des Membranmoduls zu berechnen. Auf dieser Basis konnten Strömungsformen vorhergesagt und Reynoldszahlen berechnet werden, die einen großen Einfluss auf viele Transportprozesse und Phänomene der Strömungsmechanik haben. Neben der Berechnung von Scherraten und repräsentativen Viskositäten können die Parameter zur Berechnung von Druckverlusten angewendet werden. Die durchgeführten Analysen liefern einen grundlegenden Beitrag zur rheologischen Charakterisierung von Gärresten und deren separierten Phasen. Durch den hohen Stichprobenumfang konnte ein für Gärrestzentrate gültiges Viskositätsmodell erarbeitet werden. In einer Validierungsberechnung lag für einen Großteil des Stichprobenumfangs (> 85 %) eine Regressionsgenauigkeit von $\pm 20\%$ in Bezug auf die Viskosität vor. Das rheologische Modell zeigte somit eine hohe Genauigkeit und eine hohe Anwendbarkeit auf verschiedene Zenträttypen. Das Viskositätsmodell hatte hohe Ähnlichkeiten zu Viskositätsmodellen, die in der Literatur für Belebtschlämme publiziert sind [65,90].

Die gewonnenen Erkenntnisse wurden mit den Untersuchungen zur Bestimmung der Ultrafiltrationsleistung kombiniert. Bei einer Charakterisierung des Ultrafiltrationsflusses wurde festgestellt, dass die organischen Inhaltsstoffe, im Besonderen Polysaccharide und Proteine, einen hohen Einfluss auf den Membranfluss hatten. In einer LC-OCD Analyse wurde weiterhin festgestellt, dass die Fraktion der Biopolymere maßgeblich durch die Ultrafiltrationsmembran zurückgehalten wurden und somit an Aufbau und Struktur der Deckschicht beteiligt waren. Mit steigenden Konzentrationen der polymeren Substanzen (PS) und organischen Trockenrückständen ($\text{oTR}_{\text{Konz.}}$) wurde eine Abnahme des Membranflusses beobachtet. Da mit steigender PS- und oTR -Konzentration ebenfalls eine steigende Viskosität beobachtet wurde, konnten funktionelle Zusammenhänge zwischen der Viskosität und dem Membranfluss berechnet werden. Durch die Verknüpfung der Ergebnisse des Viskositätsmodells mit den Membranflüssen wurden allgemeine Abhängigkeiten der Strömungsform (Reynoldszahl) auf den Membranfluss gezeigt. Bei der Querstromfiltration wurde bei Reynoldszahlen ($\text{Re} \leq 2300$) im laminaren Bereich eine nur geringe Flusssteigerung mit steigenden Reynoldszahlen festgestellt. Der Einfluss der Reynoldszahl im Übergangsbereich ($2300 \leq \text{Re} \leq 8000$) war im Vergleich zur laminaren Strömung um den Faktor 2 größer. In diesem Bereich wurde mit zunehmender Reynoldszahl eine höhere Steigerung des Membranflusses festgestellt. Im Bereich von ausgeprägter Turbulenz ($\text{Re} > 8000$) war der Einfluss der Reynoldszahl untergeordnet.

Darüber hinaus wurde der Einfluss der transmembranen Druckdifferenz und Temperatur auf den Membranfluss untersucht. In einem transmembranen Druckbereich von 0 – 1 bar wurde eine lineare Zunahme des Membranflusses bestimmt. Bei vielen Zentraten mündete bei transmembranen Druckdifferenzen $> 1,5$ bar der Membranfluss in einen Plateauwert. Eine Ausnahme machten dabei Zentraten mit sehr geringen Trockenrückständen, dort wurde eine weitere Steigerung des Membranflusses oberhalb von 1,5 – 2 bar beobachtet. In Bezug auf die Temperatur zeigte der Membranfluss einen linearen, steigenden Einfluss. Bei einem Vergleich zwischen Prozesstemperaturen von 40 °C und 70 °C betrug die Flusssteigerungen Faktor 1,4. Der kavitationsfreie Betrieb der halbtechnischen Pilotanlage wurde für Prozesstemperaturen von 80 – 90 °C nachgewiesen. Negative Auswirkungen auf die Prozessstabilität oder Trennleistung wurden dabei nicht festgestellt. Eine Berechnung der Filtrationswiderstände zeigte, dass durch die hohe Prozesstemperatur eine Abnahme des Deckschichtwiderstandes vorlag. Es ist davon auszugehen, dass durch die hohe Temperatur neben der Flusssteigerung durch die verminderte Permeatviskosität eine bessere Deckschichtkontrolle durch niedrigere Bulkviskositäten und verbesserte Transportvorgänge vorlag. Eine hohe Prozesstemperatur lieferte deshalb einen zentralen Beitrag zur Verbesserung der Energieeffizienz.

Neben den Prozessparametern wurde der Einfluss des Membranflusses bei der Zugabe von Additiven untersucht. Dabei wurden 11 verschiedene biologisch/chemisch/thermische Optimierungsverfahren in verschiedenen Versuchsmaßstäben getestet. Für die technische Umsetzung interessant waren Ozon und die Zugabe von Säure. Durch Ozon wurde eine deutliche Reduktion der Viskosität und ein Abbau der Strukturviskosität der Zentraten festgestellt. In einem Stichprobenumfang von $n = 41$ wurde eine durchschnittliche Verbesserung des Membranflusses um den Faktor 2,3 bei einer Ozondosis von $100,4 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{oTR}}^{-1}$ bestimmt.

Für die technische Anwendung stellte sich eine Ozondosis von $20 - 30 \text{ mgO}_3 \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$ als zielführend heraus, da in diesem Bereich neben einer Reduktion der Viskosität der hauptsächliche Verbesserungseffekt in Bezug auf den Membranfluss festgestellt wurde. In einer LC-OCD Analyse wurde gezeigt, dass durch die Ozonierung eine geringfügige Verkleinerung der organischen Inhaltsstoffe vorlag. Es wurde eine Abnahme der Biopolymere mit einer zeitgleichen Zunahme der kleineren Stofffraktionen (Huminstoffe) festgestellt. Diese Analyse untermauerte die Abnahme der Strukturviskosität und Entfärbung der Proben, die maßgeblich durch die Fraktionen der Biopolymere und Huminstoffe beeinflusst wird.

Durch die Zugabe von Schwefelsäure wurde der pH-Wert der Zentrates auf 2 – 4 abgesenkt. Die mittlere Verbesserung des Membranflusses lag im Labormaßstab in einem Stichprobenumfang von $n = 21$ bei einem Faktor von 1,96. Durch den niedrigen pH-Wert wurde eine Agglomeration von organischen Partikeln beobachtet. Der Durchgangsdurchmesser d_{50} wurde im Vergleich der pH 2 Probe zur Referenz um den Faktor 7,2 – 16,7 vergrößert. Eine Untersuchung des Zetapotentials der Proben zeigte, dass die Agglomeration der organischen Inhaltsstoffe auf intermolekulare Anziehungskräfte durch verschiedene Oberflächenladungen erklärt werden kann. Bei pH-Werten unterhalb des isoelektrischen Punktes der Proteine wurde eine Agglomeration durch positiv geladene Proteine und negativ geladene Polysaccharide beobachtet. Diese Zusammenhänge wurden in der Literatur bisher nur für Modellschubstanzen wie BSA und Na-Alginat Stoffsysteme dargestellt [103,104,106,108,109]). In dieser Arbeit wurden die Kenntnisse der Modellsysteme auf eine reales Medium überführt und quantifiziert. Die um eine Größenordnung vergrößerten Agglomerate führten zu geringeren Deckschichtwiderständen mit höheren Flussleistungen. In der Querstromfiltration wurde ein über die Ausbeute konstanter Verbesserungsfaktor des Membranflusses von 2,2 bestimmt. Die Transportprozesse wurden abschließend mit den Transportgleichungen aus der Publikation von Belfort et al. (1994) [75] quantifiziert und erklärt. Durch die Vergrößerung der Partikel um eine Größenordnung wurde eine wesentlich verbesserte Deckschichtkontrolle durch konvektive Effekte begünstigt. Während bei den Referenzkonzentrationen aufgrund der vorliegenden Partikelgröße nur ein geringer Abtransport der Organik möglich war (diffusive und konvektive Transportmechanismen gering), wurden die Partikel der angesäuerten Zentrates besser von der Membranoberfläche in die Bulkphase transportiert. Dies führte im Allgemeinen zu geringen Deckschichten und höheren Membranflüssen.

Die Ergebnisse aus Labor- und Technikumsmaßstab wurden in einem einjährigen Außeneinsatz auf den Pilotmaßstab übertragen. In Bezug auf die membranrelevanten Erkenntnisse wurde dabei eine sehr gute Übertragbarkeit nachgewiesen. Darüber hinaus wurden Massen- und Nährstoffbilanzen ausgearbeitet, die die grundsätzliche Eignung der Düngemittelrückgewinnung durch das membranbasierte Vollaufbereitungsverfahren zeigte. An beiden Standorten wurden zwei stichfeste Feststoffdünger, ein flüssiges Nährstoffkonzentrat und ein Prozesswasser erzeugt. Beide Feststoffdünger hatten hohe Konzentrationen an organischem Stickstoff und Phosphor. Insbesondere der Feststoffdünger des Dekanters zeigte um den Faktor 2,4 höhere Stickstoffkonzentrationen und um den Faktor 3,8 – 4,6 höhere Phosphorkonzentrationen im Vergleich zum Gärrest. Durch die intensive Optimierung des Dekanters wurden Separationseffizienzen erreicht, die im oberen Bereich und z. T. oberhalb

von Literaturangaben lagen. Der Feststoffdünger aus dem Dekanter wurde an den Standorten entweder separat als hoch angereicherter organischer N/P-Dünger gelagert oder mit dem Feststoff des Separators vermischt und mit bewährter Ausbringungstechnik auf die Felder verbracht. Im anorganischen N/K-Flüssigdünger wurden Stickstoffkonzentrationen von $4,6 - 5,8 \text{ kg}\cdot\text{t}^{-1}$ bestehend aus $87 - 98 \%$ direkt verfügbarem Ammoniumstickstoff gemessen. Die Kaliumkonzentration lag bei $10,1 - 11,0 \text{ kg}\cdot\text{t}^{-1}$. Prozesswasser wurde mit einer Gesamtausbeute von $35,8 - 36,3 \%$ mit hohen Ablaufqualitäten erzeugt. Die Nährstoffkonzentrationen lagen in Bezug auf alle gemessenen Nährstoffkomponenten unter $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ und waren im Mittel mit der Ablaufqualität eines kommunalen Klärwerkes der Größenklasse 5 vergleichbar. Je nach Vorfluter kann dieses Permeat für die Direkt-einleitung verwendet werden. Eine höhere Permeatausbeute des Gesamtverfahrens kann durch eine Retentatzirkulation und eine Umkehrosmose-Konzentratstufe von $> 50 \%$ erreicht werden.

In einer Kosten- und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wurden verschiedene Optimierungsverfahren bewertet. An beiden Standorten wurden in Summe sechs Verfahrenskombinationen analysiert, die eine Reduktion des Energiebedarfes der Ultrafiltrationsstufe von 50% ermöglichen. Das gestellte Projektziel wurde somit erreicht und die Anwendbarkeit der Optimierungsverfahren für mehrere Standorte belegt. Besonders energieeffiziente und technisch gut umsetzbare Optimierungsverfahren wurden bei einer hohen Prozesstemperatur ($65 - 75 \text{ }^\circ\text{C}$) und einer reduzierten Überströmungsgeschwindigkeit ($3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) gefunden. Im Vergleich zur Betriebsweise bei niedriger Temperatur von $40 - 45 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Überströmungsgeschwindigkeit von $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ lagen bei dieser Optimierung gleiche oder leicht verbesserte Strömungsformen vor, die über die Reynoldszahl charakterisiert wurden. Die Optimierung mit Ozon zeigte hohe Verbesserungen des Membranflusses um den Faktor $2 - 2,3$, es stellte sich aber durch den hohen elektrischen Energiebedarf bei der Ozonerzeugung und die hohen Investitionskosten nicht als der wirtschaftlichste Fall dar. Für die wirtschaftlichste Optimierung der Ultrafiltration wurden bei einer Temperatur von $65 - 75 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Überströmungsgeschwindigkeit von $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ Energiereduktionen von 52 bis 53% berechnet. Durch die signifikant reduzierte Prozessenergie der Ultrafiltrationsstufe wurden die spezifischen Aufbereitungskosten von $7,91$ auf $4,92 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ (Standort 1) und von $8,39$ auf $5,58 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{Gärrest}}$ (Standort 2) inklusive Wärmevergütung reduziert. Die spezifischen Kosten des Gesamtverfahrens sind durch die Optimierung der Ultrafiltration um $33,5$ bis $37,8 \%$ gesunken. Durch diese Prozessoptimierung steht jetzt ein wirtschaftliches Verfahren zur Gärrestvollaufbereitung zur Verfügung, welches neben geringen spezifischen Kosten Prozesswasser in Einleiterqualität erzeugt.

Die gesammelten Erkenntnisse werden derzeit an einem Standort in Frankreich im Vollmaßstab ($80000 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$) in Form eines Anlagenneubaus umgesetzt. In diesem Projekt werden die in dieser Arbeit vorgeschlagenen Konzepte übernommen und großtechnisch umgesetzt. Für die Realisierung sind in besonderer Weise das Langzeitverhalten und die Prozessstabilität der Ultrafiltration bei der reduzierten Überströmungsgeschwindigkeit von Interesse. Derzeit beträgt die Prozesszeit zwischen zwei chemischen Reinigungen etwa $1 - 2$ Wochen. Die Reinigungszyklen von $2 - 4 \text{ h}$ sind in Anbetracht der Prozesszeit von $1 - 2$ Wochen sehr gering, die theoretische Anlagenverfügbarkeit liegt bei $> 97,5 \%$. Selbst bei einer Halbierung der Reinigungsintervalle ($0,5 - 1$ Woche) hätte dies keinen großen Ein-

fluss auf die Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens. Chemische Reiniger und ein Anlagenstillstand dieser Größenordnung spielen im Vergleich zu den investiven Kosten und Betriebskosten durch den Strombedarf eine untergeordnete Rolle. Weiterhin muss das rekuperative Wärmesystem an der Ultrafiltrationsstufe getestet werden. Da nicht an allen Anlagen ausreichend Abwärme verfügbar ist, muss über das rekuperative Wärmenetz eine Wärmeautarkie überprüft werden, die eine Prozesstemperatur $> 65\text{ °C}$ ermöglicht. Dabei ist insbesondere die Standzeit der Rohrbündelwärmetauscher und die Praktikabilität in der Reinigung zu beachten, da es beim Aufheizen und Kühlen zu organischen und anorganischen Ablagerungen kommen kann.

Weitere Forschungstätigkeiten sollten in der Validierung und Erweiterung der rheologischen Stoffdaten von anaeroben Schlämmen unternommen werden, da in diesem Bereich bisher wenige Publikationen erschienen sind. Diese Stoffgrößen sind für eine Reihe von Auslegungsoperationen z. B. von Wärmetauschern, Rührwerken oder Förderorganen von grundlegendem Interesse. Insbesondere der Einfluss des Trockenrückstandes auf die Viskosität von Rohgärresten konnte in dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Durch den hohen Strukturanteil im Gärrest lag eine Überlagerung verschiedener Effekte vor, welche nur über einen hohen Stichprobenumfang minimiert werden kann. Die Behandlung des Zentrates mit Säure wurde für den Ultrafiltrationsbetrieb aufgrund von Scaling-Problemen mit der Umkehrosmostufe ausgeschlossen. Für die Retentatzirkulation wurden bei einer hohen Schleuderzahl von 10000 g und einem pH-Wert von 2,5 im Labormaßstab hohe Abtrenngrade ermittelt. Die Trenneffizienz im volltechnischen Maßstab mit Tellerzentrifugen und das anschließende Verhalten bei der Vermischung der verschiedenen Zentrates sollte genauer untersucht werden. Dabei ist insbesondere das Löslichkeitsverhalten des Phosphors nach der Vermischung zu analysieren, damit bei der Teilstrombehandlung die oben genannten Probleme mit der Umkehrosmostufe nicht eintreten.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Möller, U. Schultheiß, S. Wulf, S. Schimmelpfennig, *Düngung mit Gärresten: Eigenschaften - Ausbringung - Kosten*, KTBL, Darmstadt, 2017.
- [2] Nährstoffbericht in Bezug auf Wirtschaftsdünger für Niedersachsen 2015/2016, *Nährstoffbericht in Bezug auf Wirtschaftsdünger für Niedersachsen 2015/2016*, (2017) 1–196.
- [3] U. Brüß, *MPS Verfahren zur Totalaufbereitung von Gärresten*, Präsentation. (2014).
- [4] Big Dutchman - MemFis-Verfahren, *Gülle-Aufbereitung*, Top Agrar. 11 (2012) 15.
- [5] S. Rosenberger, C. Laabs, B. Lesjean, R. Gnirss, G. Amy, M. Jekel, J.C. Schrotter, *Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment*, Water Res. 40 (2006) 710–720.
- [6] EEG 2017, *Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz)*, (2017).
- [7] AG Energiebilanzen e.V., *AGEB. Anteil Erneuerbarer Energien an der Bruttostromerzeugung in Deutschland in den Jahren 1990 bis 2017*, Zusammenfassung Strommix, Stand Dezember 2017, 2017.
- [8] German Biogas Association, *Biogas sector statistics 2016/2017*, (2017).
- [9] G. Erdmann, L. Dittmar, *Technologische und energiepolitische Bewertung der Perspektiven von Kraft Wärme Kopplung in Deutschland*, (2010).
- [10] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., *Basisdaten Bioenergie Deutschland*, (2017) 27.
- [11] DüV 2017, *Verordnung über die Anwendung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln nach den Grundsätzen der guten fachlichen Praxis beim Düngen (Düngeverordnung - DüV)*, (2017).
- [12] EEG 2012, *Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz)*, (2012).
- [13] V. Aschmann, M. Effenberger, *Elektrische Wirkungsgrade von biogasbetriebenen BHKW*, Landtechnik. 2 (2012) 118–121.
- [14] K. Möller, T. Müller, *Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review*, Eng. Life Sci. 12 (2012) 242–257.
- [15] W. Fuchs, B. Drosch, *Technologiebewertung von Gärrestbehandlungs- und Verwertungskonzepten*, Eigenverlag der Universität für Bodenkultur Wien, Tulln, 2010.
- [16] H. Kolbe, *Standortangepasste Humusbilanzierung im konventionellen Ackerbau*, Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, Freistaat Sachsen, Freistaat Sachsen, 2013.
- [17] G. Reinhold, R. Riedel, W. Zorn, V. König, *Merkblatt Eigenschaften von Biogasgülle*, (2012).
- [18] Air Liquide, *Sicherheitsdatenblatt Methan gemäß RL 1907/2006/EG*, (2017).
- [19] A. Chiumenti, F. Da Borso, F. Teri, R. Chiumenti, B. Piaia, *Full-scale membrane filtration system for the treatment of digestate from a co-digestion plant*, Appl. Eng. Agric. 29 (2013) 985–990.
- [20] C. Vaneckhaute, V. Lebuf, E. Michels, E. Belia, P.A. Vanrolleghem, F.M.G. Tack, E. Meers, *Nutrient Recovery from Digestate: Systematic Technology Review and Product Classification*, Waste and Biomass Valorization. (2016) 1–20.
- [21] J. Abubaker, K. Risberg, M. Pell, *Biogas residues as fertilisers - Effects on wheat growth and soil microbial activities*, Appl. Energy. 99 (2012) 126–134.
- [22] H. Engeli, U. Baier, W. Edelmann, F. Rüscher, S. Strebel, *Nachbereitung von Gärgut*, (2013).
- [23] K. Meixner, W. Fuchs, T. Valkova, K. Svardal, C. Loderer, M. Neureiter, G. Bochmann, B. Drosch, *Effect of precipitating agents on centrifugation and ultrafiltration performance of thin stillage digestate*, Sep. Purif. Technol. 145 (2015) 154–160.
- [24] S. Bachmann, R. Uptmoor, B. Eichler-Löbermann, *Phosphorus distribution and availability in untreated and mechanically separated biogas digestates*, Sci. Agric. (2016) 9–17.
- [25] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), *Energiepflanzen für Biogasanlagen-Sachsen*, (2012) 96.
- [26] C. Gissén, T. Prade, E. Kreuger, I.A. Nges, H. Rosenqvist, S.E. Svensson, M. Lantz, J.E. Mattsson, P. Börjesson, L. Björnsson, *Comparing energy crops for biogas production - Yields, energy input and costs in cultivation using digestate and mineral fertilisation*, Biomass and Bioenergy. 64 (2014) 199–210.
- [27] C. Riva, V. Orzi, M. Carozzi, M. Acutis, G. Boccasile, S. Lonati, F. Tambone, G.

- D'Imporzano, F. Adani, *Short-term experiments in using digestate products as substitutes for mineral (N) fertilizer: Agronomic performance, odours, and ammonia emission impacts*, *Sci. Total Environ.* 547 (2016) 206–214.
- [28] *Erzeugerpreise für Düngemittel*, (2017). <https://markt.agrarheute.com/duengemittel/> (accessed November 16, 2017).
- [29] D. Rolink, *Gärreste vermarkten: Separieren reicht nicht*, *Top Agrar.* 7 (2013) 115–118.
- [30] G.L. Velthof, *Synthesis of the research within the framework of the mineral concentrates pilot*, *Alterra-Report.* (2011).
- [31] Europäische Gemeinschaft, *Richtlinie 91/676/EWG (Nitrat-Richtlinie): Richtlinie zum Schutz der Gewässer vor Verunreinigung durch Nitrat aus landwirtschaftlichen Quellen*, (2008).
- [32] H.J.M. van Grinsven, A. Rabl, T.M. de Kok, *Estimation of incidence and social cost of colon cancer due to nitrate in drinking water in the EU: a tentative cost-benefit assessment.*, *Environ. Health.* 9 (2010) 58.
- [33] S.M.A. Adelana, *Nitrate Health Effects*, *Water Encycl.* 1 (2005) 30–42.
- [34] M. Berges, *Nährstoffbericht 2014 über Wirtschaftsdünger und andere organische Düngemittel für Nordrhein-Westfalen*, (2014).
- [35] O.F. Schoumans, W.J. Chardon, *Phosphate saturation degree and accumulation of phosphate in various soil types in The Netherlands*, *Geoderma.* 237 (2014) 325–335.
- [36] B. Drosch, B. Linke, W. Fuchs, M. Madsen, *Nutrient Recovery by Biogas Digestate Processing*, *IEA Bioenergy.* (2015). [http://www.iea-biogas.net/files/datenredaktion/download/Technical Brochures/NUTRIENT_RECOVERY_RZ_web1.pdf](http://www.iea-biogas.net/files/datenredaktion/download/Technical%20Brochures/NUTRIENT_RECOVERY_RZ_web1.pdf).
- [37] H. Gong, Z. Yan, K.Q. Liang, Z.Y. Jin, K.J. Wang, *Concentrating process of liquid digestate by disk tube-reverse osmosis system*, *Desalination.* 326 (2013) 30–36.
- [38] *Die niedersächsische Landwirtschaft in Zahlen 2014*, *Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz*, 2014.
- [39] C. Meyer, G. Schwetje, *Nährstoffbericht in Bezug auf Wirtschaftsdünger für Niedersachsen 2013/2014*, (2015) 209.
- [40] P. Weiland, *Flaschenhals Gärrestverwertung*, (2010).
- [41] H. Gömann, T. de Witte, G. Peter, A. Tietz, *Auswirkungen der Biogaserzeugung auf die Landwirtschaft*, *Tühen Rep.* 10 (2013) 116.
- [42] H.H. Kowalewsky, *Kosten und Nutzen der Nährstoffverbringung Anzustrebender Nährstoffkreislauf*, *Präsentation 2. Symp. „Nährstoffmanagement Und Grundwasserschutz“*, 22.05.2014. (2014) 32.
- [43] H. Cielejewski, *Verfahren zur Aufbereitung von Gülle und Gärresten-Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen*, *Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen*, 2013.
- [44] B. Drosch, B. Linke, W. Fuchs, M. Madsen, M. Al Seadi, *Nutrient Recovery by Biogas Digestate Processing*, *IEA Bioenergy.* (2015). [http://www.iea-biogas.net/files/datenredaktion/download/Technical Brochures/NUTRIENT_RECOVERY_RZ_web1.pdf](http://www.iea-biogas.net/files/datenredaktion/download/Technical%20Brochures/NUTRIENT_RECOVERY_RZ_web1.pdf) (accessed February 8, 2018).
- [45] L. Liu, C. Pang, S. Wu, R. Dong, *Optimization and evaluation of an air-recirculated stripping for ammonia removal from the anaerobic digestate of pig manure*, *Process Saf. Environ. Prot.* (2014) 4–11.
- [46] Meier, *Aufbereitung von Gärrückständen mit dem ANAStrip® -Verfahren System GNS*, *Präsentation SSM- Technol.* (2008).
- [47] A. Chiumenti, F. da Borso, R. Chiumenti, F. Teri, P. Segantin, *Treatment of digestate from a co-digestion biogas plant by means of vacuum evaporation: Tests for process optimization and environmental sustainability*, *Waste Manag.* 33 (2013) 1339–1344.
- [48] P. Schießl, C. Krämer, K. Ehlers, A. Heißhuber, *Wirtschaftsdüngeraufbereitung und überregionaler Nährstoffaustausch*, (2014) 24.
- [49] B. für U.N. und Reaktorsicherheit, *Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung - AbwV)*, (2017).
- [50] C. Lukehurst, P. Frost, T. Al Seadi, *Utilisation of digestate from biogas plants as biofertiliser*, *IEA Bioenergy.* (2010) 1–36. http://task37.ieabioenergy.com/files/datenredaktion/download/publi-task37/Digestate_Brochure_Revised_12-2010.pdf (accessed February 8, 2018).
- [51] P. Balsari, E. Santoro, E. Dinuccio, F. Gioelli, *Assessment of the performances of different mechanical solid-liquid separators for pig and cattle slurries*, *Proc. 12th Ramiran Int. Conf.*

- Technol. Recycl. Manure Org. Residues a Whole-Farm Perspect. 2 (2006) 157–159.
- [52] C. Ledda, A. Schievano, S. Salati, F. Adani, *Nitrogen and water recovery from animal slurries by a new integrated ultrafiltration, reverse osmosis and cold stripping process: A case study*, *Water Res.* 47 (2013) 6157–6166.
- [53] D. Bolzonella, F. Fatone, M. Gottardo, N. Frison, *Nutrients recovery from anaerobic digestate of agro-waste: Techno-economic assessment of full scale applications*, *J. Environ. Manage.* (2017) 1–9.
- [54] W. Shi, M.M. Benjamin, *Fouling of RO membranes in a vibratory shear enhanced filtration process (VSEP) system*, *J. Memb. Sci.* 331 (2009) 11–20.
- [55] B. Fitzke, *Behandlung von Abwässern und Reststoffen aus der Biogaserzeugung*, Präsentation Process Net, Wehrle Umwelt GmbH, 05.11.2013. (2013).
- [56] U. Roth, S. Wulf, M. Fechter, C. Herbes, J. Dahlin, *Biogas digestate processing A cost efficient and climate friendly strategy for nutrient export from excess regions?*, Präsentation GGG-Fachseminar Gärprodukte Im Wandel Der Zeit, 14.03.2017, Leipzig. (2017).
- [57] H. Engeli, U. Baier, W. Edelmann, F. Rüscher, S. Strebel, *Nachbereitung von Gärgut*, Schlussbericht BFE. (2013).
- [58] F. Waeger, T. Delhay, W. Fuchs, *The use of ceramic microfiltration and ultrafiltration membranes for particle removal from anaerobic digester effluents*, *Sep. Purif. Technol.* 73 (2010) 271–278.
- [59] R. Eckard, *Global Markets and Technologies for Water Recycling and Reuse- Bcc Research*, (2013).
- [60] T. Henzelmann, S. Mehner, T. Zelt, *Umweltpolitische Innovations- und Wachstumsmärkte aus Sicht der Unternehmen*, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2007.
- [61] S. Judd, C. Judd, *The MBR Book Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment*, (2011).
- [62] R. Rautenbach, *Membranverfahren- Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1997.
- [63] C. Fritzmann, J. Löwenberg, T. Wintgens, T. Melin, *State-of-the-art of reverse osmosis desalination*, *Desalination.* 216 (2007) 1–76.
- [64] M. Herrera-robledo, A. Noyola, *The evolution of pore-blocking during the ultrafiltration of anaerobic effluent – like mixtures*, *Sep. Purif. Technol.* 147 (2015) 172–178.
- [65] S. Delgado, R. Villarreal, E. Gonz, *Effect of the shear intensity on fouling in submerged membrane bioreactor for wastewater treatment*, *J. Memb. Sci.* 311 (2008) 173–181.
- [66] A. Lobo, M. Benito, C. Pazos, *Ultrafiltration of oil-in-water emulsions with ceramic membranes : Influence of pH and crossflow velocity*, 278 (2006) 328–334.
- [67] D. Wei, Y. Tao, Z. Zhang, X. Zhang, *Effect of pre-ozonation on mitigation of ceramic UF membrane fouling caused by algal extracellular organic matters*, *Chem. Eng. J.* 294 (2016) 157–166.
- [68] W. Baltes, R. Matissek, *Lebensmittelchemie*, Springer, Heidelberg, Dordrecht, London, New York, 2011.
- [69] T. Gienau, U. Brüß, M. Kraume, S. Rosenberger, *Nutrient Recovery From Biogas Digestate By Optimised Membrane Treatment*, in: Athens 2017 , 5th Int. Conf. Sustain. Solid Waste Manag., Athens, 2017.
- [70] T. Melin, R. Rautenbach, *Membranverfahren*, 2007.
- [71] H. Susanto, M. Ulbricht, *Influence of ultrafiltration membrane characteristics on adsorptive fouling with dextrans*, *J. Memb. Sci.* 266 (2005) 132–142.
- [72] S.H. You, D.H. Tseng, W.C. Hsu, *Effect and mechanism of ultrafiltration membrane fouling removal by ozonation*, *Desalination.* 202 (2007) 224–230.
- [73] I.-S. Chang, S.-N. Kim, *Wastewater treatment using membrane filtration- effect of biosolids concentration on cake resistance*, *Process Biochem.* 40 (2005) 1307–1314.
- [74] NIST Chemistry WebBook, *Isobaric Properties for Water*, (2017).
- [75] G. Belfort, R. Davis, A. Zydney, *The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration*, *J. Memb. Sci.* 96 (1994) 1–58.
- [76] F. Neemann, S. Rosenberger, B. Jefferson, E.J. Mcadam, *Non-covalent protein – polysaccharide interactions and their influence on membrane fouling*, *J. Memb. Sci.* 446 (2013) 310–317.
- [77] N. Ratkovich, W. Horn, F.P. Helmus, S. Rosenberger, W. Naessens, I. Nopens, T.R. Bentzen,

- Activated sludge rheology: A critical review on data collection and modelling*, Water Res. 47 (2013) 463–482.
- [78] G. Langhans, *Anaerobe Abfallbehandlung: Einfluss der rheologischen Eigenschaften von Gärsuspensionen*, WLB “Wasser, Luft Und Boden.” 6 (2004) 2–5.
- [79] T. Mezger, *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, 3. Auflage, Vincentz Network, Hannover, 2010.
- [80] A. Einstein, *Bemerkung zu der Abhandlung von W. R. Heß “Beitrag zur Theorie der Viskosität heterogener Systeme,”* Kolloid-Zeitschrift. 27 (1920) 137.
- [81] H.M. El-Mashad, W.K.P. Van Loon, G. Zeeman, G.P.A. Bot, *Rheological properties of dairy cattle manure*, Bioresour. Technol. 96 (2005) 531–535.
- [82] N. Schneider, M. Gerber, *Correlation between viscosity, temperature and total solid content of algal biomass*, Bioresour. Technol. 170 (2014) 293–302.
- [83] M.H. Wagner, *Wärmeübergang an nichtnewtonschen Flüssigkeiten*, VDI-Wärmeatlas. (2013) 1484–1487.
- [84] M. Ruiz-Hernando, G. Martinez-Elorza, J. Labanda, J. Llorens, *Dewaterability of sewage sludge by ultrasonic, thermal and chemical treatments*, Chem. Eng. J. 230 (2013) 102–110.
- [85] M. Brehmer, T. Eppinger, M. Kraume, *Einfluss der Rheologie auf das Strömungsregime in gerührten großtechnischen Biogasreaktoren*, Chemie Ing. Tech. 84 (2012) 2048–2056.
- [86] T. Gienau, U. Brüß, M. Kraume, S. Rosenberger, *Nutrient Recovery from Biogas Digestate by Optimised Membrane Treatment*, Waste and Biomass Valorization. (2018).
- [87] T. Gienau, S. Rosenberger, *Energy-Efficient Treatment of Digestates with an Optimised Membrane Process*, in: I. Obernberger, D. Baxter, A. Grassi, P. Helm (Eds.), Pap. 23rd Eur. Biomass Conf., Obernberger, I., Baxter, D., Grassi, A., Helm, P., Vienna, Austria, 2015: pp. 599–608.
- [88] N. Eshtiaghi, F. Markis, S.D. Yap, J.C. Baudez, P. Slatter, *Rheological characterisation of municipal sludge: A review*, Water Res. 47 (2013) 5493–5510.
- [89] I. Seyssiecq, M. Karrabi, N. Roche, *In situ rheological characterisation of wastewater sludge: Comparison of stirred bioreactor and pipe flow configurations*, Chem. Eng. J. 259 (2015) 205–212.
- [90] S. Rosenberger, K. Kubin, M. Kraume, *Rheology of Activated Sludge in Membrane Bioreactors*, Eng. Life Sci. 2 (2002) 269–275.
- [91] J. Jiang, J. Wu, S. Poncin, H.Z. Li, *Rheological characteristics of highly concentrated anaerobic digested sludge*, Biochem. Eng. J. 86 (2014) 57–61.
- [92] J.C. Baudez, P. Slatter, N. Eshtiaghi, *The impact of temperature on the rheological behaviour of anaerobic digested sludge*, Chem. Eng. J. 215–216 (2013) 182–187.
- [93] J.C. Baudez, *Physical aging and thixotropy in sludge rheology*, Appl. Rheol. 18 (2007) 1–8.
- [94] A. Björn, P. Segura, D. La Monja, A. Karlsson, J. Ejlertsson, B.H. Svensson, *Rheological Characterization*, Intech. (2010) 64–76.
- [95] G.J. Liu, Y. Liu, Z.Y. Wang, Y.H. Lei, Z.A. Chen, L.W. Deng, *The effects of temperature, organic matter and time-dependency on rheological properties of dry anaerobic digested swine manure*, Waste Manag. 38 (2015) 449–454.
- [96] O. Wachsen, R. Karl-Heinz, C. Lange, *Zur Online-Bestimmung der Viskosität von nicht-newtonschen Biosuspensionen in gerührten Fermentern*, Chemie Ing. Tech. (1996) 268–272.
- [97] S. Pohn, M. Harasek, L. Kamarad, G. Bochmann, *AD-CFD: Entwicklung von Rührwerksystemen mit optimalem Mischverhalten in Biogasanlagen und verringertem Energiebedarf mittels numerischer Strömungssimulation*, Wien (Österreich), 2011.
- [98] A. Metzner, R.E. Otto, *Agitation of Non-Newtonian Fluids*, AIChE J. 3 (1957) 3–10.
- [99] F. Rieger, V. Novák, *Power consumption scale-up in agitating non-newtonian fluids*, Chem. Eng. Sci. 29 (1974) 2229–2234.
- [100] M. Kraume, *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik*, 2. Auflage, Springer Vieweg, Berlin, 2003.
- [101] D.W. Dodge, A.B. Metzner, *Turbulent flow of non-newtonian systems*, AIChE J. 5 (1959) 189–204.
- [102] K. Avila, D. Moxey, M. Avila, A. de Lozar, D. Barkley, B. Hof, *The Onset of Turbulence in Pipe Flow*, Science (80-.). 333 (2011) 192–196.
- [103] G. Muschiolik, *Wechselwirkung: Ionische Protein-Polysaccharid-Interaktionen als Grundlage für Emulsionen mit besonderen Eigenschaften*, Labor&More. 7 (2013) 40–45.

- [104] B.K. Hwang, J.H. Kim, C.H. Ahn, C.H. Lee, J.Y. Song, Y.H. Ra, *Effect of disintegrated sludge recycling on membrane permeability in a membrane bioreactor combined with a turbulent jet flow ozone contactor*, Water Res. 44 (2010) 1833–1840.
- [105] H. Dong, B. Gao, Q. Yue, Y. Wang, Q. Li, *Effect of pH on floc properties and membrane fouling in coagulation - ultrafiltration process with ferric chloride and polyferric chloride*, Chemosphere. 130 (2015) 90–97.
- [106] L.-L. Wang, L.-F. Wang, X.-M. Ren, X.-D. Ye, W.-W. Li, S.-J. Yuan, M. Sun, G.-P. Sheng, H.-Q. Yu, X.-K. Wang, *pH dependence of structure and surface properties of microbial EPS*, Env. Sci Technol. 46 (2012) 737–744.
- [107] S. Salg, U. Salgı, S. Bahad, *Zeta Potentials and Isoelectric Points of Biomolecules : The Effects of Ion Types and Ionic Strengths*, Int. J. Electrochem. Sci. 7 (2012) 12404–12414.
- [108] C.G. De Kruif, F. Weinbreck, R. De Vries, *Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 9 (2004) 340–349.
- [109] D.J. McClements, *Non-covalent interactions between proteins and polysaccharides*, Biotechnol. Adv. 24 (2006) 621–625.
- [110] Y. Chen, H. Yang, G. Gu, *Effect of acid and surfactant treatment on activated sludge dewatering and settling*, Water Res. 35 (2001) 2615–2620.
- [111] Y. Chen, Y.S. Chen, G. Gu, *Influence of pretreating activated sludge with acid and surfactant prior to conventional conditioning on filtration dewatering*, Chem. Eng. J. 99 (2004) 137–143.
- [112] F. Wisotzky, *Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht*, in: Angew. Grundwasserchemie, Hydrogeol. Und Hydrogeochem. Model. Grundlagen, Anwendungen Und Probl., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011: pp. 69–100.
- [113] K. Emerson, R.C. Russo, R.E. Lund, E. V. Thurston, *Aqueous ammonia equilibrium calculations: Effect of pH and temperature*, J. Fish. Res. Board Canada. 32 (1975) 2379–2383.
- [114] A. Bódalo-Santoyo, J.L. Gómez-Carrasco, E. Gómez-Gómez, F. Máximo-Martín, A.M. Hidalgo-Montesinos, *Application of reverse osmosis to reduce pollutants present in industrial wastewater*, Desalination. 155 (2003) 101–108.
- [115] L. Di Palma, P. Ferrantelli, C. Merli, E. Petrucci, *Treatment of industrial landfill leachate by means of evaporation and reverse osmosis*, Waste Manag. 22 (2002) 951–955.
- [116] R. Pohling, *Ozon*, Chem. Reaktionen Der Wasseranalyse. (2015) 223–226.
- [117] F. Axt, H. Stapel, J. Mielcke, *Ozon in der Trinkwasserpraxis*, Bund Der Flußmeister Bayerns. (2007) 27–31.
- [118] M. Jekel, A.S. Ruhl, J. Altmann, S. Alexander, J. Schaller, R. Gnirß, U. Miehe, M. Stapf, C. Remy, D. Mutz, *Integration der Spurenstoffentfernung in Technologieansätze der 4. Reinigungsstufe bei Klärwerken*, Univ. Der TU Berlin. (2016) 189.
- [119] B.C. Olkkonen, H. Tylli, I. Forsskåhl, A. Fuhrmann, T. Hausalo, T. Tamminen, B. Hortling, J. Janson, *Degradation of Model Compounds for Cellulose and Ligno-cellulosic Pulp during Ozonation in Aqueous Solution*, Holzforschung. 54 (2000) 397–406.
- [120] G. Erden, A. Filibeli, *Ozone Oxidation of Biological Sludge: Effects on Disintegration, Anaerobic Biodegradability, and Filterability*, Environ. Prog. Sustain. Energy. 30 (2011) 377–383.
- [121] J. Zhang, J. Zhang, Y. Tian, N. Li, L. Kong, L. Sun, M. Yu, W. Zuo, *Changes of physicochemical properties of sewage sludge during ozonation treatment: Correlation to sludge dewaterability*, Chem. Eng. J. 301 (2016) 238–248.
- [122] M. Hermans, A. Brombach, A. Ried, B. Peters, *Verfahren zur Behandlung von Abwasser in einer biologischen Kläranlage und dafür geeignete Vorrichtungen*, Offenlegungsschrift 199 42 184 A1. (2001).
- [123] C. Bougrier, C. Albasi, J.P. Delgenès, H. Carrère, *Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability*, Chem. Eng. Process. Process Intensif. 45 (2006) 711–718.
- [124] F.Y. Sun, X.M. Wang, X.Y. Li, *Effect of biopolymer clusters on the fouling property of sludge from a membrane bioreactor (MBR) and its control by ozonation*, Process Biochem. 46 (2011) 162–167.
- [125] D. Wei, Y. Tao, Z. Zhang, L. Liu, X. Zhang, *Effect of in-situ ozonation on ceramic UF membrane fouling mitigation in algal-rich water treatment*, J. Memb. Sci. 498 (2016) 116–124.

- [126] H. Uzun, E. Ibanoglu, H. Catal, S. Ibanoglu, *Effects of ozone on functional properties of proteins*, Food Chem. 134 (2012) 647–654.
- [127] DüMV 2017, *Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV)*, (2017).
- [128] Verein Deutscher Ingenieure (VDI), *VDI 4630: Vergärung organischer Stoffe Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche*, Vdi-Handb. Energietechnik. (2006) 92.
- [129] DIN Deutsches Institut für Normung, *DIN EN 12880: Charakterisierung von Schlämmen: Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehaltes*, (2001).
- [130] DIN Deutsches Institut für Normung, *DIN EN 12879: Charakterisierung von Schlämmen: Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse*, (2001).
- [131] V. Baumgarten, *Anfrage AGROLAB: Antwort via E-Mail (24.03.2017)*, (2017).
- [132] M. DuBois, K. a. Gilles, J.K. Hamilton, P. a. Rebers, F. Smith, *Colorimetric method for determination of sugars and related substances*, Anal. Chem. 28 (1956) 350–356.
- [133] M.M. Bradford, *A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding*, Anal. Biochem. 72 (1976) 248–254.
- [134] J.J. Sedmakand, S.E. Grossberg, *A Rapid, Sensitive, and Versatile Assay for Protein Using Coomassie Brilliant Blue G250*, Anal. Biochem. 552 (1977) 544–552.
- [135] J. Pawlowski, *Prozessbeziehungen bei nichtnewtonschen Stoffen - Kritik des Metzner-Otto-Konzeptes*, Chemie Ing. Tech. 76 (2004) 910–914.
- [136] M. Brehmer, M. Kraume, *Rheologische Charakterisierung von Gärsubstraten*, 14. Köthener Rührer-Kolloquium. (2011) 108–122.
- [137] E. Farno, J.C. Baudez, R. Parthasarathy, N. Eshtiaghi, *Rheological characterisation of thermally-treated anaerobic digested sludge: Impact of temperature and thermal history*, Water Res. 56 (2014) 156–161.
- [138] M. Zacharof, R.W. Lovitt, *The filtration characteristics of anaerobic digester effluents employing cross flow ceramic membrane microfiltration for nutrient recovery*, Desalination. 341 (2014) 27–37.
- [139] M. Li, Y. Zhao, S. Zhou, W. Xing, F. Wong, *Resistance analysis for ceramic membrane microfiltration of raw soy sauce*, J. Memb. Sci. 299 (2007) 122–129.
- [140] F. Weinbreck, R. H. W. Wientjes, H. Nieuwenhuijse, G. W. Robijn, C. G. de Kruif, *Rheological properties of whey protein/gum arabic coacervates*, J. Rheol. (N. Y. N. Y). 48 (2004).

Anhang

Laminar	Turbulent
$P_{el} = \frac{\Delta p \cdot \dot{V}}{\eta_{ges}}$	$P_{el} = \frac{\Delta p \cdot \dot{V}}{\eta_{ges}}$
$\Delta p = \zeta \cdot \frac{\rho}{2} \cdot \bar{w}^2 \cdot \frac{L}{d} \longrightarrow \Delta p \sim \bar{w}^2$	$\Delta p = \zeta \cdot \frac{\rho}{2} \cdot \bar{w}^2 \cdot \frac{L}{d} \longrightarrow \Delta p \sim \bar{w}^2$
$\zeta = \frac{64}{Re_{n-N}} \longrightarrow \zeta \sim \frac{1}{\bar{w}^{2-n}}$	Notw. Bedingung $\longrightarrow \zeta \sim \frac{1}{\bar{w}^{1-n}}$
$\dot{V} = \bar{w} \cdot A \longrightarrow \dot{V} \sim \bar{w}$	$\dot{V} = \bar{w} \cdot A \longrightarrow \dot{V} \sim \bar{w}$
$P_{el, laminar, n-N} \sim \bar{w}^{1+n}$	$P_{el, turbulent, n-N} \sim \bar{w}^{2+n}$

Abbildung A-1: Energetische Abhängigkeiten bei laminarer und turbulenter Strömung: Zusammenhang zwischen elektrischer Antriebsleistung, Strömungsgeschwindigkeit und Fließindex einer Kreiselpumpe bei nicht-Newtonschen Fluiden

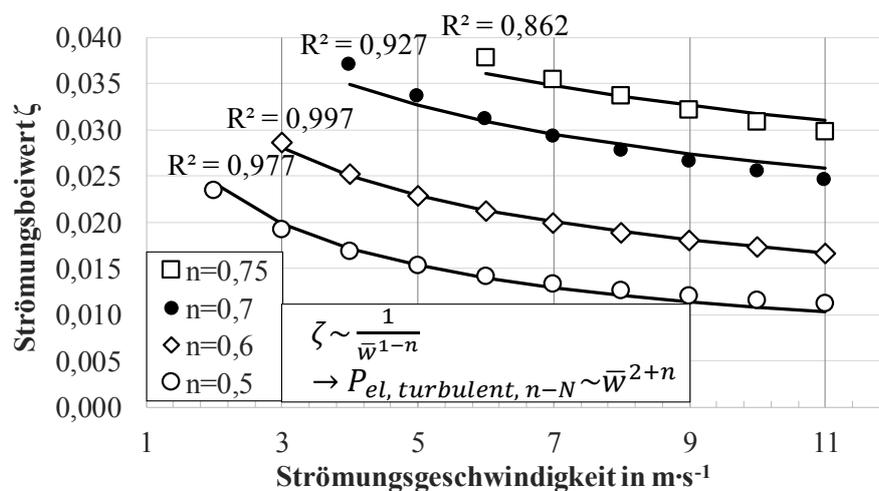


Abbildung A-2: Energetische Abhängigkeiten bei turbulente Strömung: Zusammenhang zwischen Widerstandsbeiwert, Strömungsgeschwindigkeit und Fließindex bei nicht-Newtonschen Fluiden, iterative Berechnung, Annahmen: Dichte = 1017 kg·m⁻³, Rohrdurchmesser = 3,3·10⁻³ m, Regression nach Gleichung 2.22 (Linie)

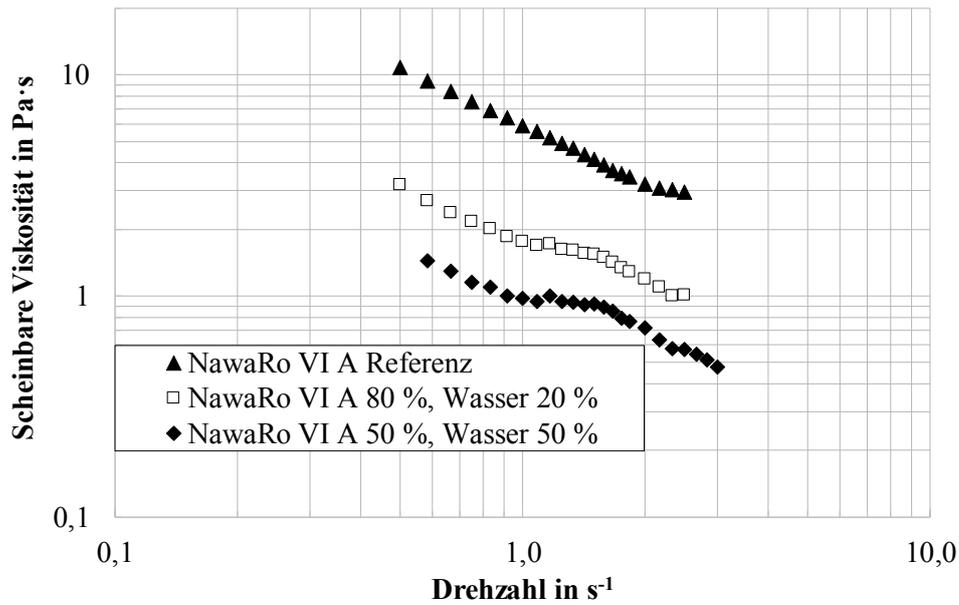


Abbildung A-3: Viskositätskurven einer Verdünnungsreihe des Gärrestes NawaRo VI A, Rheo X7, $\vartheta = 20\text{ °C}$

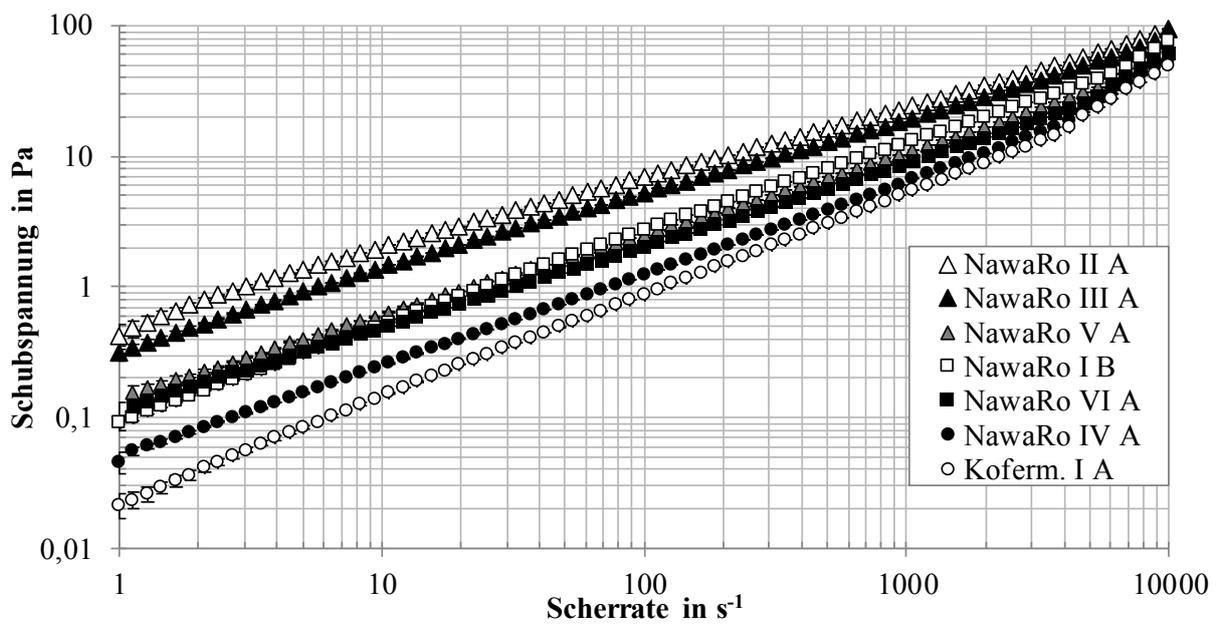


Abbildung A-4: Schubspannung für verschiedene Zentrare, $\vartheta = 20\text{ °C}$, Anton Paar MCR 101

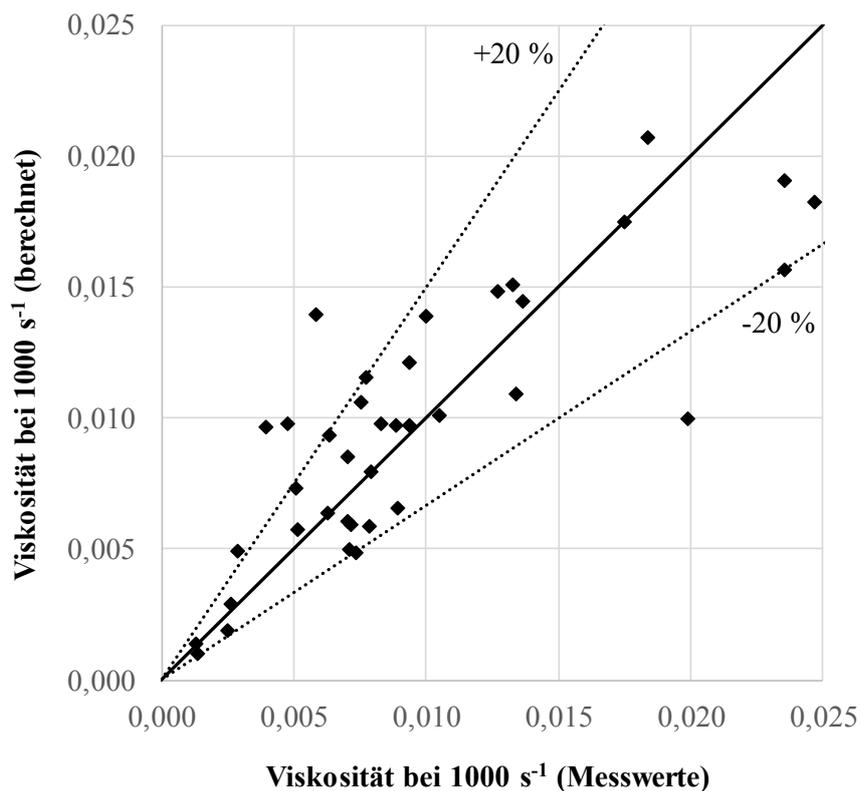


Abbildung A-5: Validitätsberechnung Viskositätsmodell: Messung und Berechnung mit dem rheologischen Modell nach Gleichung 4.44 auf Basis der Konzentration polymerer Substanzen, Viskosität bei 1000 s^{-1}

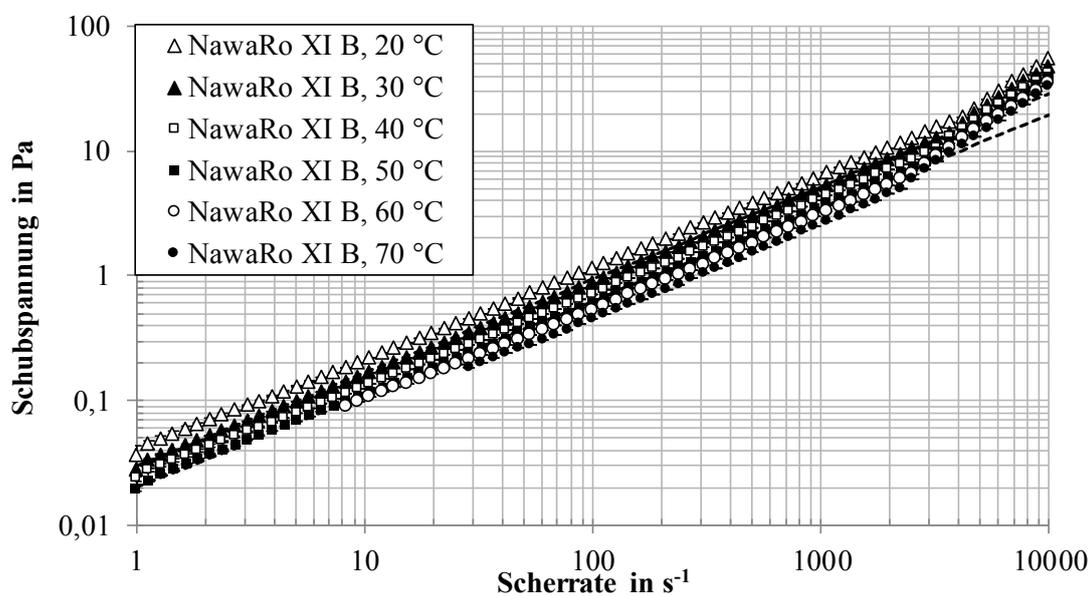


Abbildung A-6: Temperatureinfluss auf die Schubspannung von NawaRo XI B Zentrat, Anton Paar MCR 101

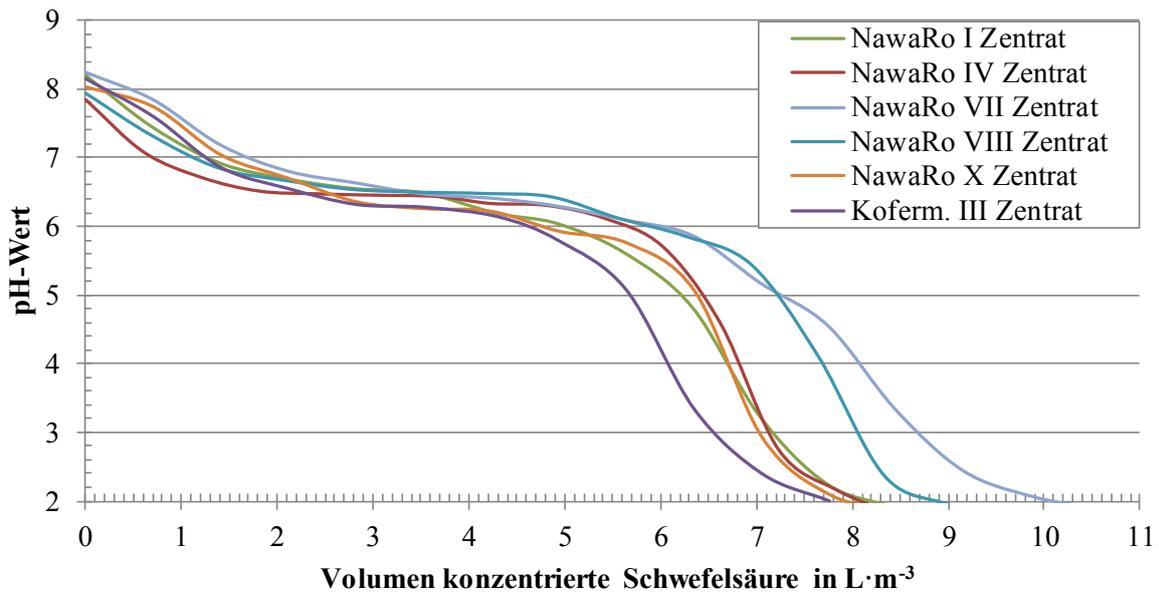


Abbildung A-7: Titrationskurven für NawaRo- und Kofermentations-Zentrats mit konzentrierter Schwefelsäure (95 – 97 Gew.-%)

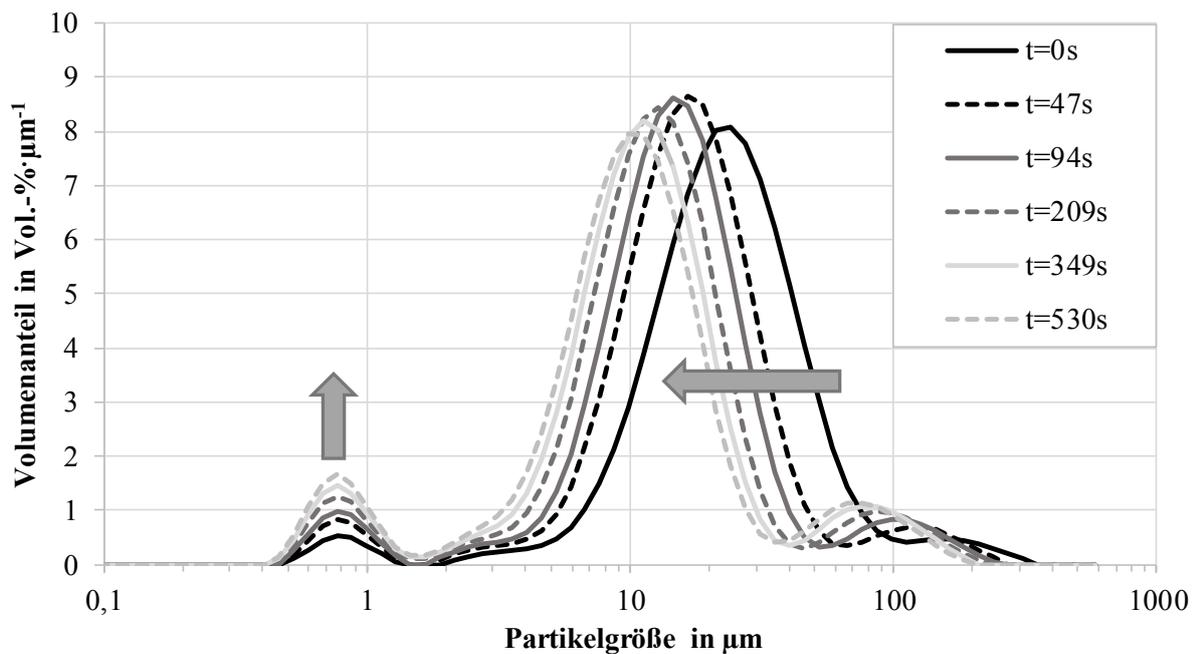


Abbildung A-8: Partikelgrößenverteilung NawaRo I A pH 2,0 bei Zwangskonvektion mit einer Kreiselpumpe, 2000 min⁻¹, Mastersizer S long bench

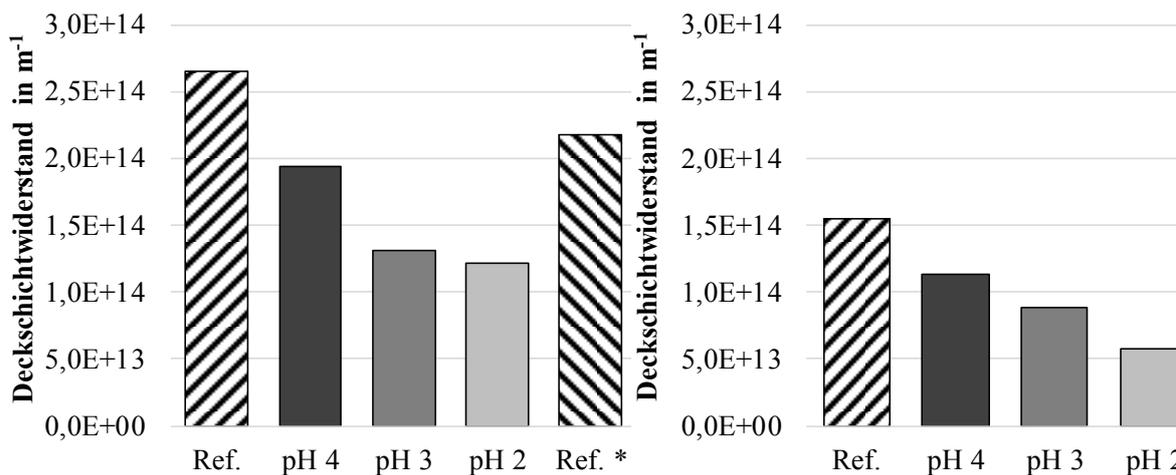


Abbildung A-9: Deckschichtwiderstand, NawaRo I A (links) und NawaRo XI G (rechts) in Abhängigkeit vom pH-Wert, Amicon 8200: PES Membran (40 nm), $\Delta p = 1,0 \pm 0,1$ bar, $\vartheta = 20 \pm 2$ °C, Rührer 120 ± 10 min^{-1} , Widerstand bei 10 – 15 % Ausbeute

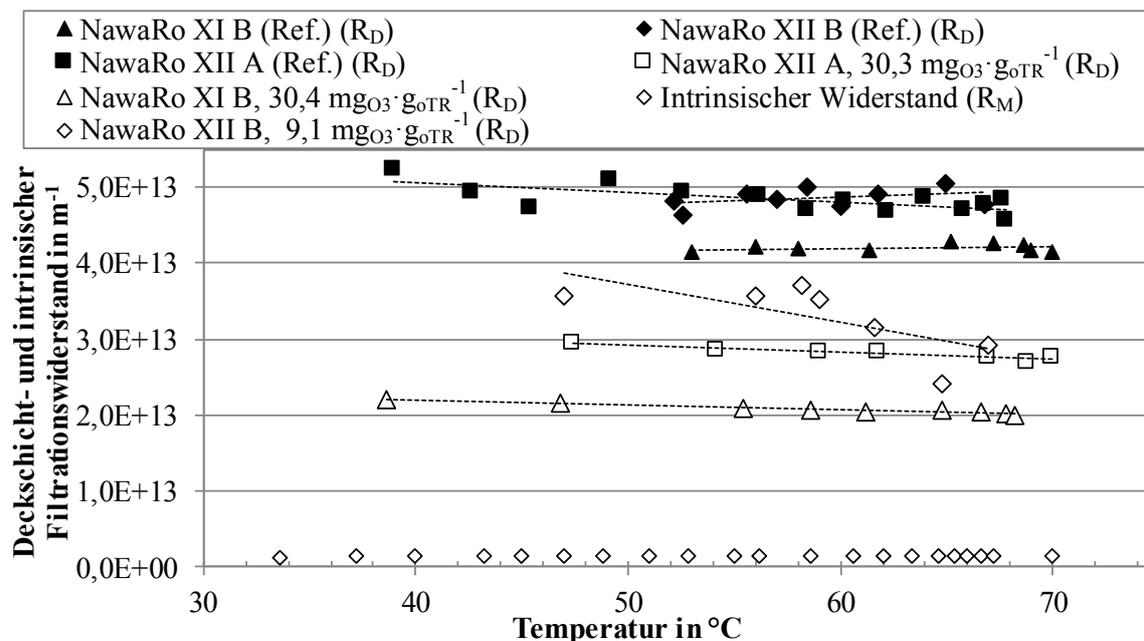


Abbildung A-10: Deckschichtwiderstände für NawaRo-Zentrate mit und ohne Ozon, Querstromfiltration: $\alpha-Al_2O_3/TiO_2$ (50 nm), $\Delta p = 1,15 \pm 0,01$ bar, $w = 2,46 \pm 0,08$ $m \cdot s^{-1}$, $\vartheta = 47,7 \pm 1,4$ °C, $d = 3,3$ mm, lineare Regression (gestrichelte Linien)

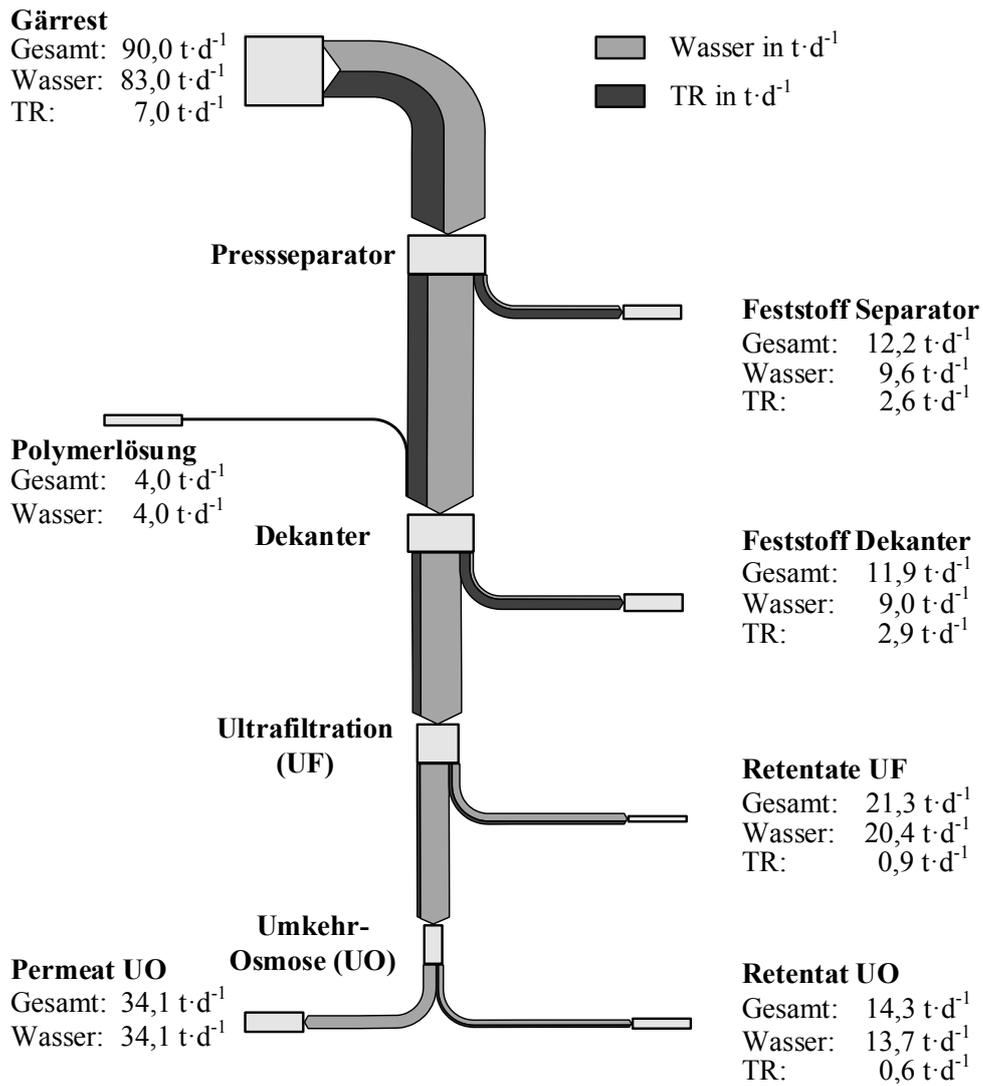


Abbildung A-11: Sankey-Diagramm (Standort 2) für den Gesamtmassenstrom, Wassermassenstrom und TR-Massenstrom

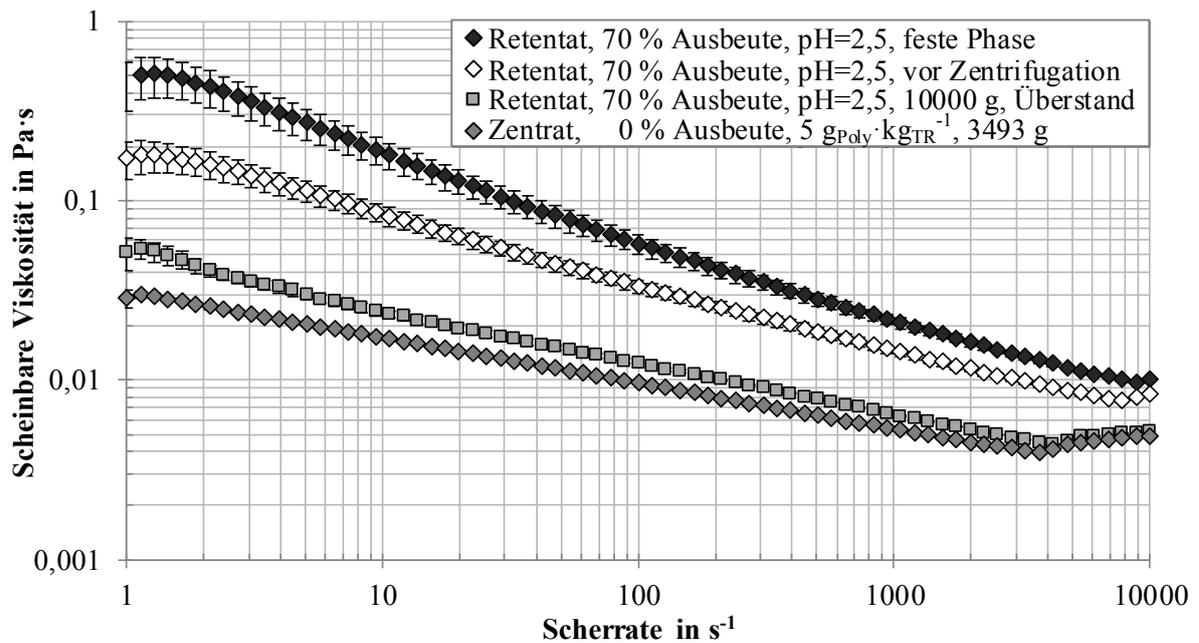


Abbildung A-12: Viskositätskurven (Standort 2) für den rezirkulierten Retentatstrom bei einer Schleudertzahl von 10000 g, angesäuert auf pH = 2,5

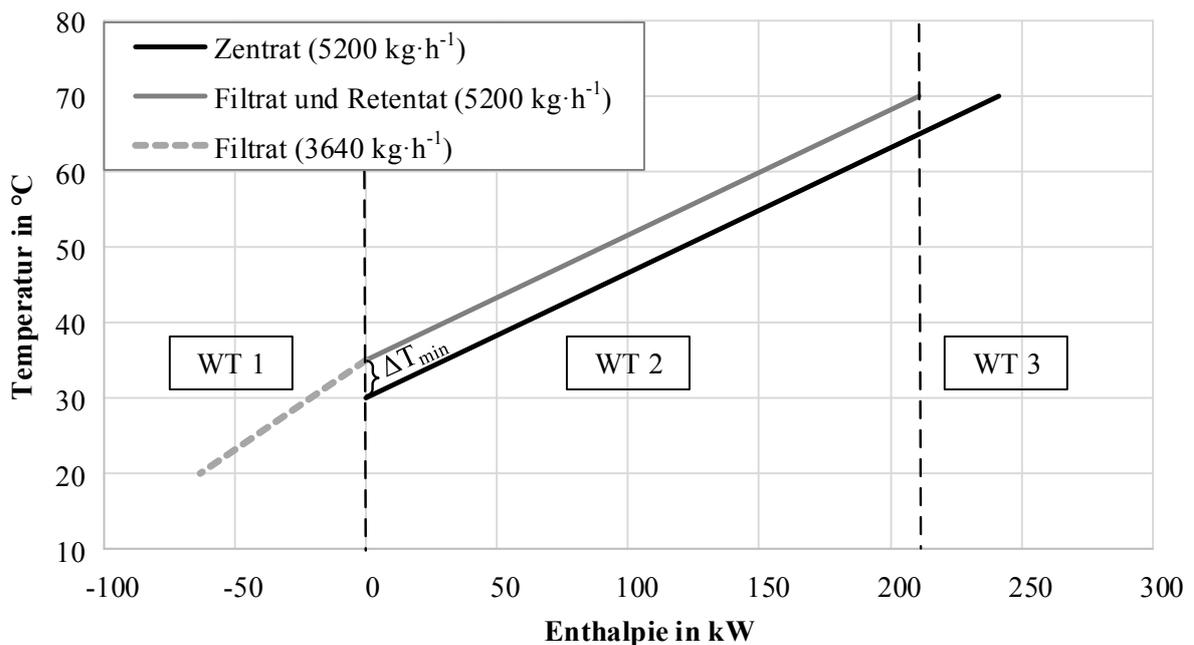


Abbildung A-13: Pinch-Analyse für die Ultrafiltration (ca. 50000 – 55000 t·a⁻¹ Maßstab, z.B. Standort 1), $\Delta T_{\min} = 5$ K

Tabelle A.1: Prozentuale Substratzusammensetzung der beprobten Biogasanlagen

Biogasanlage	Mais- silage	Gülle	GPS	Getreide	Mist	Gras- silage	Rest	Wasser
	in %							
NawaRo I	35,6%	27,5%	1,0%	2,2%	4,8%	13,9%	12,2%	2,7%
NawaRo II	51,1%	36,5%	2,9%	3,7%	4,0%	1,7%	0,0%	0,0%
NawaRo III	38,8%	0,0%	10,0%	0,0%	35,4%	9,4%	6,5%	0,0%
NawaRo IV	50,7%	31,8%	0,3%	11,9%	5,4%	0,0%	0,0%	0,0%
NawaRo V	41,2%	46,7%	12,1%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
NawaRo VI	59,5%	39,2%	1,2%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
NawaRo VII	96,3%	3,7%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
NawaRo VIII	5,1%	83,7%	0,0%	6,8%	2,9%	0,0%	1,6%	0,0%
NawaRo IX	57,0%	43,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
NawaRo X	23,6%	30,2%	8,7%	0,0%	1,2%	5,8%	30,5%	0,0%
NawaRo XI	34,4%	36,0%	4,2%	0,0%	0,0%	3,6%	21,9%	0,0%
NawaRo XII	0,0%	51,7%	0,0%	0,0%	11,7%	0,0%	36,7%	0,0%
Koform. I	Rückstände Biodieselproduktion und Lebensmittelabfälle (Anteil unbekannt)							
Koform. II	50 % Lebensmittelabfälle und 50 % Flotate							
Koform. III	50 % Lebensmittelabfälle und 50 % Flotate							
Koform. IV	100 % Lebensmittelabfälle							
Koform. V	Gülle und Öle/Fette (Anteile unbekannt)							
Koform. VI	---							
Koform. VII	Rückstände Biodieselproduktion und Lebensmittelabfälle (Anteil unbekannt)							

Tabelle A.2: Übersicht der im Projekt untersuchten Optimierungsansätze und -parameter
(grau= zielführend/weiterverfolgt, weiß= kein Effekt/nicht wirtschaftlich)

Optimierungsansatz	Optimierungs- medium	Konzentration/Bereich/Parameter
Optimierung Fest-/Flüssigtrennung Flockungsmittel (Polyacrylamide)	Gärrest	Differenzdrehzahl $n_{\text{diff}} = 3 \dots 13 \text{ min}^{-1}$ Polymer: $2 - 10 \text{ g}_{\text{poly}} \cdot \text{g}_{\text{TR}}^{-1}$; $\vartheta = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ Einwirkzeit Polymer $t = 0 \dots 7 \text{ min}$
Thermische Vorbehandlung	Gärrest	$\vartheta = 60 \dots 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\vartheta = 100 \dots 160 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\vartheta = 160 \dots 220 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = \text{Minuten} \dots \text{Stunden}$
Vorfiltration vor der Ultrafiltration	Separiertes Gärrest	$0,04 \text{ } \mu\text{m} - 11 \text{ } \mu\text{m}$; $\vartheta = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $p = 1 \text{ bar}_{\text{ü}}$
Enzyme (Lipase, Protease, Pektinase, Amylase, Cellulase)	Separiertes Gärrest	Je $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 3 \dots 10,5$; $\vartheta = 40 \dots 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$
UV-C Behandlung	Separiertes Gärrest	$65 \text{ W} \cdot \text{L}^{-1}$; $\vartheta = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 5 \text{ h}$
Ultraschall	Separiertes Gärrest	$100 \text{ W} \cdot \text{L}^{-1}$; $t = 15 \dots 120 \text{ min}$; $\vartheta = 20 \dots 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Wasserstoffperoxid	Separiertes Gärrest	6 Vol.-% bezogen auf Frischmasse; $\vartheta = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Ozon	Separiertes Gärrest	$10 \dots 80 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{g}_{\text{OTR}}^{-1}$; $\vartheta = 20 \dots 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Säurebehandlung	Gärrest + Separiertes Gärrest	$\text{pH} = 1 \dots 7$, $\vartheta = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Laugebehandlung	Separiertes Gärrest	$\text{pH} = 7 \dots 12$, $\vartheta = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Aerobe biologische Behandlung	Separiertes Gärrest	Impfschlamm aus kommunalem Klärwerk; $2 - 4,5 \text{ kg}_{\text{CSB}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$; $t = 2 \dots 3 \text{ Wochen}$; $\vartheta = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$