

Gewinnung eines Entstickungsmittels aus Gärresten (ReNOx)

Jan Lubensky, Markus Ellersdorfer
Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen
Umweltschutzes, A-8700 Leoben, Franz-Josef-Straße 18
vtiu@unileoben.ac.at

Kurzfassung

Die Synergieeffekte bei einem Verbundsystem einer Biogasanlage und einem Zementwerk können durch die gekoppelte Produktion und Verwertung von Biogas sehr weitgreifend sein. Neben dem CO₂-neutralen Einsatz von Biogas als Brennstoff stellt die Entwicklung eines neuartigen Verfahrens (Ionentauscher-Loop-Stripping) zur Herstellung eines Entstickungsmittels durch die stoffliche Verwertung von Ammonium aus Gärresten ein weiteres wichtiges Synergiepotential dar. Durch die Erweiterung einer konventionellen Strippung um ein Ionentauschersystem besteht die Möglichkeit, Ammonium aus flüssigen Gärresten von Biogasanlagen (oder auch Trübwässern von Kläranlagen) rückzugewinnen und z.B. einem Zementwerk als Entstickungsmittel zuzuführen bzw. zur Erzeugung eines hochwertigen konzentrierten Düngers zu verwenden.

Einleitung- Projekthintergrund

Energieintensive Produktionsprozesse der Baustoffindustrie bieten die Möglichkeit zur industriellen Produktion und Verwertung von Biogas als CO₂-neutralen Brennstoff. Der standortnahe Betrieb von Biogasanlagen (BGA) im Verbund mit Anlagen der Baustoffindustrie (z.B. Zementwerken) ist ein Konzept, welches für beide Technologien (Wettbewerbs-)Vorteile bietet. So kann unaufbereitetes Biogas direkt als Brennstoff ohne Umwandlungsverluste, Abwärme oder Aufbereitungsaufwand genutzt werden, da ein Einsatz mit Gasbrennern am Zementwerk möglich ist und H₂S im Zementprozess zu SO₂ umgewandelt und in den Klinker eingebunden wird. Ungenützte Abwärme aus dem Zementprozess kann auf verschiedenen Temperaturniveaus für die Fermenterheizung (35-55°C) und eine Hygienisierung (70-80°C) der Substrate verwendet werden. [1]

Als Reststoffe des anaeroben Abbaus entstehen an Biogasanlagen Gärreste, wässrige Lösungen mit Trockensubstrat-Gehalten von 4 - 10 [%], welche neben nicht abbaubaren Substratbestandteilen signifikante Mengen an Stickstoff, vorwiegend in Form von Ammonium, enthalten. [2, 3]

Nach einer Fest/Flüssig-Trennung der Gärreste soll im gegenständlichen Projekt die Flüssigphase mittels eines neu entwickelten Verfahrens (Ionentauscher-Loop-Stripping) gereinigt und dadurch wieder als Prozesswasser rückgeführt werden, ohne die Qualitätseigenschaften des flüssigen Gärrests negativ zu beeinflussen, wie es beispielsweise bei einer konventionellen Strippung durch pH-Anpassungen zu Aufsalzungen vorkommen kann. Beim angestrebten Verfahren kann Ammonium aus der Flüssigphase in konzentrierter Form als Dünger aber auch als industriell einsetzbares Entstickungsmittel mit dem Vorteil eines ganzjährigen Bedarfs und einer Entlastung des Stickstoffkreislaufs in landwirtschaftlich intensiv genutzten Regionen produziert werden. [1] Der Hauptschwerpunkt liegt daher auf der Gewinnung eines industriell einsetzbaren Entstickungsmittels aus flüssigen Gärresten (ReNOx) durch stoffliche Verwertung von Ammonium.

Methoden und Verfahren

Zur gezielten Gewinnung eines industriellen Entstickungsmittels aus der Gärrestflüssigphase wird ein neuartiges Verfahren (Ionentauscher-Loop-Stripping) entwickelt, denn grundsätzlich ist die NH_4^+ -Konzentration in Gärresten aufgrund des Energie- und Chemikalienbedarfs für eine wirtschaftliche Strippung zu gering, für ein reines Ionentauschverfahren wiederum zu hoch. Durch Kombination der beiden Verfahren kann entkoppelt vom Gärrestkreislauf ein konzentrierter Regenerationsmittelstrom erzeugt werden, welcher mit niedrigerem Energie-/Chemikalienbedarf bzw. geringerer Anlagengröße gestrippt werden kann. Aus dem Strippgas wird in weiterer Folge entweder eine NH_3 -Lösung durch Rektifikation/Kondensation oder eine Ammoniumsulfatlösung durch saure Wäsche erzeugt.

Auf Grund ihrer Selektivität für die Abtrennung von NH_4^+ aus der Gärrestflüssigphase werden Zeolithe als Ionentauschermaterialien verwendet, welche als natürliches Material im Gegensatz zu anderen Ionentauschern (Harze usw.) in großen Mengen verfügbar, regenerierbar, kostengünstig und robust sind. Zeolithe sind Alumosilikate, welche unterschiedliche, dreidimensionale Gerüststrukturen aus SiO_4^- und AlO_4^- -Tetraedern bilden, wodurch Zeolithe Moleküle bestimmter Größe aufnehmen und aufgrund der Ladungsverhältnisse adsorbieren können. Vor allem Kationen weisen im Zeolith eine hohe Mobilität auf, was zu einem erleichterten Ionenaustausch führt. [4]

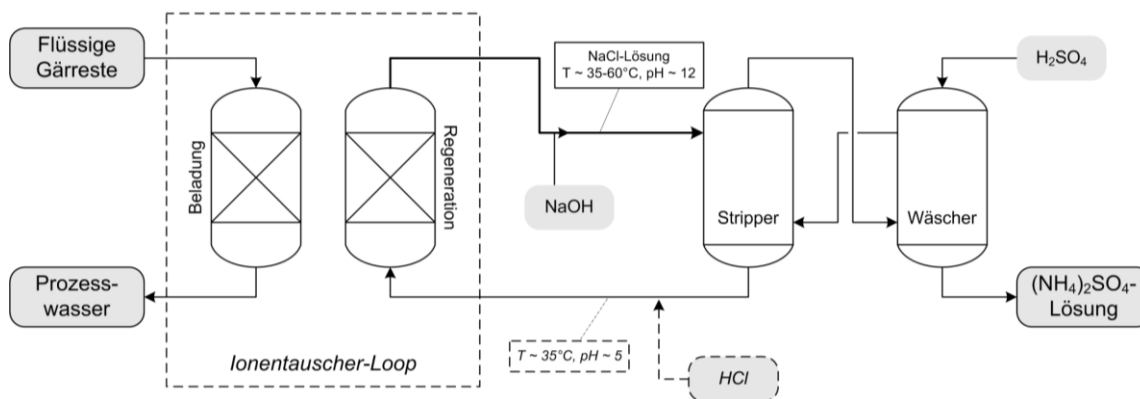


Abbildung 1: Prozessschema des Ionentauscher Loop Strippings

In dem in Abbildung 1 dargestellten Fließschema ist der Ionentauscher-Loop-Stripping Prozess dargestellt, welcher im Gegensatz zu einer klassischen Strippung um ein Ionentauscher-System erweitert ist. Bei diesem Verfahren wird die Flüssigphase des Gärrestes über ein Zeolith-Festbett geleitet, wobei sich durch einen Kationenaustausch das in Lösung befindliche Ammonium an den Zeolith bindet (Beladen) und der Gärrest entfrachtet wird. Dem Beladezyklus folgt der Regenerationszyklus, in welchem das am Zeolith gebundene Ammonium wieder in die Flüssigphase überführt wird. Dies geschieht durch das Bereitstellen eines Überschusses an austauschbaren Kationen (z.B. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} oder Mg^{2+}) in der Regenerationslösung. Aus dieser wird dann letztlich durch eine (Luft-)Strippung, bei der das Ammonium als Ammoniak durch Anhebung des pH-Wertes ausgetrieben und in einem darauffolgenden sauren Wäscher ausgewaschen wird, gereinigt und eine konzentrierte, ammoniumhältige Lösung gewonnen. [4]

Aufbau einer Technikumsanlage

Im ersten Jahr des dreijährigen, FFG-geförderten Projekts wird eine Technikumsanlage geplant und aufgebaut. Mit dieser modular aufgebauten Versuchsanlage sollen durch ein umfangreiches Versuchsprogramm Erkenntnisse gewonnen werden, um im weiteren Projektverlauf eine Demoanlage zu planen und aufzubauen, welche direkt an einer

Kläranlage in Versuchsbetrieb gehen soll. Die Technikumsanlage, welche Ende 2014 am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik in Leoben aufgebaut wurde, besteht in Summe aus zwei gekoppelten Kreisläufen (siehe Abbildung 2): einem Beladekreislau, um Ammonium aus der Flüssigphase von Gärresten an Zeolith (Ionentauscher) auszuwaschen, und einem Regenerationskreislauf, um den Zeolith während einer simultan laufenden Strippung wieder zu regenerieren. Die Anlage ist mit drei separaten Ionentauscherkolonnen (R1 – R3) ausgestattet, um eine Betriebsweise mit mehreren, nacheinander ablaufenden Zyklen realisieren zu können. Die Dimensionierung und der gewählte Aufbau ergibt sich aus bereits durchgeführten Vorversuchen mit einer Laboranlage, welche längere Regenerationszeiten im Vergleich zu Beladezeiten gezeigt haben, sodass hier ein kontinuierlicher Beladezyklus mit drei Reaktoren gefahren werden kann. Es wird je ein Reaktor beladen, während zwei Reaktoren zeitgleich regeneriert werden.

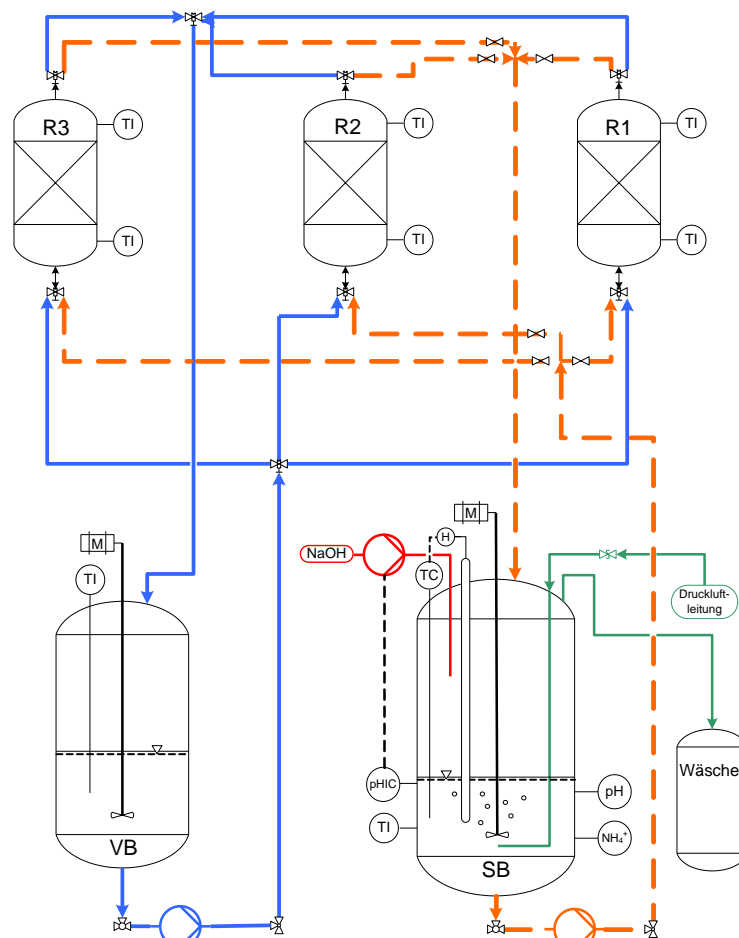


Abbildung 2: Vereinfachtes Verfahrensfliesschema der Technikumsanlage - links der Vorlagebehälter zur Zeolithbeladung (ca. 20 l Gesamtvolumen) und rechts der Strippbehälter zur Zeolithregeneration (ca. 30 l Gesamtvolumen)

Zusammenfassung, Versuchsplanung und Ausblick

Die Inbetriebnahme der Technikumsanlage (siehe Abbildung 3) wurde im Jänner 2015 durchgeführt und in weiterer Folge wird eine kontinuierliche Betriebsweise erarbeitet. Eine essentielle Fragestellung ergibt sich im Bereich des als Ionentauschermaterial verwendeten Zeoliths (Klinoptilolith), denn entgegen der bisherigen Laborversuche wird die Regeneration nicht mit konzentrierten Salzlösungen (NaCl) sondern direkt mit Natronlauge bei höheren pH-Werten betrieben. Dadurch kann kontinuierlich gestrippt und ein dauerhaft hohes Konzentrationsgefälle zwischen der Regenerationsflüssigkeit und dem Zeolith realisiert werden. Zusätzlich dazu wird auf diese Art einerseits der

Chemikalienbedarf und andererseits die Anreicherung von Fremdionen (z.B. Cl^- aus NaCl) so gering wie möglich gehalten.

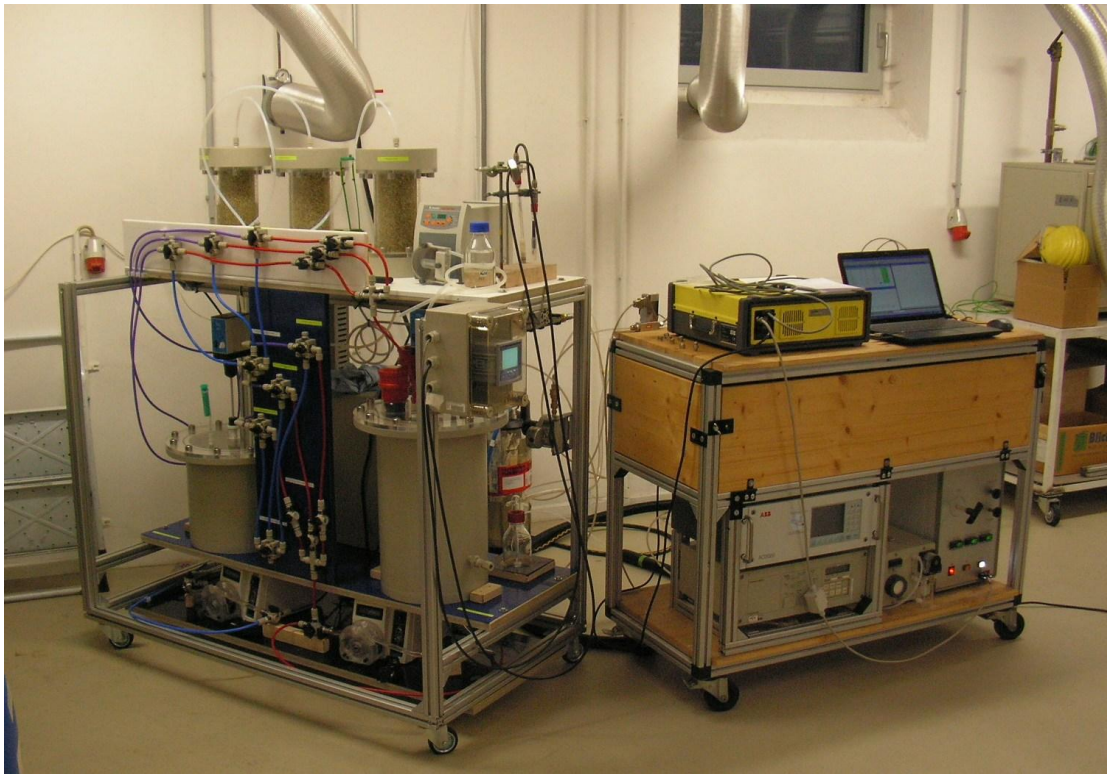


Abbildung 3: Technikumsanlage (links) mit nachgeschalteter Gasanalyse – FTIR (rechts)

Durch selektive Entfrachtung und Recycling der Flüssigphase von Gärresten, welche ca. 90% der Gärrestgesamtmasse ausmacht, soll am Ende des Projektes ein alternativer Weg zur Verwertung von Stickstoff ohne Einschränkungen einer landwirtschaftlichen Gärrestaubsbringung (Ausbringungsbeschränkungen, N-Verluste, Nitrat-Problematik) entwickelt werden. Als mögliche Quelle für Entstickungsmittel kommen dabei Gärreste bestehender Biogasanlagen bzw. Trübwässer kommunaler Kläranlagen in Frage, an denen häufig Probleme aufgrund des Ammoniumgehaltes in der Flüssigphase auftreten (Frachten bei Indirekteinleitung, NH_4^+ -Hemmung Fermenter, Rückbelastung). [1]

Das Ziel des Projektes liegt in der Entwicklung eines kompakten Nachrüstaggregates für Biogas- und Kläranlagen zur Gewinnung eines vermarktaren Entstickungsmittels aus flüssigen Gärresten bzw. Trübwässern.

Literatur

- [1] Ellersdorfer, M.: Integrierte Produktion und Verwertung von Biogas in Zementwerken, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2012.
- [2] Bayerisches Landesamt für Umwelt: Biogashandbuch Bayern - Materialienband, Einsatz als Dünger und Inverkehrbringen der Gärreste (Kap. 2.2.7, Stand: Dezember 2009); Wendland, M., Geiger, H. (Autoren), Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.), Augsburg, 2009.
- [3] Poetsch, E., Pfundtner, E., Resch, R. et al.: Stoffliche Zusammensetzung und Ausbringungseigenschaften von Gärresten aus Biogasanlagen, in: Bundesanstalt für alpenländische Landwirtschaft Gumpenstein (Hrsg.), 10. Alpenländisches Expertenforum (18.-19. März 2004), Irnding, 2004.
- [4] Tomlinson A.A.G.: Modern zeolites: structure and function in detergents and petrochemicals, Materials science foundations (S.1422-3597), Trans Tech Publications, Enfield, New Hampshire, 1998.