



lebensministerium.at

# **Effiziente Ammoniumentfernung mit Hilfe von Membrankontakto**





## Nachhaltig für Natur und Mensch / *Sustainable for nature and mankind*

### Lebensqualität / *Quality of life*

Wir schaffen und sichern die Voraussetzungen für eine hohe Qualität des Lebens in Österreich / *We create and we assure the requirements for a high quality of life in Austria*

### Lebensgrundlagen / *Bases of life*

Wir stehen für versorgende Verwaltung und verantwortungsvolle Nutzung der Lebensgrundlagen Boden, Wasser, Luft, Energie und biologische Vielfalt. / *We stand for a preventive conservation as well as responsible use soil, water, air, energy and biodiversity*

### Lebensraum / *Living environment*

Wir setzen uns für eine umweltgerechte Entwicklung und den Schutz der Lebensräume in Stadt und Land ein. / *We support an environmentally friendly development and the protection of living environments in urban and rural areas.*

### Lebensmittel / *Food*

Wir sorgen für die nachhaltige Produktion insbesondere sicherer und hochwertiger Lebensmittel und nachwachsender Rohstoffe. / *We ensure sustainable production in particular of safe and high-quality food as well as renewable resources*

#### Impressum

##### Medieninhaber, Herausgeber, Copyright:

Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft,  
Sektion III Landwirtschaft und Ernährung,  
Stubenring 12, 1010 Wien

Alle Rechte vorbehalten

##### Gesamtkoordination:

A.o. Univ. Prof. DI. Dr. Werner Fuchs (BOKU Wien, IFA Tulln, Inst. Umweltbiotechnologie)  
DI. Benjamin Lauterböck (BOKU Wien, IFA Tulln, Inst. Umweltbiotechnologie)

##### AutorInnen:

DI. Benjamin Lauterböck (BOKU Wien, IFA Tulln, Inst. Umweltbiotechnologie)  
Thomas Germ (Fachhochschule Wr. Neustadt, Standort Tulln an der Donau)  
DI. Georg Lorber (BOKU Wien, IFA Tulln, Inst. Umweltbiotechnologie)  
Martin Baumgartner (BOKU Wien, IFA Tulln, Inst. Umweltbiotechnologie)  
M.Sc. Anita Ramler (Fachhochschule Wr. Neustadt, Standort Tulln an der Donau)  
DI. Gunther Liebhard (BOKU Wien, IFA Tulln, Inst. Umweltbiotechnologie)  
A.o. Univ. Prof. DI. Dr. Werner Fuchs (BOKU Wien, IFA Tulln, Inst. Umweltbiotechnologie)

Besonderer Dank für die Bereitstellung von relevantem Datenmaterial sowie der

kritischen Durchsicht der Manuskripte an:  
Fachabteilungen des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Fachverband der Nahrungs- und Genussmittelindustrie, Agrarmarkt Austria Marketing GmbH  
Wien, Dezember 2020

##### Layout:

ZS communication + art GmbH

##### Bildnachweis, Produktion und Druck:

Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft

**Gedruckt auf chlorfrei gebleichtem Papier mit Pflanzenfarben.**



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>6</b>
Ammoniumproblematik auf Kläranlagen .....	6
Ammoniumproblematik in anaeroben Vergärungsprozessen .....	8
Potentielle Lösung: Membrankontaktoren .....	8
Verfahrensprinzip und Unterschied zu anderen Membrantrennprozessen .....	8
Ammoniakentfernung mittels Membrankontaktoren .....	10
Vorteile von Membrankontaktoren und offene Problemstellungen .....	11
<b>ZIELSETZUNG .....</b>	<b>13</b>
<b>ARBEITSPAKET 1 - DIE MEMBRAN.....</b>	<b>14</b>
Zielsetzung.....	14
Methodik .....	14
Auswahl unterschiedlicher Membranen .....	14
Versuchsaufbauten.....	15
Analysen .....	17
Berechnungen.....	18
Ergebnisse.....	19
Kontaktwinkelmessungen .....	19
Bubble Point Test.....	19
Porosität .....	20
Transferkoeffizient .....	21
Auswahl einer geeigneten Membran .....	21
Zusammenfassung.....	22
<b>ARBEITSPAKET 2 - TESTMODULE UND VERSUCHSREAKTOREN.....</b>	<b>23</b>
Zielsetzung.....	23
Methodik .....	23
Die Entwicklung von Membranmodulen.....	23
Modultest .....	25
Aufbau von Versuchsreaktoren .....	26
Messungen des kontinuierlichen Versuches .....	26
Ergebnisse.....	27
Entwicklung von Membranmodulen .....	27
Vorversuche.....	27
Auswahl des Testmoduls .....	28

Versuchsreaktoren im kontinuierlichen Betrieb .....	29
Zusammenfassung.....	32
<b>ARBEITSPAKET 3 - EVALUATION VON VERFAHRENSPARAMETERN.....</b>	<b>33</b>
Zielsetzung.....	33
Methodik .....	33
Ermittlung der ausschlaggebenden Verfahrensparameter .....	33
Ermittlung der Basisdaten .....	33
Optimierte Prozessentwicklung.....	36
Ergebnisse.....	36
Transfer beeinflussende Verfahrensparameter .....	36
Basisdaten für die Modellentwicklung .....	38
Zusammenfassung.....	39
<b>ARBEITSPAKET 4 - MODELENTWICKLUNG ZUR PROZESSOPTIMIERUNG.....</b>	<b>41</b>
Zielsetzung.....	41
Methodik .....	41
Das Basismodell.....	41
Fertiggestelltes Simulationsmodell .....	42
Ergebnisse.....	42
Das Basismodell.....	42
Fertiggestelltes Simulationsmodell .....	44
Zusammenfassung.....	51
<b>ARBEITSPAKET 5 - LANGZEITVERSUCHE UNTER REALEN BEDINGUNGEN.....</b>	<b>52</b>
Zielsetzung.....	52
Methodik .....	52
Anerobe Vergärung unter unterschiedlichen Prozessbedingungen .....	52
Untersuchung der Membranstabilität.....	53
Membranreinigung.....	55
Die Testanlage im Technikumsmaßstab .....	57
Ergebnisse.....	59
Membrankontaktoren im Biogasprozess unter verschiedenen Verfahrensbedingungen .....	59
Untersuchungen der Membranstabilität.....	64
Membranreinigung.....	66
Versuche im Technikumsmaßstab.....	69
Darstellung des Gesamtprozesses.....	72
Zusammenfassung.....	73



<b>ABLAUF DER ARBEITEN</b> .....	<b>74</b>
<b>FINANZEN</b> .....	<b>76</b>
<b>DISSEMINATION</b> .....	<b>77</b>
<b>DISKUSSION UND ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>79</b>
<b>LITERATUR</b> .....	<b>81</b>

# Einleitung

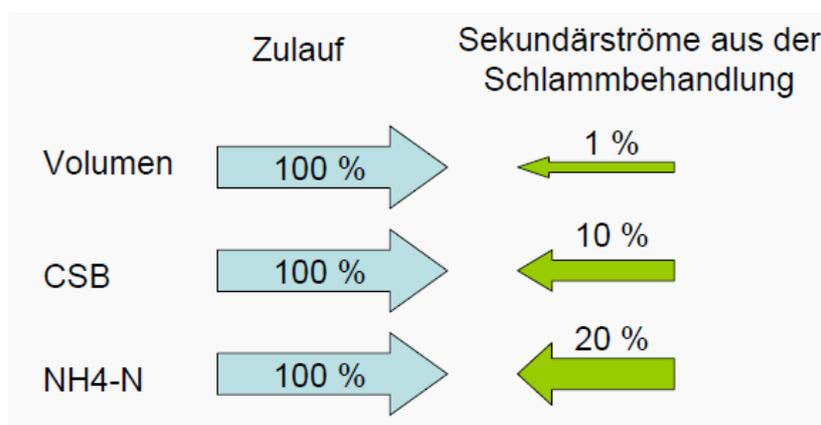
Stickstoffverbindungen wie Ammonium stellen ein hohes Belastungspotential für die Umwelt dar. Zum einen ist Ammonium fisch-toxisch, zum anderen führen Ammoniumbelastungen in Gewässern zur Eutrophierung bzw. Überdüngung und einem damit verbundenen starken Algenwachstum. Besonders betroffen von diesem Umstand sind sowohl Flüsse mit geringer Fließgeschwindigkeit als auch Seen. Der Prozess der Eutrophierung wird durch die Verbreitung blaugrüner Algen, einer geringeren Lichtdurchlässigkeit sowie der Erschöpfung von Sauerstoff in den Oberflächengewässern durch Reduktion von Ammoniumverbindungen, hervorgerufen. Er führt zum Absterben der im Gewässer lebenden Fauna sowie der Erzeugung von für Tier und Mensch toxischer Verbindungen. Aus diesem Grund gilt es die Ammoniumemissionen in die Umwelt möglichst gering zu halten. Quellen von großen Mengen an Ammonium sind besonders der Ablauf von Kläranlagen und der Gärrest Biogasreaktoren von Biogasreaktoren. Deshalb bietet sich dort der Einsatz eines effizienten Verfahrens zur Ammoniumentfernung besonders an. Im Zuge dieser Studie wurde ein neuartiges Verfahren getestet, welches sich speziell für den Einsatz in partikelreichen Lösungen anbietet – Membrankontaktoren in offenen Hohlfasermodule.

## Ammoniumproblematik auf Kläranlagen

Infolge der gesetzlichen Verschärfung der Ablaufanforderungen bezüglich Stickstoffverbindungen kam es in den 90er Jahren zu einer Welle von Erweiterungen der Reaktionsvolumina in der biologischen Reinigungsstufe von Kläranlagen. Im Betrieb vieler erweiterter Anlagen zeigte sich, dass die Leistungsreserve von Kläranlagen aufgrund der einzuhaltenden Grenzwerte durch die Verschärfung kleiner geworden ist. Die Zunahme der Stickstoffbelastung im Kläranlagenzulauf erfordert daher auch heute noch Kläranlagenerweiterungen und –optimierungen.

In den letzten Jahren ist das Thema der Rückbelastung kommunaler Anlagen durch Prozesswasser aus der Schlammbehandlung immer mehr ins Interesse der Betreiber gerückt. Dieses Prozesswasser fällt als Überstandswasser aus Eindickern, als Trübwasser aus dem Faulturm sowie als Zentrat aus den Entwässerungsaggregaten an. Je nach Entsorgungspfad des Klärschlammes können weiters noch Kondensat aus der Klärschlamm-trocknung oder Wässer der Rauchgaswäsche aus der Verbrennung den Anteil an Prozesswasser, die Rückbelastung verursachen, mit eingebunden werden.

Die Teilströme des Prozesswassers sind mengenmäßig klein, aber in ihrer Belastung hochkonzentriert und stellen somit eine erhebliche Mehrbelastung der Kläranlage dar (Abbildung 1).



**Abbildung 1:** Gegenüberstellung der in die Kläranlage zugeführten Abwassermengen bzw. –inhaltsstoffe aus dem Zulauf und der Rückbelastung



Die angespannte finanzielle Situation der meisten Städte und Gemeinden und der dadurch bedingt eingeschränkte Spielraum für Investitionen führen bei Kläranlagenbetreibern und -planern zu verstärkten Überlegungen bezüglich Kosteneinsparungen bei notwendigen Verbesserungsmaßnahmen. Um Rückbelastungen einer Kläranlage durch Prozesswasserströme zu verringern, wird daher in letzter Zeit vermehrt auf eigene Behandlungsstufen gesetzt, in denen gezielt vor allem die hohen Stickstofffrachten entfernt werden.

In Tabelle 1 sind derzeit mögliche Verfahrensvarianten zur Entfernung von Stickstoffverbindungen aus Prozesswässern bzw. hoch belasteten Abwässern angeführt, von denen jedes jedoch gewisse Nachteile besitzt. Auch wenn die genannten Verfahren eine Entlastung der Kläranlage bieten, ist der damit verbundene Aufwand hoch, sodass die Wirtschaftlichkeit nur in einer geringen Anzahl der Fälle gegeben ist. Verfahren zur Reduktion der Stickstoffrückbelastung sind daher bisher nur wenig verbreitet, wobei am ehesten noch Strippverfahren zum Einsatz kommen (Bonmati und Flotats, 2003; Lei et al. 2007).

**Tabelle 1:** Derzeit eingesetzte Verfahren zur Ammoniak- /Ammoniumentfernung und deren Nachteile

N - Entferungsverfahren	Nachteile des Verfahrens
Biologische Hochleistungsverfahren	<ul style="list-style-type: none"> <li>- hoher Energiebedarf für Sauerstoffversorgung</li> <li>- hoher Platzbedarf</li> <li>- nur für geringe Konzentrationen geeignet aufgrund einer Vielzahl von Hemmwirkungen auf die Biozönose</li> <li>- bei geringem C/N Verhältnis zusätzliche Kohlenstoffquelle notwendig</li> </ul>
Luft- oder Dampf-Strippung des Ammoniaks	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Verstopfungsanfälligkeit der Strippskolonnen, daher weitreichende Vorbehandlung zur Partikelentfernung notwendig</li> <li>- hoher Verfahrensaufwand für mehrstufigen Prozess</li> <li>- hoher thermischer Energiebedarf</li> <li>- Aufgrund von Ausfällungen häufige chemische Reinigung der Strippskolonne bzw. Wärmetauscher notwendig</li> </ul>
Ultrafiltration mit nachfolgender Umkehrosiose	<ul style="list-style-type: none"> <li>- sehr hoher Energieaufwand</li> <li>- umfangreiche Vorbehandlung zur Partikelentfernung notwendig</li> <li>- nur sinnvoll bei sehr hohen Anforderungen an die Ablaufqualität, z.B. bei Aufbereitung bis zu Brauchwasserqualität</li> </ul>
MAP - Fällung (Magnesium-Ammonium-Phosphat)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- hoher Chemikalienbedarf</li> <li>- es verbleibt eine Restkonzentration an Phosphat, das seinerseits wiederum als Algennährstoff wirkt und daher im Ablauf unerwünscht ist</li> </ul>

## Ammoniumproblematik in anaeroben Vergärungsprozessen

Speziell Gärreste von Biogasanlagen spielen trotz des Einsatzes verbreiteten Einsatzes von mineralischen Düngern eine wichtige Rolle in der Landwirtschaft. Üblich ist die direkte Ausbringung von unbehandelten Gärresten in flüssiger Form. Der hohe Flüssigkeitsanteil im Gärrest macht einen Transport über weite Strecken jedoch unrentabel und die Lagerung aufwendig. Die übermäßige Düngung von landwirtschaftlichen Flächen mit Gärresten hat mehrere umweltrelevante Nachteile. Zum einen die resultierende Grundwasserverunreinigung durch Nährstoffüberschüsse, zum anderen ist bekannt, dass bis zu 50% des organisch und mineralisch gebundenen N in der Gülle als Ammoniak, Lachgas oder Stickstoffoxid abgegeben wird. Stickstoff dient somit nicht mehr zur Düngung sondern emittiert als Treibhausgas in die Umwelt. Erforderlich ist ein gutes Düngemittelmanagement und angepasste Ausbringverfahren um Emissionen zu verringern. Wünschenswert ist eine besser geeignete Formulierung des Düngemittels durch Aufkonzentrierung und Nährstoff-Fixierung. Dies könnte zu einer wesentlichen Entschärfung der genannten Problematik führen.

Neben der Gärrestproblematik gibt es auch einen direkten negativen Effekt auf die Effizienz des Biogasprozesses durch Stickstoff. Speziell Abfallarten wie Schweine- und Hühnermist oder Schlachthausabfälle sind im Allgemeinen für anaerobe Vergärung geeignet, aufgrund ihres hohen Gehalts an Ammoniak ist eine effiziente Biogasproduktion jedoch oft nur schwer möglich (Chen et al., 2008). In der Literatur ist eine Vielzahl von kritischen Ammoniakkonzentrationen, welche Hemmungen verursachen, zu finden. Konzentrationen die eine 50%ige Reduktion der Methanproduktion verursachen liegen in einem Bereich von 1,7 bis 14 g/L. Diese breite Spannweite ist auf Unterschiede in Substraten, Inokula, Umgebungsbedingungen (Temperatur, pH) und Anpassungszeiten zurückzuführen. Niedrige Konzentrationen von Ammoniak sind notwendig als Nährstoffquelle, höhere führen aber zu einer Hemmung der Mikroorganismen. Freies Ammoniak diffundiert in die Zellen und verursacht dort ein Protonenungleichgewicht oder stört den Stoffwechsel von Mikroorganismen. Methanogene Mikroorganismen sind die am wenigsten toleranten gegen Ammoniak. In Folge der Hemmung kommt es deshalb zu einer Abnahme der Reaktorleistung und einer Ansammlung von VFA (Hansen et al., 1998).

Es wurden bereits einige Methoden zur Ammoniakentfernung aus dem Gärrest von Biogasanlagen oder zur Behebung der Hemmung direkt im anaeroben Prozess untersucht. Einige davon sind: Ammoniakstrippung, Ammoniakstrippung durch Recycling von Biogas, Ionenaustausch, Magnesium-Ammonium-Phosphat-Fällung, Anpassung der Mikroorganismen, Co-Vergärung, Verdünnung des Reaktorinhalts, Erweiterung des CSB:TKN-Verhältnisses, Beifügung von Spurenelementen oder biologische Stickstoffeliminierungsprozesse (Wirthensohn et al., 2009; Resch et al., 2011). Stickstoffentfernung in der anaeroben Vergärung ist jedoch noch kein etablierter Prozess. Nur wenige Verfahren haben das Potential in die anaerobe Vergärung integriert zu werden, um dort die Ammoniumkonzentration zu senken.

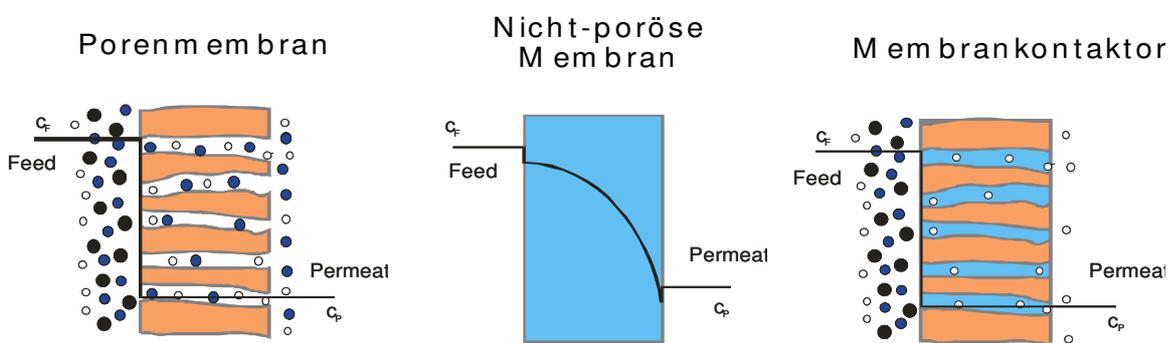
## Potentielle Lösung: Membrankontaktoren

### Verfahrensprinzip und Unterschied zu anderen Membrantrennprozessen

Die Membrantechnik bietet eine Reihe von Trennoperationen und ist für eine Vielzahl von technischen Anwendungen unverzichtbar geworden. Je nachdem, ob die Membran aus Poren besteht, die unter einem Mikroskop sichtbar sind oder eine homogene Struktur aufweisen, werden sie als poröse oder nicht poröse Membranen klassifiziert. Die eingesetzten Membranen werden u.a. durch die Porengröße bzw. den „molecular weight cut-off“ (MWCO) oder durch den Rückhalt von unterschiedlichen Ionen charakterisiert.

Bei Membrantrennverfahren können aufgrund der Art des Stofftransport zwei Gruppen unterschieden werden: Membranverfahren mit diffusem Stofftransport durch nicht poröse Membranen, wie z.B. Umkehrosmose-, Gaspermeation sowie Pervaporation, und Membranverfahren mit konvektivem Stofftransport durch poröse Membranen, wie z.B. Mikrofiltration und Ultrafiltration.

Neben diesen konventionellen Membrantrennverfahren in denen wässrige Lösungen durch die Membran gereinigt werden, können Membranen auch als reine Trennschicht zwischen zwei Phasen eingesetzt werden. Diese neuartigen Systeme werden Membrankontaktoren genannt. Sie sind eine logische Erweiterung des Einsatzes von Membranen über konventionelle Verfahren hinaus und stellen einen dritten möglichen Fall, nämlich einen diffusen Stofftransport durch poröse Membranen dar. Abbildung 2 zeigt die Grundsätze des Stoffübergangs für die drei verschiedenen Arten von Membranen (Merlin und Rautenbach, 2007; Gabelman und Hwang, 1999).



**Abbildung 2:** Prinzipien des Massentransportes in unterschiedlichen Membranverfahren: Porenmembran, nicht poröse Membran, Membrankontaktor

Membrankontaktoren unterscheiden sich grundsätzlich von anderen Membrantrennverfahren, da die Membran selbst keine speziellen Eigenschaften wie Selektivität zur Trennung des Stoffgemisches aufweist. Die Membran dient vielmehr als reine Austauschfläche zwischen zwei Phasen.

Die Phasentrennung beruht auf der gezielten Immobilisierung der Phasengrenzfläche an der Membran. Dies kann beispielsweise durch die Auswahl eines Membranwerkstoffs, der bevorzugt von einer der beiden Phasen benetzt wird, erreicht werden. Diese Phase flutet die Membranporen und hindert die nichtbenetzende Phase am Eintritt in die Membran. Ein statischer transmembraner Gegendruck verhindert das Austreten der benetzenden Phase aus den Membranporen und sichert auf diese Weise innerhalb des gesamten Moduls die Trennung beider Phasen. Eine weitere Variante ist der Einsatz zweier nicht benetzender Flüssigkeiten, die durch eine innerhalb der Membranporen befindliche Gasphase getrennt werden (Abbildung 3).

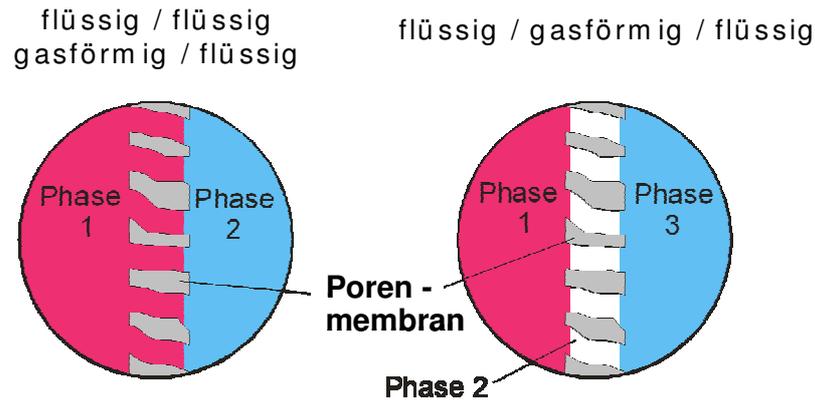


Abbildung 3: Schema der Phasenausbildung an der Membran

Der Stofftransport erfolgt durch Diffusion über die Membran. Treibende Kraft ist im Gegensatz zu anderen Membrananwendungen wie Mikrofiltration, Ultrafiltration und Umkehrosmose, nicht ein Druckgradient sondern der Konzentrationsunterschied zwischen den beiden Membranseiten.

Trotz dieses Unterschieds zeigen Membrankontaktoren in Bezug auf die Dimensionierung und den Betrieb umfangreiche Gemeinsamkeiten mit der allgemeinen Membrantechnologie.

Membrankontaktoren können in Prozessen wie Strippen, Extraktion, Destillation oder Absorption eingesetzt werden. Dabei können sowohl ein Gas/Flüssig- als auch Flüssig/Flüssig-Stoffübergang ohne Dispersion von einer Phase in die andere erzielt werden. Membrankontaktoren werden in vielen Fällen als Module mit Hohlfasermembranen konzipiert. Sie bieten eine extrem hohe spezifische Austauschfläche und können vor allem dort eingesetzt werden, wo herkömmliche Trenntechnologien an ihre Grenzen stoßen (Gabelman und Hwang, 1999; Tan et al., 2006).

### Ammoniakentfernung mittels Membrankontaktoren

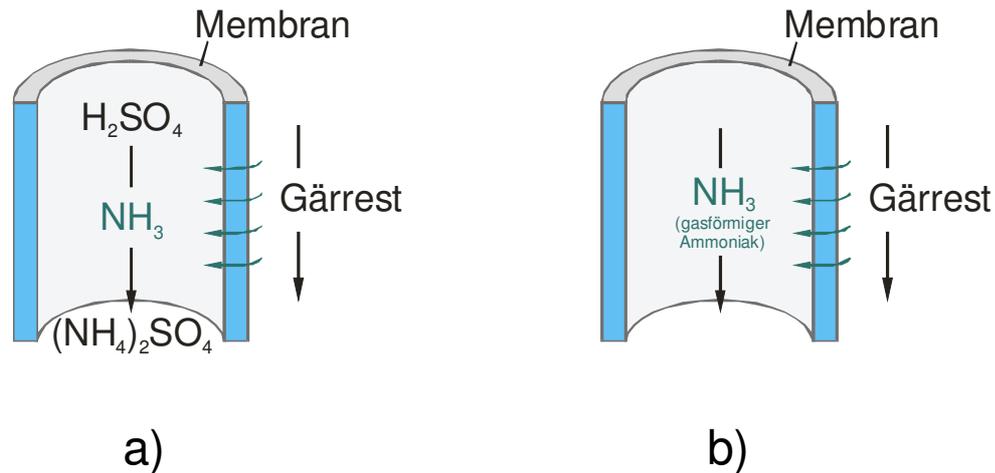
Die in Tabelle 1 angeführten Nachteile herkömmlicher Ammoniumeliminierungsverfahren können mit Hilfe von Membrankontaktoren überwunden werden.

Hierbei wird selektiv Ammoniak über die Membran aus der Flüssigphase entfernt. Aufgrund der Besonderheiten des Prozesses ist die eingesetzte Membran nur für gasförmige Inhaltsstoffe durchlässig.

Treibende Kraft ist der unterschiedliche Partialdruck des Ammoniaks auf beiden Seiten der Membran. Dies wird entweder durch Anlegen eines Unterdruckes oder durch unmittelbare Absorption in einem sauren Extraktionsmittel, im einfachsten Fall verdünnte Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ), und die damit verbundene Umwandlung in  $NH_4-N$  erreicht (Abbildung 4).

Im Fall der Absorption in einer sauren Lösung findet an den gegenüberliegenden Membranoberflächen sogar ein zweimaliger Phasenwechsel - flüssig / gasförmig / flüssig - statt. Hierbei ist im Membrankontaktor somit gleichzeitig die Absorption des Ammoniaks verwirklicht und es bedarf hierfür keiner eigenen Verfahrensstufe. Durch den Einsatz von Hohlfasermembranen lassen sich sehr hohe spezifische Stoffaustauschflächen erzielen, welche diejenige herkömmlicher Strippsäulen bei weitem übersteigen.

Weitere besonders zu erwähnende Vorteile sind zum einen die Vermeidung von Schaumbildung aber auch insbesondere, dass bei entsprechender Gestaltung des Verfahrens auf eine Feststoffabtrennung verzichtet werden kann. Gerade dieser letzte Punkt stellt eine wesentliche Möglichkeit zur Verfahrensvereinfachung und Kostenreduktion gegenüber dem konventionellen Strippsäulenverfahren dar.



**Abbildung 4:** Prinzip der Ammonium-Extraktion mittels Membrankontaktoren: a) Absorption des Ammoniaks in verdünnter Schwefelsäure, b) gasförmiger Abzug des Ammoniaks mittels Unterdruck

Zusammengefasst ergeben sich folgende Vorteile von Membrankontaktoren gegenüber der Stripptung - als die derzeit am ehesten eingesetzte Prozessalternative (Semmens, 1990):

- keine oder nur geringe Erwärmung des Substrates notwendig (Temperaturbereich bis  $40^\circ C$  und daher weit unterhalb von Stripptprozessen mit  $>80^\circ C$ )
- keine oder stark reduzierte Vorbehandlung
- keine Schaumbildung und daher kein Schaummitteleinsatz
- keine Feststoffabtrennung erforderlich
- vereinfachte Prozessführung

Besonders geeignet sind Membrankontaktoren hinsichtlich Anwendungen, bei denen:

- hohe Ammoniumkonzentrationen vorliegen (z.B. Wasser aus der Schlammbehandlung, Industrieabwässer, Gärrestbehandlung) und
- eine starke Reduktion aber nicht vollständige Entfernung gefordert ist.

### Vorteile von Membrankontaktoren und offene Problemstellungen

Membrankontaktoren bieten eine Vielzahl von Vorteilen gegenüber anderen konventionellen Systemen für einen Stoffaustausch:

- Wesentlich höhere Effizienz, da sich extrem große Austauschflächen auf kleinstem Raum unterbringen lassen.
- Die verfügbare Austauschfläche bleibt bei wechselnden Strömungsgeschwindigkeiten ungestört, weil die beiden Flüssigkeiten unabhängig voneinander fließen. In typischen Stripptkolonnen besteht je nach Beladung die Gefahr des Flutens oder des Trockenlaufs.
- Keine Bildung von Emulsionen und keine Gefahr des Schäumens, da keine flüssig/flüssig Dispersion auftritt.
- Die Austauschflächen sind bekannt und konstant, damit ist die Leistungsfähigkeit besser vorhersagbar als bei konventionellen Prozessen.

- Das Scale-up (Maßstabsvergrößerung) ist wesentlich vereinfacht, weil Membranprozesse in der Regel linear skalierbar sind, so dass eine vorgesehene Erhöhung der Kapazität durch einfache Veränderung der Anzahl der Membranmodule erreicht wird.

Natürlich kann der Einsatz von Membranen in Kontakoren auch Nachteile aufweisen, die entsprechend berücksichtigt und in der Entwicklungsphase minimiert werden müssen:

- Die Lebensdauer der Membranen ist begrenzt, so dass die Kosten des regelmäßigen Membranaustauschs berücksichtigt werden müssen.
- Membranen sind anfällig für Fouling, obwohl dies tendenziell eher ein Problem von Druckbetriebenen Membrantrenntechniken ist.
- Die Membran selbst bietet dem Stofftransport einen gewissen Widerstand der bei direktem Kontakt der beiden Phasen nicht vorhanden ist.
- Totzonen und ungenügende Strömungsverhältnisse führen zu Konzentrationspolarisationseffekten und somit zu einem Verlust an Effizienz.
- Derzeit sind am Markt nur ummantelte Hohlfaser-Membrankontaktoren im Einsatz, die für die erforderliche Anwendung nicht geeignet sind.

# Zielsetzung

Die Entfernung von Stickstoff in Form von Ammoniak aus partikelfreien Lösungen mit Hilfe von Membrankontaktoren wurde bereits in einigen Studien untersucht. Hierbei wird die Stripung als starke Konkurrenz gesehen. Die Entfernung von Stickstoff aus partikelreichen Lösungen (Abwässer von Kläranlagen bzw. Biogasanlagen) stellt jedoch ein weitgehendes Problem dar. Membrankontaktoren in offenen Hohlfasernmodulen stellen eine mögliche Lösung dar.

Die wenigen, am Markt erhältlichen Module für Membrankontaktoren werden üblicherweise als eingehauste Hohlfasernmodule angeboten und sind primär für die Entgasung von Flüssigkeiten zugeschnitten. Für die gewünschte Verfahrensvariante kommen diese Typen nicht in Frage. Es muss vielmehr eine vollständig neue Modulkonfiguration, die auf die entsprechenden Bedürfnisse angepasst ist, entwickelt werden.

Neben der Optimierung des Membranmaterials ist daher die Entwicklung eines Tauchmembransystems von größtem Interesse. Hierbei wird die absorbierende Säurelösung im Inneren der Hohlfasern zirkuliert, und die Membranfasern werden in den Prozesswasserstrom getaucht. Dadurch können in einem solchen Prozess auch Ströme mit hohem Feststoffanteil behandelt werden.

Die Umsetzung in einen für die Praxis geeigneten Prozess erfordert gezielte Grundlagenuntersuchungen und eine darauf aufbauende Technologieentwicklung.

Allgemeines Ziel des Projektes ist es somit ein Ammonium-Extraktionsverfahren auf Basis von Membrankontaktoren zu entwickeln, das sich durch folgende Eigenschaften auszeichnet:

- Hohe Effizienz und Betriebsstabilität sowie einfache Betriebsweise
- Geringer Energiebedarf
- Einsetzbarkeit in hoch-feststoffreichen Stoffströmen
- Wiedergewinnung des Ammoniums in hochwertiger Form (Einsatz als Düngemittel oder als Industriechemikalie)

Dafür müssen folgende Teilziele erreicht werden:

- Selektion und Optimierung des Membranmaterials
- Entwicklung einer adequaten Modulkonfiguration
- Optimierung der Prozessbedingungen
- Verifikation des Prozesses unter Praxisbedingungen

# Arbeitspaket 1 - Die Membran

## Zielsetzung

Ziel dieses Arbeitspaketes war es eine Membran mit idealen Eigenschaften zu finden bzw. die Kriterien für eine optimierte Membran festzulegen.

Dazu wurden zwei Meilensteine festgelegt:

- M1: Identifizierung der idealen Membraneigenschaften
- M2: Auswahl des bestgeeigneten Membranmaterials

## Methodik

### Auswahl unterschiedlicher Membranen

Um eine geeignete Membran für den Ammoniaktransfer zu finden, wurden unterschiedliche Hersteller kontaktiert und schließlich 19 unterschiedliche hydrophobe Flachmembranen, eine nicht poröse Membran, zwei hydrophile Membranen und zwei Hohlfasermembranen ausgewählt, welche sich in Material und Eigenschaften unterschieden.

Folgende Untersuchungsparameter wurden der Membranauswahl zu Grunde gelegt:

- Porengröße: bestimmt die Größe der einzelnen Porenöffnungen und somit den relativen Widerstand für den Ammoniak-Transfer in einer Einzelpore
- Membrandicke: gibt die Länge der zu Überwindenden Distanz zwischen den beiden flüssigen Phasen wieder
- Porosität: ein Maß für die gesamte zur Verfügung stehende Austauschfläche
- Bubblepoint: spiegelt die Eigenschaft der Membran wieder, in den Poren einen gasgefüllten Raum zu etablieren
- Kontaktwinkel: beschreibt die Hydrophobizität der Membran, die die Durchdringung der Poren mit den Flüssigphasen verhindert
- Transferkoeffizient: ein Maß, das den  $\text{NH}_3\text{-N}$  Transfer charakterisiert

Basierend auf der Analyse der gewählten Kriterien und dem Ammoniak-Transferkoeffizienten als Antwortgröße sowie der Einbeziehung von umfangreichen Vorrecherchen in der wissenschaftlichen Literatur wurden generelle Kriterien für die Membranauswahl erarbeitet. Die untersuchten Membranen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Es ist zu beachten, dass die Hohlfasermembranen und die hydrophilen Membranen nur zum Vergleich der Transferkoeffizienten herangezogen wurden.



**Tabelle 2:** Ausgewählte Membranen zur Untersuchung des Ammoniaktransfers (1 = Hohlfasermembran, 2 = hydrophile Membranen)

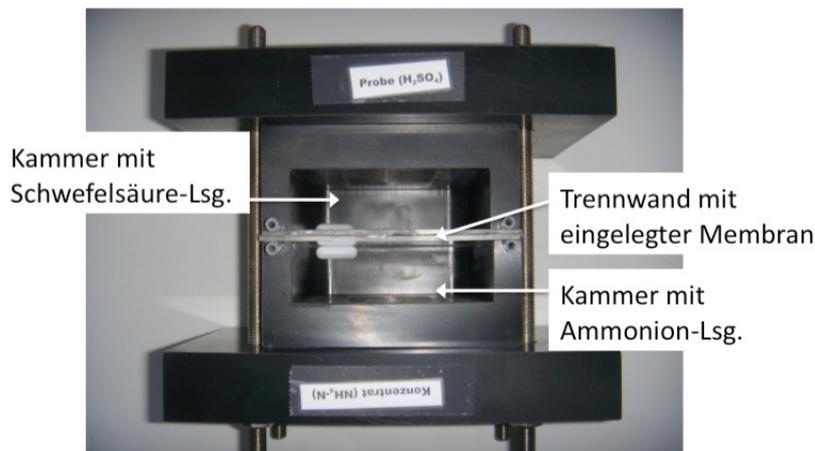
No.	Material	Porendurchmesser [µm]	Firma
1	PTFE	Nicht porös	Pall
2	PTFE	0,02	Pall
3	PTFE	1	Pall
4	PTFE	0,45	Sartorius
5	PTFE	1,2	Sartorius
6	PTFE	5	Sartorius
7	PET	0,4	Sabeu
8	PES	0,1	Koch Membrane Systems2
9	PES	1	Koch Membrane Systems2
10	PES	0,2	Pall
11	PVDF	0,1	Millipore
12	PVDF	0,22	Millipore
13	PVDF	0,45	Millipore
14	PVDF	0,45	Pall
15	PP	0,45	SterliTech
16	PP	1,2	SterliTech
17	PP	0,2	Accurel PP 300/1200
18	PP	0,2	Accurel PP S6/2
19	PSU	0,1	Pall
20	PSU	0,2	Pall
21	Glass Fiber	Unbekannt	Pall
22	Acrylic Copolymer	0,2	Pall
23	Acrylic Copolymer	0,45	Pall
24	Acrylic Copolymer	1,2	Pall

## Versuchsaufbauten

### Transferkoeffizient

Der Transferkoeffizient einzelner Membranen, wurde mit einer Vorrichtung aus Kunststoff ermittelt, die aus zwei Kammern bestand (Abbildung 5). Die Kammern wurden durch zwei Plexiglas-Platten getrennt, in denen eine kreisförmige Öffnung mit einer Fläche von 0,00049m<sup>2</sup> ausgeschnitten war. Hier wurden die Membranen eingespannt und somit die Transferfläche geschaffen.

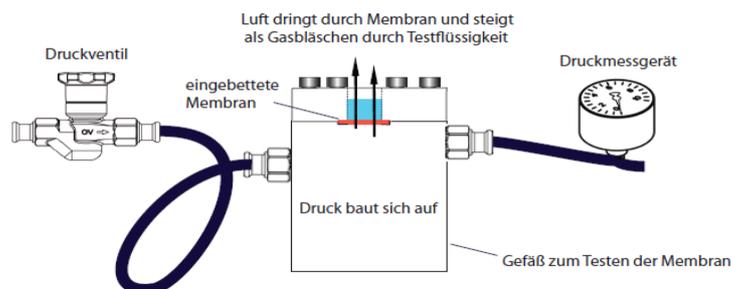
Eine Kammer wurde mit 100 ml Ammoniumhydrogencarbonatlösung (1g/l NH<sub>4</sub>-N) gefüllt, die zweite Kammer mit 100 ml Schwefelsäure (10mMol/l). Alle 10 Minuten wurde aus der Schwefelsäurelösung 1ml Probe entnommen und um einen Druckunterschied in den beiden Kammern zu vermeiden, wiederum 1ml frische Schwefelsäure zugegeben. Ein Testdurchgang erfolgte unter kontinuierlicher Rührung und einer Dauer von zwei Stunden (12 Proben).



**Abbildung 5:** Versuchsaufbau für die Ermittlung des Transferkoeffizienten verschiedener Membranen

### Bubble Point Test

Der Bubble Point wurde an Hand der DIN ISO 4003 : 1977 und der DIN 58355-2 bestimmt. Er dient als filterspezifischer Kennwert zur Charakterisierung und Qualitätskontrolle von Membranfiltern mit einer Porengröße  $\geq 0,1\mu\text{m}$ . Für diesen Test ist eine vollständige Porenfüllung notwendig. Deshalb wurde eine Flüssigkeit ermittelt (Porofil Wetting Fluid - Oberflächenspannung  $0,016\text{mN/m}$ ), die für jede Membran einen Kontaktwinkel von  $0^\circ$  ergab. Vor der Messung des Bubble Point wurde jede Membran unter Vakuum mit dem Porofil Wetting Fluid getränkt. Anschließend wurde die Membran in ein Gefäß eingespannt und mit ca. 2cm Flüssigkeit bedeckt (Abbildung 6). Unterhalb der Membran wurde langsam steigender Druck angelegt, bis erste Bläschen durch die Poren der Membran aufstiegen. Dieser Druck wurde notiert und diente zur Charakterisierung der Membran. Der Versuch wurde mit jeder Membran dreimal wiederholt.



**Abbildung 6:** Versuchsaufbau für die Ermittlung des Bubble Point und der Porosität

### Porositätstest

Porosität ist ein Wert, der das Verhältnis von Membranfläche zur Porenfläche beschreibt. Um die Porosität der Membran zu ermitteln wurde der Bubble Point Versuchsaufbau modifiziert (Abbildung 6). Die Poren wurden weder mit einer Flüssigkeit getränkt, noch wurde die Membran mit Flüssigkeit bedeckt. Der Druck wurde wiederum unterhalb der Membran langsam erhöht. Dazu wurde das Gefäß, in dem die Membran eingespannt war, an einen Luftdurchflussregler gekoppelt und Durchflüsse von  $0,5\text{l/min}$  bis  $5\text{l/min}$  eingestellt. Der dabei entstandene porositätsabhängige Widerstand der Membran wurde mit einem Druckmessgerät festgehalten. Die Steigung der Widerstandswerte wurde zum Vergleich herangezogen. Je kleiner die Steigung der Widerstände (kleinere Drücke) desto höher ist somit die Porosität der Membran.

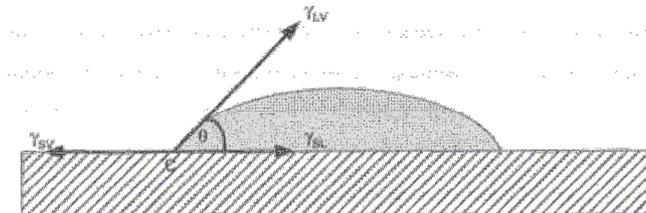


## Analysen

### Kontaktwinkelmessung

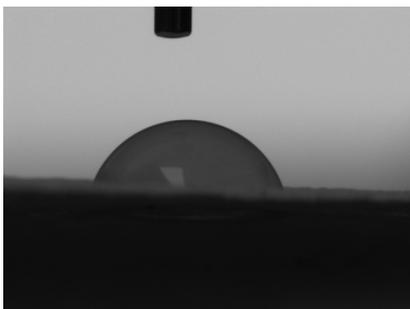
Eine verbreitete Methode zur Ermittlung der Hydrophobizität einer Membran ist die Kontaktwinkelmessung. Diese Messung gibt Aufschluss über die Benetzungsfähigkeit einer Oberfläche. Wichtige Einflussgrößen auf den Kontaktwinkel sind Grobheit bzw. Oberflächenbeschaffenheit, Heterogenität der Oberflächenstruktur und diverse Unebenheiten.

Der Wert des Kontaktwinkels wird durch Auftragen eines Flüssigkeitstropfens auf eine Oberfläche bestimmt. Entweder bildet sich aufgrund der freien Oberflächenenergien ein Tropfen oder die Oberfläche des zu testenden Materials wird vollständig benetzt bzw. der Tropfen aufgesaugt. Die Methode des liegenden Tropfens ist ein optisches Verfahren. Dabei wird der Kontaktwinkel mittels Goniometers durch bestimmen der Tangente im Tripelpunkt ermittelt (Abbildung 7). Wichtig dabei ist, dass freie Oberflächenenergie und Dichte der verwendeten Flüssigkeit bekannt sind.

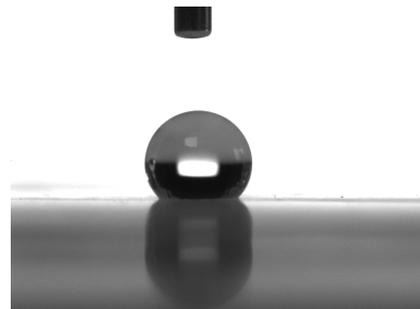


**Abbildung 7:** Ermittlung des Kontaktwinkels  $\theta$  durch bestimmen der Tangente im Tripelpunkt

Beträgt der Wert des Kontaktwinkels mehr als  $90^\circ$ , ist die Affinität zwischen Flüssigkeit und Festkörper gering. Je spitzer der Winkel, desto benetzbarer ist der Festkörper. Im Falle von Wasser würde sich ein Winkel unter  $90^\circ$  auf hydrophilem Material bilden (Abbildung 8) und ein Winkel mit mehr als  $90^\circ$  auf hydrophoben Material (Abbildung 9).



**Abbildung 8:** Kontaktwinkelmessung einer hydrophilen Membran  $80^\circ$



**Abbildung 9:** Kontaktwinkelmessung einer hydrophoben Membran  $133^\circ$

Die Ermittlung der Kontaktwinkel erfolgte mit dem Easy Drop Messgerät von Krüss. Auf beiden Seiten jeder Membran wurde der Kontaktwinkel dreimal an unterschiedlichen Stellen bestimmt. Die Membranen wurden mit Wasser (Oberflächenspannung:  $72,8\text{mN/m}$ ), Isopropanol ( $21,4\text{mN/m}$ ) und Porofil (Wetting Fluid von Quantochrom,  $16,0\text{mN/m}$ ) getestet. Der Kontaktwinkel mit Isopropanol und Porofil wurde ermittelt um eine geeignete Flüssigkeit für den Bubble Point Test zu ermitteln, welcher ein komplettes Tränken der Poren erfordert.

### Photometrische Bestimmung der NH<sub>4</sub>-N Konzentration

Für Modul- und Membrantests, wurde eine photometrische Methode zur Bestimmung der NH<sub>4</sub>-N Konzentration gewählt (DIN 38406-5), die geringe Probenmengen und Konzentrationsunterschiede zu bestimmen ermöglicht. Dazu wurden die Proben und eine Standardreihe (0 – 2mg/L NH<sub>4</sub>-N) in einer Titerplatte vorgelegt. Nach der Befüllung der Wells erfolgte die Zugabe von je 80µl Salicylat-Citrat Lösung und einer Reagenzlösung. Dies führte zu einer Grünfärbung der Proben durch Bildung eines Indophenol-Komplexes. Eine Stunde nach Zugabe der Reagenzien erfolgte die photometrische Messung bei einer Wellenlänge von 650nm. Abbildung 10 zeigt eine exemplarische Farbveränderung von NH<sub>4</sub>-N-hältigen Proben nach 1 Stunde.



**Abbildung 10:** Typische Färbung NH<sub>4</sub>-N-hältiger Proben

## Berechnungen

### Ermittlung des Transferkoeffizienten

Der Stofftransport durch die Membran wird durch den Transferkoeffizienten charakterisiert. Nach Waeger und Fuchs (2011) ist der übertragene Ammoniak direkt proportional zur Membranfläche  $A_M$ , dem Transferkoeffizienten  $k$ , der Zeit  $t$  und der Differenz der Konzentration des freien Ammoniaks in der Absorptionslösung  $c_1$  und der Beschickung  $c_0$  (Gleichung 1).

$$\Delta m = A_M * k * t * (c_0 - c_1) \quad (\text{Gl. 1})$$

$\Delta m$	transferierter Ammoniak [kg]
$A_M$	Membranfläche [m <sup>2</sup> ]
$k$	Massentransferkoeffizient [m/h]
$t$	Zeit [h]
$c_0$	NH <sub>3</sub> -N in der Beschickung [kg/m <sup>3</sup> ]
$c_1$	NH <sub>3</sub> -N in der Absorptionslösung [kg/m <sup>3</sup> ]

### Berechnung der Ammoniak-Stickstoffkonzentration

NH<sub>4</sub>-N in wässrigen Lösungen liegt in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur entweder als freies Ammoniak oder Ammonium vor. Bei Membrankontaktor Anwendungen bestimmt der Konzentrationsgradienten von freiem Ammoniak, den Stofftransport auf Grund des unterschiedlichen Partialdruckes in den beiden Phasen. Die Konzentration des freien Ammoniaks wurde nach den Gleichungen (Gleichung 2 und 3) von Anthonisen et al. (1976) berechnet. Die Berechnung berücksichtigt den Einfluss von Temperatur und pH-Wert, auf den Transfer von Ammoniak und Ammonium in wässrigen Lösungen.

$$pK_{NH_4} = \frac{2755.16}{T} \quad (\text{Gl. 2})$$

$$[NH_3 - N] = \frac{[NH_4 - N]}{10^{pK_{NH_4} - pH} + 1} \quad (\text{Gl. 3})$$

## Ergebnisse

### Kontaktwinkelmessungen

Die Kontaktwinkelmessungen ergaben, dass alle Membranen hydrophob sind bis auf die PSU\_0.2\_Pall und die beiden Koch Membranen. Alle anderen Membranen wiesen einen Kontaktwinkel zwischen 100 und 150° auf. In Abbildung 11 werden die Kontaktwinkel der unterschiedlichen Membranen verglichen.

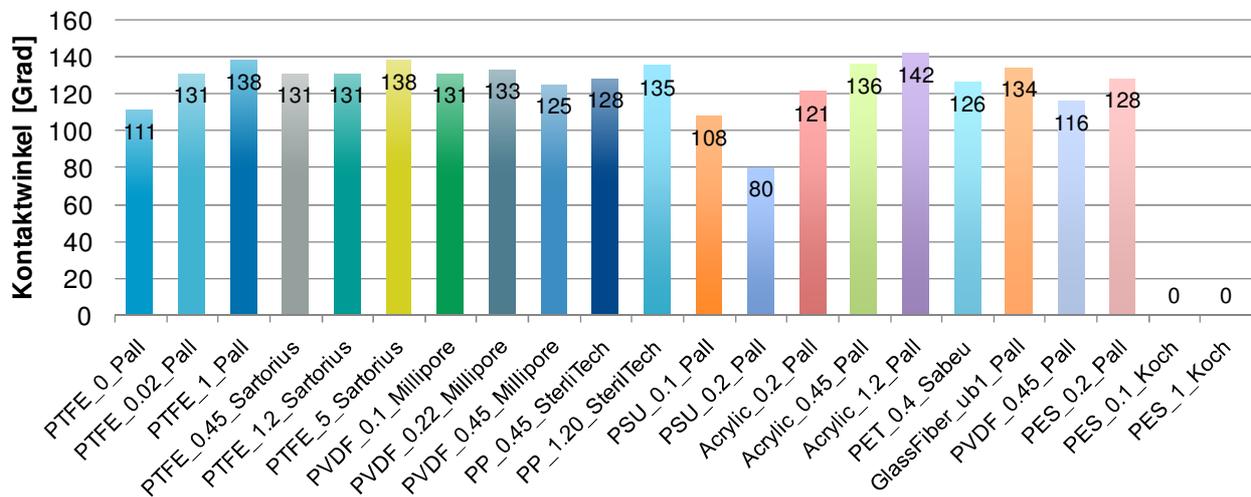


Abbildung 11: Kontaktwinkel unterschiedlicher Membranen

### Bubble Point Test

Ein Zusammenhang zwischen der Porengröße und dem Bubble Point ist vorhanden. Bei den Membranen der selben Kategorie (Material und Hersteller gleich) sinkt, wie zu erwarten, der Bubble Point mit zunehmenden Porendurchmesser (Abbildung 12).

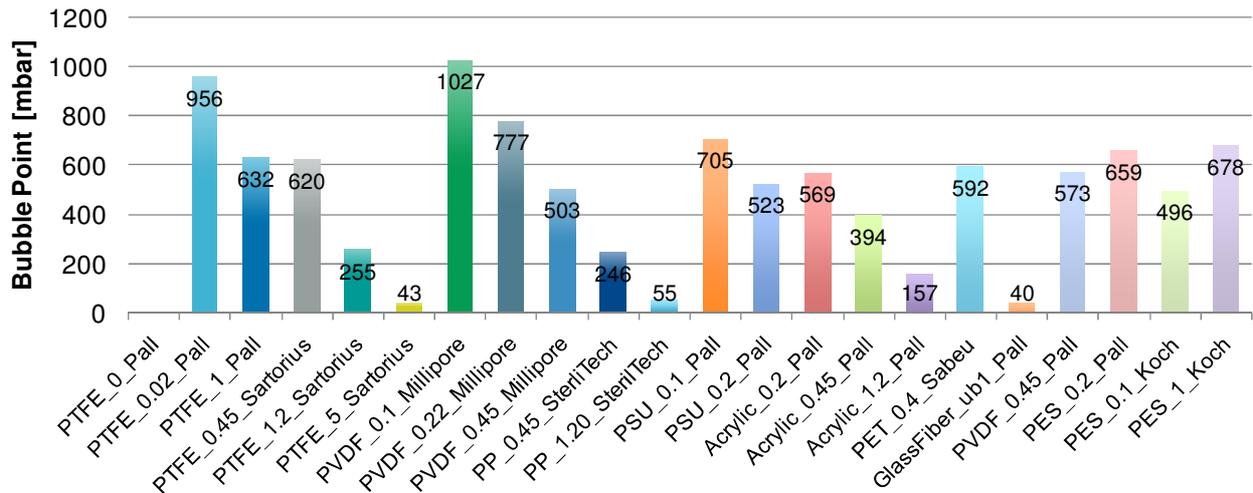


Abbildung 12: Bubble Point unterschiedlicher Membranen

Oft werden Porendurchmesser mittels Elektronenmikroskopie bestimmt. Hierbei wird der Durchmesser des Poren-Mundes bestimmt, beim Bubble Point Test hingegen, der des Poren-Halses (Abbildung 13). Der Porendurchmesser von Poren mit großem Poren-Mund aber kleinem Poren-Hals wird bei der mikroskopischen Methode größer eingeschätzt als bei der Bubble Point Methode. Für den Ammoniaktransfer ist der Porenhals jedoch interessanter, da die schmalste Stelle den limitierenden Faktor für den Gastransfer festlegt.

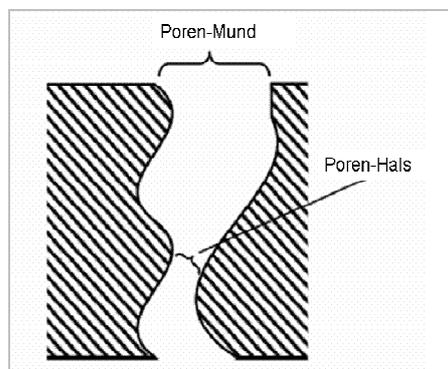


Abbildung 13: Schema eines Porenkanals

## Porosität

In Abbildung 14 sind die Porositätswerte als Luftflusswerte gegeben. Eine größere Fluss bedeutet daher eine höhere Porosität. Es ist zu beachten, dass eine größere Porosität eher zu einem Tränken der Poren führt. Dies ermöglicht zwar einen höheren Transfer zu Beginn, der sich jedoch schneller verschlechtert bzw. führt ein Tränken der Poren zu einer Reduktion der Hydrophobizität (Lu et al., 2008).

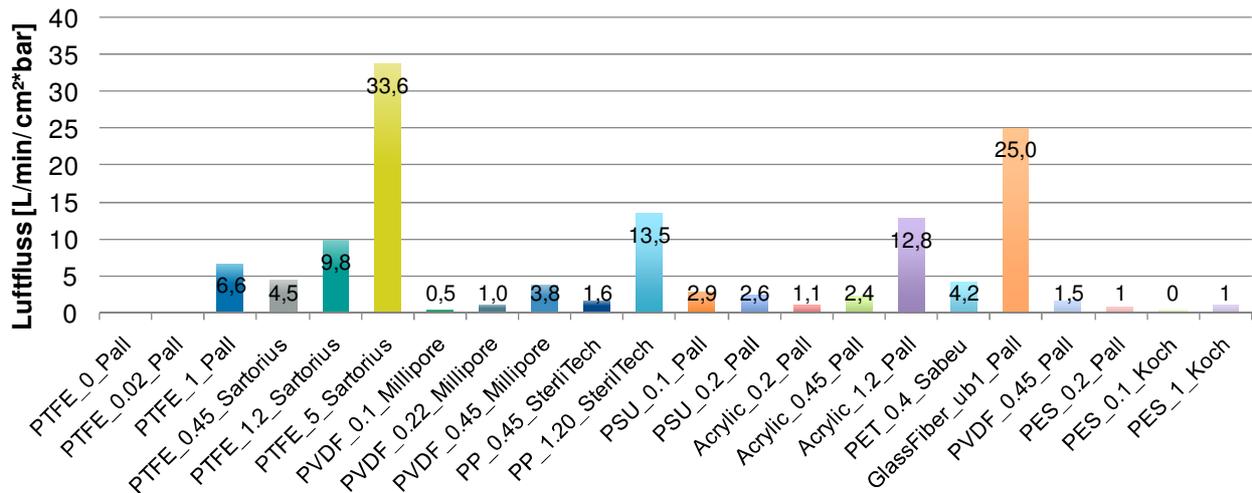


Abbildung 14: Porosität unterschiedlicher Membranen

## Transferkoeffizient

Im Anschluss an die Charakterisierung der Membranen, wurde der Transferkoeffizient ermittelt. In Abbildung 15 ist der Transferkoeffizient von 22 Flachmembranen dargestellt. Diese Werte können mit dem Ergebnis der Hohlfasermembran Accurel PP 300/1200 verglichen werden. Diese Membran erzielte einen Transferkoeffizienten von ca.  $2,10 \cdot 10^{-2}$  m/h und zählt somit zu den mit Abstand besten Membranen. Nur eine Membran wies einen besseren Transfer auf. Diese hatte jedoch einen Kontaktwinkel von  $80^\circ$  und gilt deshalb nicht als hydrophob. Einige Membranen (PTFE\_Sartorius, Acrylic\_1.2\_Pall und PSU\_0.2\_Pall) wiesen einen ähnlichen Transfer wie die Hohlfasermembran auf.

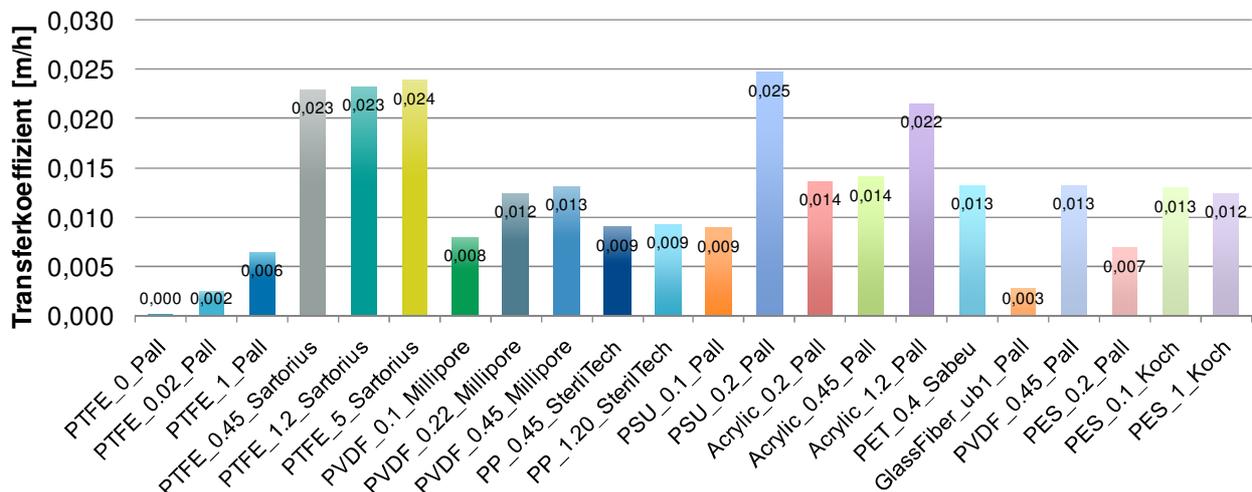


Abbildung 15: Transferkoeffizient unterschiedlicher Membranen

## Auswahl einer geeigneten Membran

Generell gilt, dass der Massentransfer von Membranen maßgeblich durch den Porendurchmesser, das Verhältnis von Porosität und Tortuosität und die Membranstärke beeinflusst wird. Große Poren, ein großes Porositäts- und Tortuositätsverhältnis sowie eine dünne Membran haben somit einen positiven Einfluss auf den Ammoniaktransfer (Mandowara und Bhattacharya, 2011). Der Kontaktwinkel von Membranen ist ein

weiterer Parameter, welcher für Membrankontaktor Anwendung sehr wichtig ist. Der Kontaktwinkel beeinflusst, gemeinsam mit der Oberflächenspannung der Flüssigkeit, die Benetzung der Poren (Lu et al., 2008). Dies hat Einfluss auf die sichere Trennung der beiden flüssigen Phasen und somit den Transfer anderer Substanzen bzw. Molekülen, den es zu vermeiden gibt.

Aufgrund der geringen Verfügbarkeit unterschiedlicher Hohlfasermembranen wurden die Screeningtests mit Flachmembranen durchgeführt, welche durch den hydrophoben Charakter für die Anwendung der Ammoniakextraktion in Frage kommen. Bei diesen Tests sind drei Flachmembranen besonders hervorzuheben. Die PSU\_0.2\_Pall zeigte den höchsten Transferkoeffizienten von allen Membranen ist aber nicht hydrophob und somit ist ein Einsatz für die Ammoniumentfernung fraglich da eine ständige Trennung der Phasen gegeben sein muss. Gute Ergebnisse lieferten außerdem die AcrylicCopolymer\_1.2\_Pall und die PTFE\_Sartorius Membranen. Beide wiesen eine hohe Porosität, einen hohen Kontaktwinkel und einen hohen Transferkoeffizienten auf.

Für Meilenstein 1 wurden auf Basis der Screeningtests und einer Literaturrecherche folgende ideale Membraneigenschaften identifiziert:

- Hohe Porosität
- Dünne Membranen
- Großer Kontaktwinkel
- Hoher Transferkoeffizient

Basierend auf den Erkenntnissen und der Tatsache, dass sich für die parallel dazu untersucht optimale Modulkonfiguration vor allem Hohlfasermembranen eignen, wurden entsprechende Membranen, die als Hohlfasern angeboten werden gesucht. Bei den gefundenen Membranen wurde zum Vergleich, der Transferkoeffizient bestimmt. Diejenige der beiden getesteten Hohlfasermembranen (Membrana\_Q), die das beste Ergebnis lieferte, wurde in weitere Folge auch für den Langzeitversuch ausgewählt.

Ein interessanter Aspekt, den es noch zu betrachten gibt, ist die Lebensdauer der Membran. Um die Lebensdauer der Membran zu charakterisieren, sind Elementanalysen und Elektronenmikroskopaufnahmen geplant. Dadurch sollen Probleme wie Membranfouling oder Veränderung der Oberflächenstruktur aufgezeigt werden.

## Zusammenfassung

Arbeitspaket 1 und die zugehörige Meilensteine wurden erfolgreich abgeschlossen. Eine geeignete Membran wurde für die weiteren Versuche ausgewählt (Hohlfasermembran: Accurel PP 300/1200). Diese Membran erzielte im Vergleich mit 22 Flachmembranen einen sehr hohen Transfer. Auffällig ist, dass sich die getesteten Membranen stark in ihren grundsätzlichen Eigenschaften unterscheiden und auch große Unterschiede in den Transferraten gefunden worden sind. Dies deutet darauf hin, dass noch etwaiges Optimierungspotential der Membraneigenschaften wie zum Beispiel Membranstärke oder Porosität besteht.



# Arbeitspaket 2 - Testmodule und Versuchsreaktoren

## Zielsetzung

Ziel dieses Arbeitspaketes war es eine optimierte Modulkonfiguration für einen möglichst effizienten Stoffaustausch unter besonderer Berücksichtigung feststoffreicher Gemische zu entwickeln. Dazu wurden drei Meilensteine festgelegt:

- M3: Fertigung von Testmodulen
- M4: Aufbau der Versuchsreaktoren
- M5: Fertig entwickelte Modulkonfiguration

## Methodik

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurden ebenfalls die photometrische Auswertung sowie die u Berechnungen zur Ermittlung des Transferkoeffizienten bzw. der  $\text{NH}_3\text{-N}$  angewandt.

### Die Entwicklung von Membranmodulen

Auf Basis der Ergebnisse von Arbeitspaket 1 wurden zwei Hohlfasermembranen für weitere Versuche ausgewählt. Sie unterschieden sich durch die Wandstärke, den Innendurchmesser und den Transmembranfluss (Tabelle 3).

**Tabelle 3:** Charakterisierung der Hohlfasermembranen der Firma Membrana

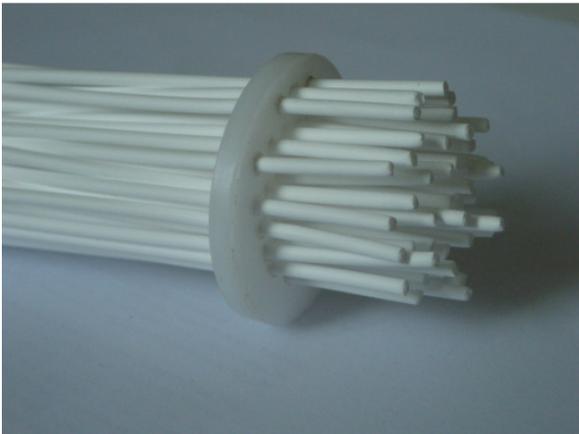
	Porendurchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	Wandstärke [ $\mu\text{m}$ ]	Außendurchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	Transmembranfluss [ml/min/cm <sup>2</sup> /bar]
Accurel® PP S6/2	0,2	450 ± 50	1800 ± 150	2,1
Accurel® PP 300/1200	0,2	300 ± 35	1175 ± 75	4,2

Diese Membranfasern wurden in der institutseigenen Werkstatt verwendet um miniaturisierte Testmodule anzufertigen (Abbildung 16). Die Module hatten eine Membranfläche von ca. 0,005m<sup>2</sup> bezogen auf den Außendurchmesser (AD) und eigneten sich sehr gut für Laborversuche im 1 Liter Maßstab.



**Abbildung 16:** Miniaturisiertes Testmodul

Weitere Versuche das Modul in der institutseigenen Werkstatt zu vergrößern wurden abgebrochen, da die Module immer kleine Leckagen aufwiesen. Angestrebt wurde eine Transferfläche von ca.  $0,05\text{m}^2$  (AD). Diese Module wären auch für größere Versuchsreaktoren von 5-10 Liter einsetzbar.



**Abbildung 17:** Vergrößertes Modul mit einer Transferfläche für Versuche bis 10 Liter

Zunächst konnte kein Hersteller von gewünschten offenen Membranmodulen gefunden werden, deshalb wurde in Kooperation mit einer Firma (Modelshop Vienna), welche spezialisiert auf die Herstellung von Prototypen ist, ein  $3\text{m}^2$  (AD) Modul angefertigt (Abbildung 18). Das Ziel war es ein Modul im Technikumsmaßstab anzufertigen, welches für Versuche in einem 500 Liter Reaktor verwendet werden könnte. Außerdem konnten im späteren Verlauf des Projektes Modul-Sonderanfertigungen von einer Membranfirma (Membrana GmbH) bezogen werden. Die Transferergebnisse zu diesen Modulen werden in den späteren Kapiteln erläutert.

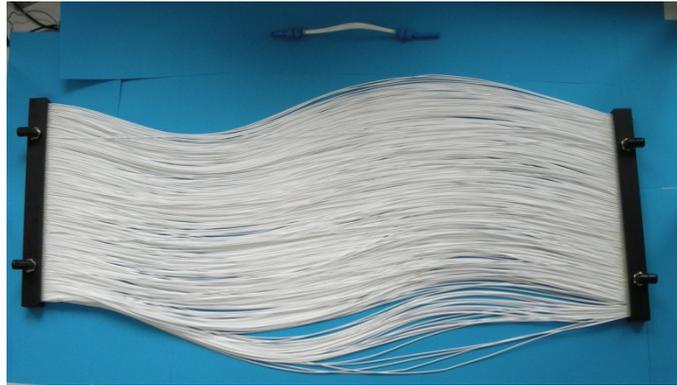


Abbildung 18: 3m<sup>2</sup> Modul für Versuche im Technikumsmaßstab

## Modultest

Abbildung 19 zeigt den Versuchsaufbau für die Modultests. Es wurden unterschiedliche Membranmodule in einer Ammoniumhydrogencarbonatlösung (1g/l NH<sub>4</sub>-N) eingetaucht und von einer Absorptionslösung (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10mMol/l) durchflossen. Die Ammoniumlösung wurde auf den pH Wert 8,6 bzw. 10 mit Natronlauge (20Mol/l) eingestellt und mit einem Rührer gleichmäßig durchmischt. Des Weiteren wurde der Versuch bei unterschiedlichen Temperaturen (25, 30 und 40°C) durchgeführt. Über einen Zeitraum von zwei Stunden wurden 8 Proben aus der Schwefelsäure genommen und danach der Transferkoeffizient photometrisch bestimmt.

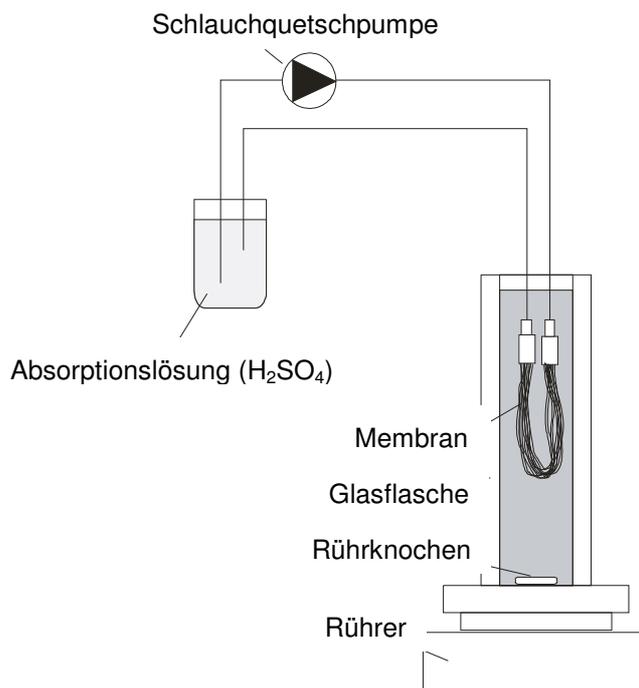


Abbildung 19: Versuchsaufbau für die Vorversuche und die Auswahl des Membranmoduls

Der in Abbildung 19 gezeigte Versuchsaufbau und die Bestimmungsmethode wurden außerdem verwendet um den Transfer von Ammoniak aus dem Gärgut einer Biogasanlage zu ermitteln. Anstatt einer Ammoniumlösung wurde ein feststoffreiches Gärgut (Tabelle 4) verwendet. Um unterschiedliche Prozessbedingungen auszutesten wurde wiederum der Transferkoeffizient bei unterschiedlichen pH-Werten und Temperaturen getestet.

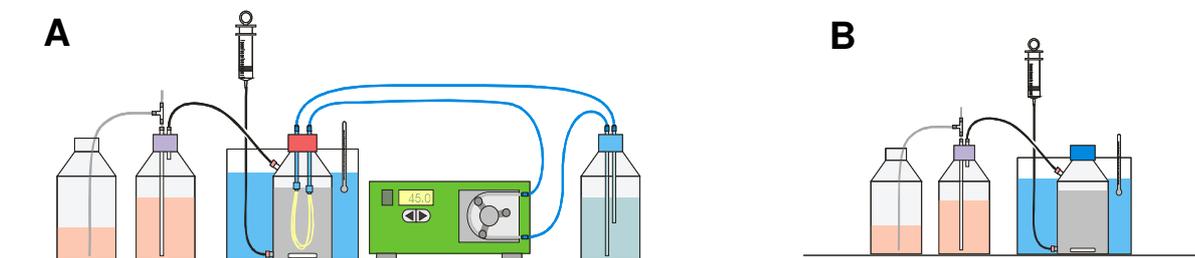
**Tabelle 4:** Mittelwerte und Bereiche des verwendeten Gärguts

Parameter	Einheit	Mittelwert	Bereich
pH	-	9	8,5 – 8,7
TS	g/L	20	17,0 – 21,2
CSB	mg/L	12	10,5 – 15,0
NH4-N	mg/L	3	3,2 – 3,7
TKN	mg/L	4	3,6 – 4,1

### Aufbau von Versuchsreaktoren

In Abbildung 20 ist der Versuchsaufbau für eine kontinuierliche Ammoniakentfernung mit dem ausgewählten Membranmodul dargestellt. Dazu wurden zwei anaerob Reaktoren (1 Liter VWR Schottflaschen mit 800ml Arbeitsvolumen) und eine 1 Liter Flasche mit Absorptionslösung (400ml, 250mM/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in einem Wasserbad auf 37°C ±0,5 temperiert. Ein Reaktor diente als Referenzreaktor (B). Der zweite war der eigentliche Versuchsreaktor (A) mit dem Membranmodul. In beiden Reaktoren erfolgte eine Gasmessung mittels Verdrängerflaschen. Die Substratzugabe bzw. -entnahme erfolgte über eine Spritze fünfmal pro Woche.

Im Membranreaktor (A) wurde das Membranmodul vollständig in Gärgut eingetaucht. Über eine Schlauchquetschpumpe wurde die Zirkulation der Schwefelsäure durch die Membran in einem geschlossenen Kreislauf gewährleistet. Ein separater Schlauch (befestigt am Schraubdeckel des Schwefelsäuregefäßes) diente zur Entnahme von Proben.



**Abbildung 20:** Versuchsaufbau für kontinuierliche Ammoniakextraktion

In Tabelle 5 sind die verwendeten Substrate charakterisiert. Alle 3 Substrate wurden an unterschiedlichen Tagen aus dem Fermenter eines Schlachthofes entnommen.

**Tabelle 5:** Eingesetzte Substrate für den Langzeitversuch

	Verwendet bis [Tag]	NH4-N [g/l]	CSB [g/l]	TS [%]	oTS [%]	TKN [g/l]	VFA [g/l]	pH
Substrat 1	1 - 90	6.0	48.7	2.5	1.8	7.4	9.0	8.1
Substrat 2	91 - 164	6.2	56.0	3.3	2.3	7.6	9.2	8.1
Substrat 3	165 - 273	7.4	49.7	2.5	1.7	10.4	13.2	8.1

### Messungen des kontinuierlichen Versuches

Proben aus dem anaeroben Fermenter wurden regelmäßig analysiert. Gemessen wurde pH-Wert, Temperatur, Gasausbeute, Feststoffgehalt (TS), flüchtige Fettsäuren (VFAs) und NH<sub>4</sub>-N. Temperatur- und pH-Wert der Proben wurden mit einem Standard-Multi-Parameter-Instrument (Multi 340i, WTW) gemessen. Die Gasausbeute wurde nach dem Gewicht der verdrängten Schwefelsäure (10 mM/L) gemessen (1g = 1ml

Biogas). Die Bestimmung der VFAs wurde mit einem High Performance Liquid Chromatograph (Agilent 1100, RI-Detektor) durchgeführt und diente zur Stabilitätskontrolle der Reaktoren. Die  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration wurde mit dem Büchi AutoKjeldahl-System K-370 bestimmt. Elementanalysen (Ca, Fe, K, Mg, Na, P) der Absorptionslösungen wurden unter Verwendung eines induktiv gekoppeltem Plasma-Atom-Emissions-Spektrometer (ICP-OES) (Jobin Yvon Horiba, Ultima) nach DIN EN ISO 11885 durchgeführt. Die Gaszusammensetzung ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) wurde mit Gasmessgerät der Firma Awite bioenergy GmbH gemessen.

## Ergebnisse

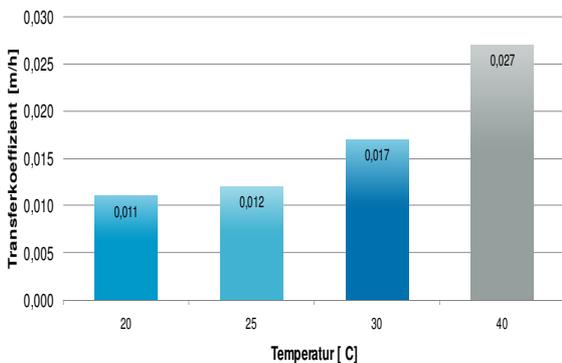
### Entwicklung von Membranmodulen

Die optimierte Modulkonfiguration wurde bereits gefunden. Offene Hohlfasermodule eignen sich sehr gut für Ammoniakentfernung aus feststoffreichen Abwässern wie zum Beispiel Gärreste aus Biogasanlagen oder Schlämme von Kläranlagen.

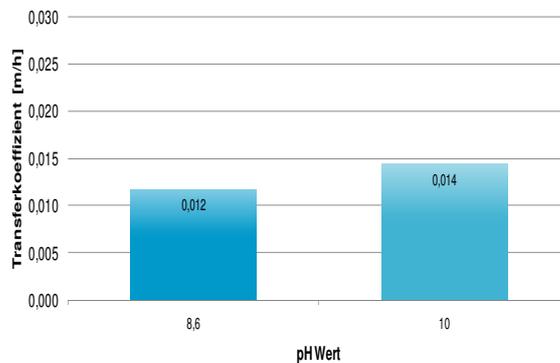
Wie in den späteren Kapiteln gezeigt wird, konnte mit den Membranmodulen im 1 Liter Versuchsmaßstab gute und konstante Transferleistungen über einen langen Zeitraum erzielt werden. Für Module im größeren Maßstab müssen noch geeignete Kleber gefunden werden bzw. Firmen, die diese Module erzeugen.

### Vorversuche

Bei den Vorversuchen wurde der Transferkoeffizient der Membran Accurel®PP S6/2 bei unterschiedlichen Temperaturen und pH Werten in einer partikelfreien Ammoniumlösung bestimmt. Wie in Abbildung 21 und Abbildung 22 ersichtlich, steigt der Transferkoeffizient mit der Temperatur und dem pH Wert.



**Abbildung 21:** Transferkoeffizient bei unterschiedlichen Temperaturen in einer partikelfreien Ammoniumlösung

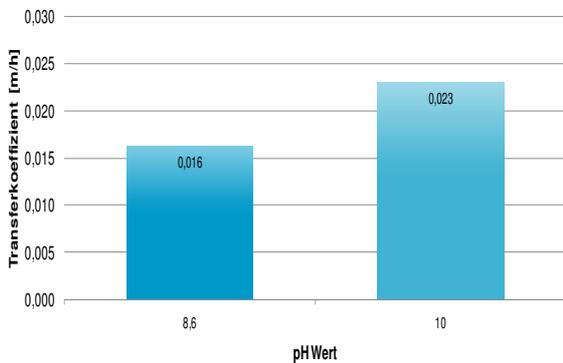


**Abbildung 22:** Transferkoeffizient bei unterschiedlichen pH Werten in einer partikelfreien Ammoniumlösung

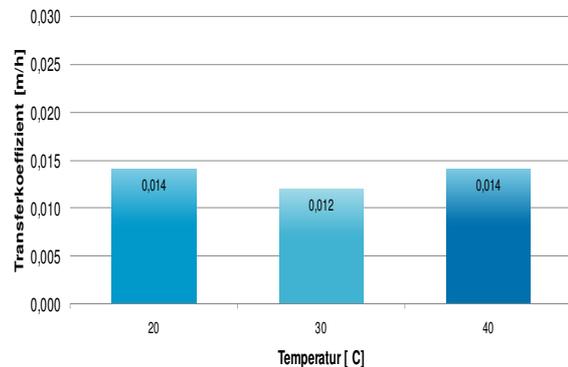
Bei einer Temperatur von 40 °C ist der Transferkoeffizient mit 2,74E-02 m/h um mehr als doppelt so hoch als bei einer Temperatur von 25 °C (1,17E-02 m/h). Wird der pH Wert von 8,6 auf 10 (bei 25 °C) angehoben, steigt der Transferkoeffizient auf 1,44E-02 m/h. Dies ist auf den erhöhten Anteil an freiem Ammoniak in der Feedlösung zurückzuführen, welcher mit steigender Temperatur und steigendem pH Wert zunimmt.

Unter Praxisbedingungen ist jedoch die Wirtschaftlichkeit des pH-Wert anhebens zu hinterfragen, da Gärreste aufgrund der hohen Pufferkapazität ihrer beiden Puffersysteme  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  und  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ , einen hohen Chemikalieneinsatz erfordern würden. Dies gilt insbesondere für die Bereiche zwischen einem pH-Wert von 9 bis 11. Wie Abbildung 23 zeigt, ist der Transfer bei selber Temperatur (20 °C) und einem pH-Wert

von 10 statt 8,6 mit einem Transferkoeffizienten von  $2,30 \times 10^{-2}$  m/h statt  $1,62 \times 10^{-2}$  deutlich höher als bei dem unveränderten Substrat und somit natürlichem pH-Wert.



**Abbildung 23:** Transferkoeffizient bei unterschiedlichen pH Werten in einem Gärgut



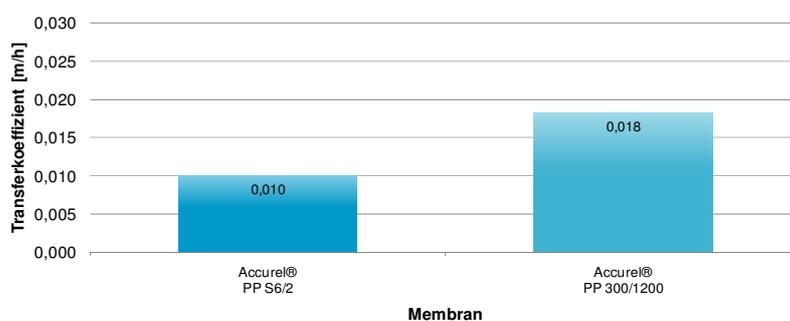
**Abbildung 24:** Transferkoeffizient bei unterschiedlichen Temperaturen in einem Gärgut

Außerdem wurden Experimente durchgeführt um den Einfluss der Temperatur bei der Aufbereitung von Gärrest zu untersuchen. Aus wirtschaftlichen und praktischen Gründen wurde ein moderater Temperatur Bereich gewählt. Temperaturen zwischen 20 und 40°C werden in der mesophilen Vergärung eingesetzt und kommen somit, ohne zusätzlichen Energieaufwand für eine Erwärmung, in Frage. In Abbildung 24 wird der Einfluss auf den Transfer bei unterschiedlichen Temperaturen verdeutlicht.

Es ist ersichtlich, dass die Temperatur keinen Einfluss auf den Transfer von Ammoniak im Gärrest hat und der Transfer somit sich anders verhält als bei einer reinen Ammoniumlösung. Eine mögliche Erklärung ist, dass der Gärrest auf Grund seiner komplexen Struktur eine höhere Ionenstärke besitzt und somit den Transfer verlangsamt.

### Auswahl des Testmoduls

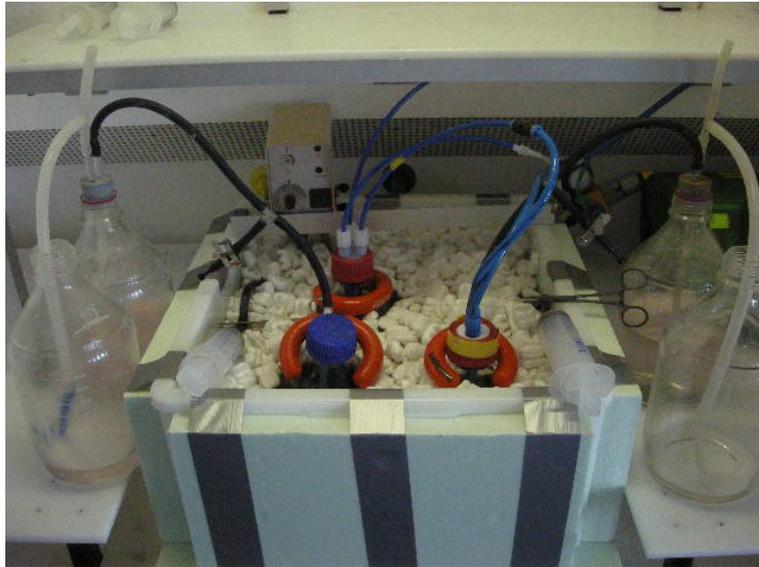
Zwei Testmodule wurden in der institutseigenen Werkstatt angefertigt. Beide Module unterschieden sich durch die verwendeten Hohlfasermembranen der Firma Membrana (Abbildung 25). Für beide Module wurde der Transferkoeffizient ermittelt. Wie Abbildung 25 deutlich zeigt, hat die Membran mit dünnerer Wandstärke und geringerem Innendurchmesser einen deutlich höheren Transferkoeffizient mit  $1,80 \times 10^{-2}$  m/h, wohingegen die Membran mit größerer Wandstärke und größerem Innendurchmesser einen mit  $1,00 \times 10^{-2}$  m/h deutlich schlechteren Transfer aufwies. Deshalb wurde die dünnere Membran (Accurel® PP 300/1200) für die Ammoniakextraktion im Langzeitversuch ausgewählt.



**Abbildung 25:** Transferkoeffizient unterschiedlicher Hohlfasermembranen (dünne Membran: Accurel® PP 300/1200, dicke Membran: Accurel® PP S6/2)

## Versuchsreaktoren im kontinuierlichen Betrieb

Nach den erfolgreichen Vorversuchen wurde ein kontinuierlicher Versuch gestartet. Ein Membranmodul mit einer Fläche von 48,8 cm<sup>2</sup> (Membran: Accurel® PP 300/1200) wurde direkt in das Substrat eines Versuchsreaktors getaucht. Ein Referenzreaktor ohne Ammoniakentfernung diente als Vergleich. Abbildung 26 zeigt den Versuchsaufbau im Labor.



**Abbildung 26:** Laboraufbau des Langzeitversuches

Während des gesamten Experiments war die NH<sub>4</sub>-N-Konzentration im Membranreaktor deutlich niedriger als im Referenzreaktor, was wiederum zu einer Abnahme des pH-Wertes führte. Somit waren im Membranreaktor (pH 7,9/ 38 °C), nur 10% des NH<sub>4</sub>-N als NH<sub>3</sub>-N dissoziiert, während im Referenzreaktor (pH 8,1/ 38 °C) 16% des Stickstoffes als NH<sub>3</sub>-N vorlagen. Die ständige Entfernung von NH<sub>3</sub>-N und der niedrigere pH-Wert reduzierten somit die NH<sub>3</sub>-N-Konzentration im Membranreaktor um insgesamt 73%.

Abbildung 27 zeigt die NH<sub>4</sub>-N-Konzentration und die Gasausbeute in ml/g Substrat in beiden Reaktoren. Die Gasausbeute des Membranreaktors war seit Tag 165, stets höher als die produzierte Gasmenge des Referenzreaktors. Dies geht einher mit einer NH<sub>4</sub>-N-Konzentration von mehr als 6 g/L (1,0 bis 1,4 g/L NH<sub>3</sub>-N) im Referenzreaktor und dem Einsatz eines neuen Substrates mit 7,4 g/L NH<sub>4</sub>-N und 13,2 g/L VFA. Eine deutliche Hemmung des Referenzreaktors wurde beobachtet, da die gesamte Gasausbeute von 11ml auf unter 10ml gesunken ist, während die Ausbeute im Membranreaktor auf 11.5ml anstieg.

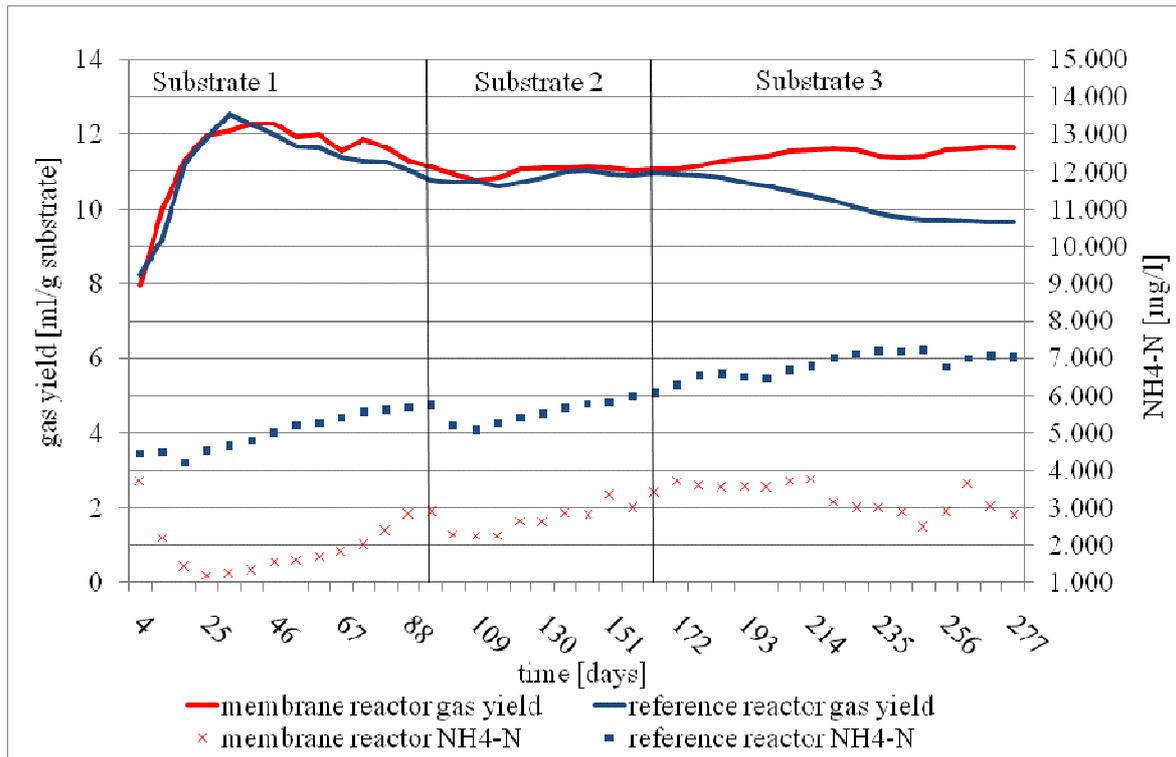


Abbildung 27: Gesamter Gasertrag und Ammoniumkonzentration des Membranreaktors und des Referenzreaktors (Lauterböck et al., 2013)

Das Membranmodul musste während des Versuches zweimal getauscht werden, weil es zu lecken begann. Die Leistung der Membranen war während deren Einsatzdauer stabil, ohne jegliche Reinigung des Moduls. Alle verwendeten Membranen hatten eine konstante Ammoniakentfernung, um 73 mg/Tag (Membran 1: 78; Membrane 2: 62; Membrane 3: 82). Abbildung 28 zeigt die täglich akkumulierte, gemittelte Ammoniumabsorption der Schwefelsäure (dies entspricht dem Ammoniumtransfer der Membran) und die Ammoniakkonzentration im Membranreaktor. Am Anfang hatte Membran 1 eine hohe Extraktionsleistung die auf einen hohen pH-Wert und eine hohe NH<sub>3</sub>-N Konzentration zurückzuführen sind. Aufgrund der NH<sub>3</sub>-N Entfernung, sank der pH-Wert und die Extraktion ging langsam zurück. Am 78. Tag musste Membran 1 entfernt werden, da der pH Wert deutlich niedriger wurde und eine erhöhte Konzentration der Spurenelemente Kalzium, Kalium, Magnesium und Natrium in der Schwefelsäure gemessen wurde. Membran 2 zeigte zu Beginn ihres Einsatzes einen Rückgang der Ammoniakextraktion. Dies ist auf einen deutlich niedrigeren pH Wert im Reaktor zurückzuführen, der durch das Auslaufen der Schwefelsäure verursacht wurde. Am 232. Tag lief die Schwefelsäure erneut aus, brachte den Reaktor auf einem pH Wert von unter 2 und somit die Mikroorganismen zum Absterben. Der Membranreaktor musste daraufhin, mit Rückstellproben als Inokulum neu gestartet werden. Membran 3 zeigte ein ähnliches Extraktionsmuster wie die beiden anderen Membranen.

Wie in Abbildung 29 ersichtlich können tägliche Schwankungen im Transfer neben der Ammoniakkonzentration unter anderem auf unterschiedliche pH Werte im Membranreaktor und die Änderung der Fütterungsmenge zurückgeführt werden. Bei erhöhtem pH Wert (Vergleiche Tag 150 und 270) bzw. bei Steigerung der täglichen Substratzugabe (Tag 250) wurde ein erhöhter Transfer beobachtet.

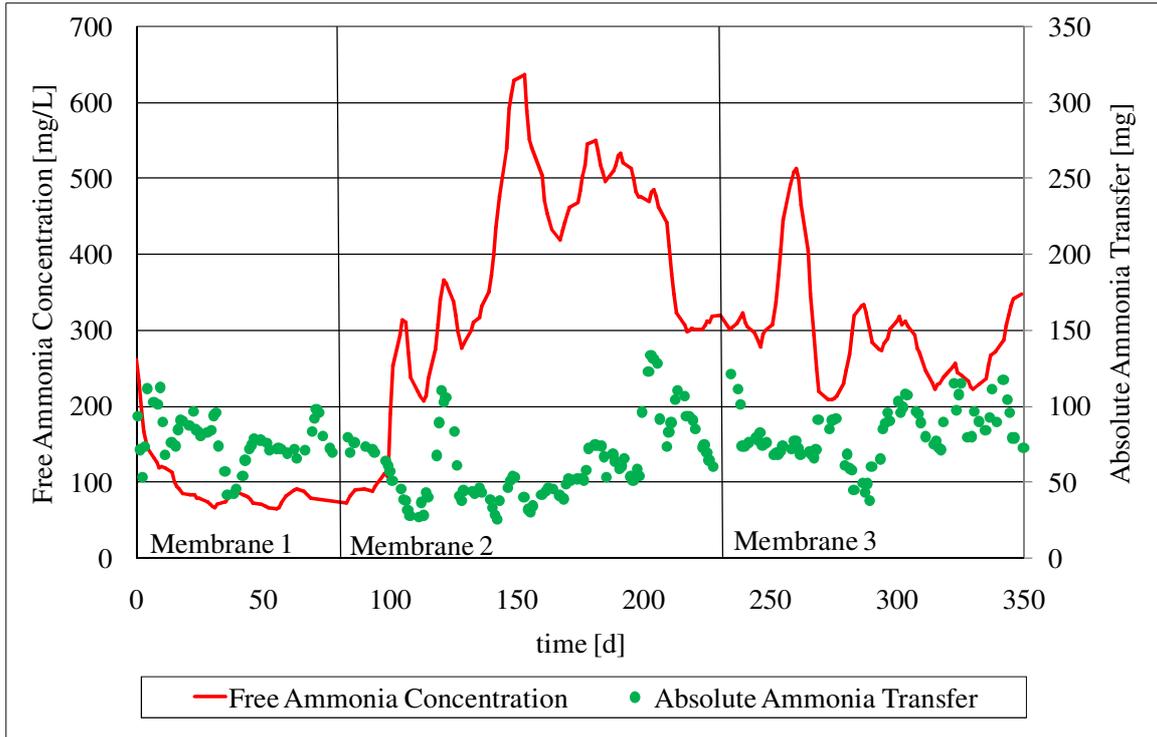


Abbildung 28: Konzentration des freien Ammoniaks im Membranreaktors und Ammoniumabsorption der Schwefelsäure von 3 Membranmodulen (Lauterböck et al., 2013)

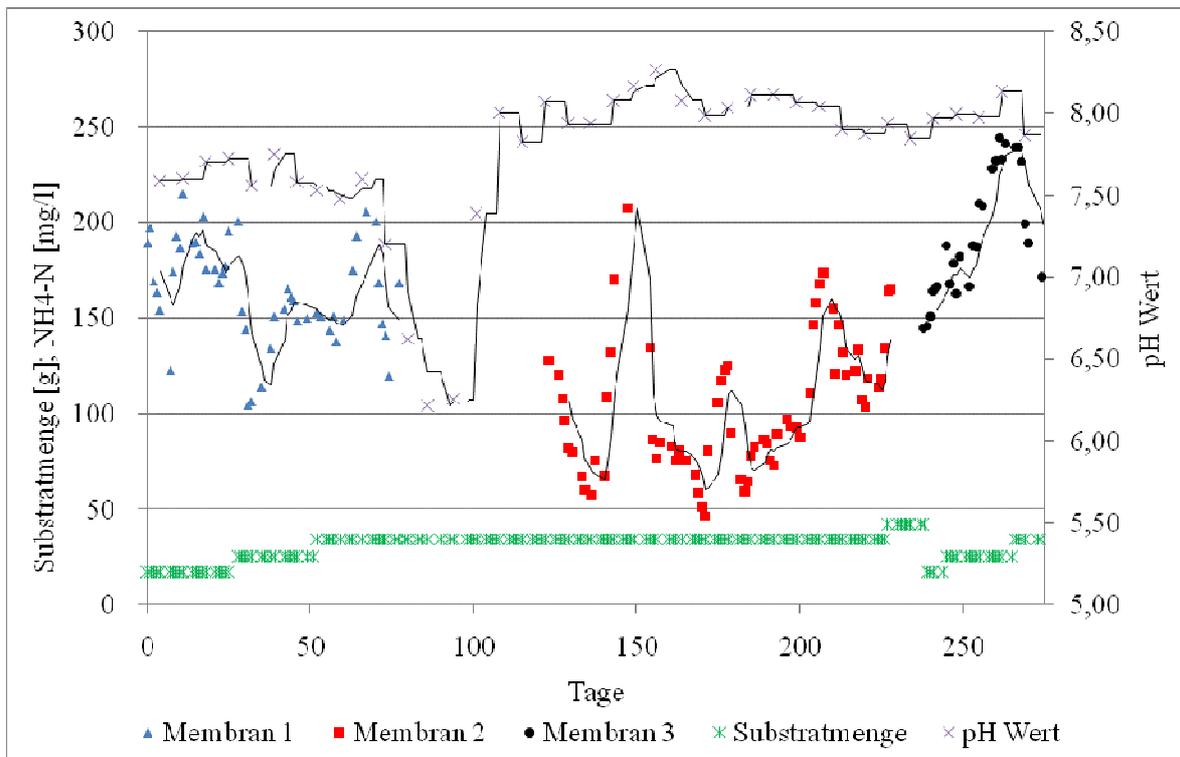


Abbildung 29: Der Einfluss von pH Wert und Substratmenge auf den täglichen Ammoniumtransfer

## **Zusammenfassung**

Arbeitspaket 2 und die zugehörigen Meilensteine sind abgeschlossen. Es gibt jedoch noch Aspekte, wie die Weiterentwicklung der Testmodule, die noch in den nachfolgenden Kapiteln weiterhin untersucht werden.

Meilenstein 3, die Herstellung von Testmodulen, ist erfolgreich abgeschlossen. Als geeignete Modulkonfiguration, wurden getauchte Hohlfasern, in deren Innerem die Absorptionslösung zirkuliert, gefunden. Die Testmodule zeigten im kontinuierlichen Betrieb eine erfolgreiche Ammoniakextraktion mit konstanter Leistung über einen sehr langen Zeitraum. Die nächsten Kapitel umfassen dann eine Vergrößerung dieser Testmodule für den Einsatz im Pilotmaßstab.

Meilenstein 4, der Aufbau von Versuchsreaktoren, ist durch den kontinuierlichen Betrieb von zwei Versuchsreaktoren erreicht worden. In diesem Versuchsaufbau konnten bereits erste Erkenntnisse über die Membranmodule im Langzeiteinsatz gewonnen werden. Im Zuge des nächsten Arbeitspaketes, wurde dieser Versuchsaufbau mit dem Einbau einer vollautomatisch gesteuerten Laborversuchsanlage abgeschlossen.

Meilenstein 5 ist ebenfalls erreicht. Kleine Module waren bereits über mehrere Monate im Einsatz und weisen eine sehr gute Transferleistung auf. Ein interessanter Aspekt der sich schon im Labormaßstab ankündigte, ist die Untersuchung der Lebensdauer der Membran. Der in diesen Versuchen durchgeführte regelmäßige Tausch von Membranmodulen macht ökonomisch keinen Sinn. In den nächsten Kapiteln wird deshalb näher auf die Ursachen der Membranverschmutzung eingegangen sowie auf die Möglichkeit, die Einsatzdauer durch Reinigungsmethoden zu verlängern.



# Arbeitspaket 3 - Evaluation von Verfahrensparametern

## Zielsetzung

Ziel dieses Arbeitspaketes war es den Einfluss der Verfahrensparameter zu untersuchen und eine Optimierung der Prozessführung durchzuführen. In diesem Arbeitspaket gibt es 2 Meilensteine:

- M6: Basisdaten für Modellentwicklung
- M7: Optimierte Prozessentwicklung

## Methodik

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurden zahlreiche Transfertests durchgeführt. Es konnte der zuvor erwähnte Versuchsaufbau herangezogen werden. Zur Auswertung der Ammoniumkonzentration wurde wiederum die photometrische Auswertung herangezogen. Zur Berechnung der Transferkoeffizienten wurden die bereits angeführten Berechnungen angewandt.

### Ermittlung der ausschlaggebensten Verfahrensparameter

Durch gezielte Veränderung von diversen Verfahrensparametern konnten die für den Massentransfer wichtigsten identifiziert werden.

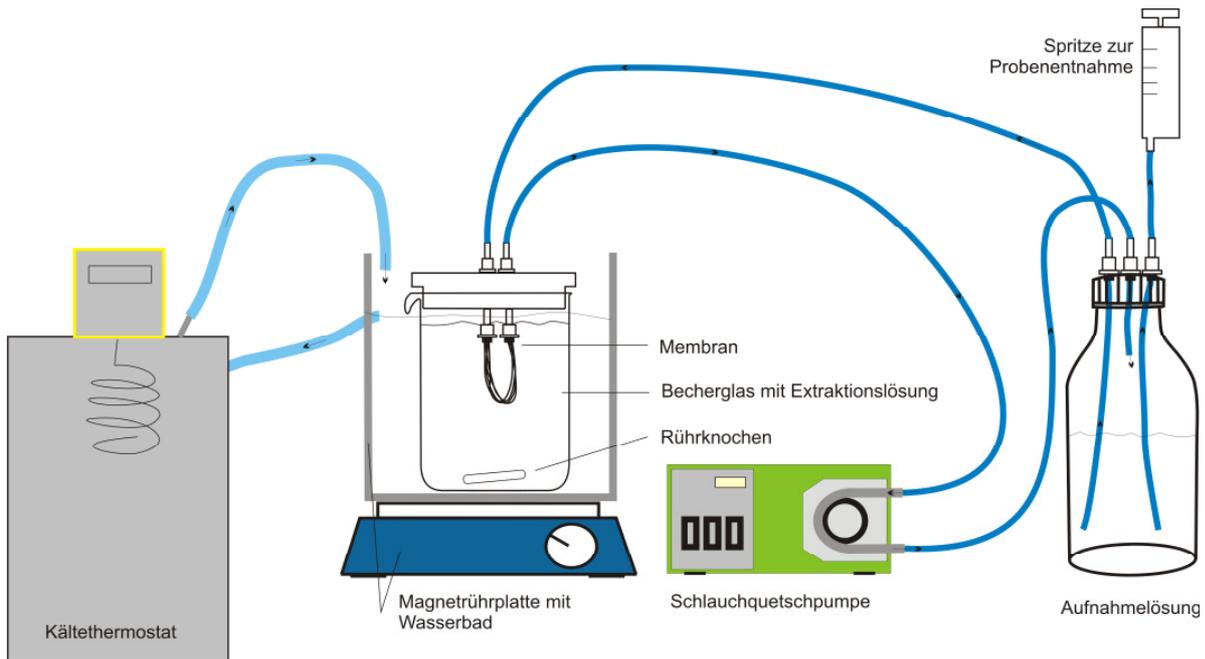
Untersuchte Verfahrensparameter waren:

- Rührgeschwindigkeit bzw. Überströmgeschwindigkeit
- Durchflussgeschwindigkeit der Schwefelsäure
- Molarität der Säure
- Ammoniumkonzentration der Feedlösung
- Trockensubstanz der Feedlösung
- Luft als Transportmedium

### Ermittlung der Basisdaten

#### Versuchsaufbau zur Ermittlung der Transferkoeffizienten

Aufgrund der Experimente zur Ermittlung der ausschlaggebenden Verfahrensparameter konnte der Parameter Rühr- bzw. Überströmgeschwindigkeit als sehr relevant eingestuft werden. Für weitere Experimente wurde der Versuchsaufbau leicht modifiziert um diesen Parameter und seinen Einfluss auf den Transfer genauer untersuchen zu können (Abbildung 30).



**Abbildung 30:** Adaptierter Versuchsaufbau zur Modellierung des Transferkoeffizienten in Abhängigkeit der Rührung

Hierzu wurden die folgenden Aspekte exakt kontrolliert:

- Stellung der Membran (Accurel® PP 300/1200) für gleichbleibende Strömungsverhältnisse
- Exakte Ermittlung der Rührgeschwindigkeit für gleichbleibende Überströmgeschwindigkeit
- Temperatur der Feedlösung (20 °C im Wasserbad)
- pH Wert der Feedlösung bei 8,6

### Ermittlung der Rührgeschwindigkeit

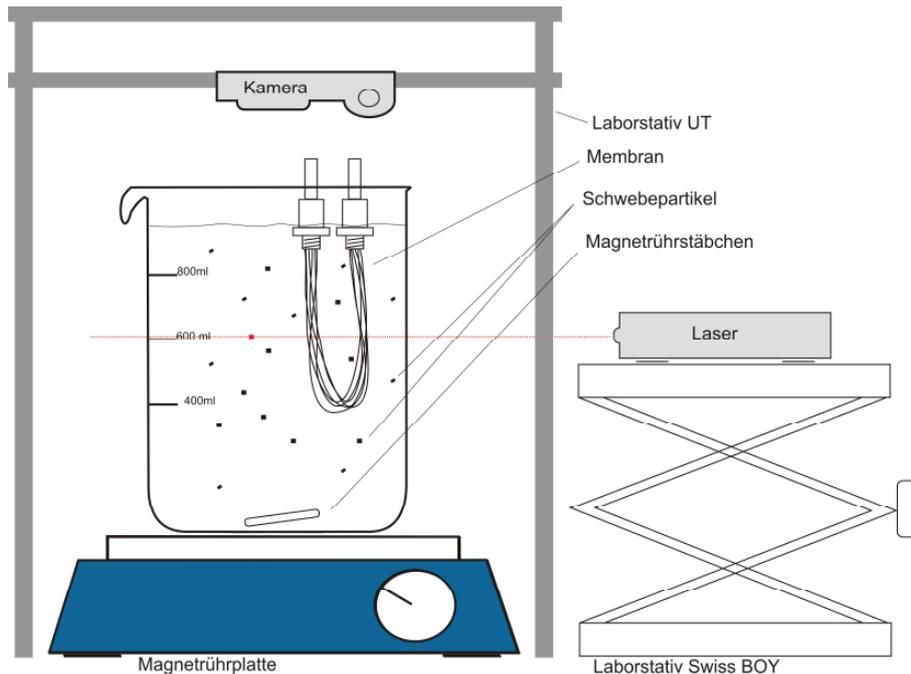
Da sich die Angaben der Geschwindigkeitsregelung auf der Rührplatte als unzuverlässig herausstellten, wurde zunächst eine neue Methode entwickelt, womit die Umdrehungen des Rührstäbchens möglichst exakt bestimmt werden konnten. Dabei wurde die Rührgeschwindigkeit mit Hilfe einer regelbaren Leuchtdiode ermittelt, welche zwischen 0 und 999 Blitze pro Minute absenden konnte. Der Strahl der Diode wurde auf ein Magnetrührstäbchen, in einem mit Osmosewasser gefüllten 1L- Becherglas gerichtet. Nun wurde die gewünschte Rührgeschwindigkeit am Steuerungskästchen der Leuchtdiode eingestellt und am Geschwindigkeitsregler der Rührplatte solange nachjustiert, bis die Rührgeschwindigkeit mit der Lichtblitzanzahl übereinstimmte. Dabei entstand das Bild eines „stehenden“ Rührstäbchens, da dieses exakt nach einer Umdrehung beleuchtet wurde. Um sicherzustellen, dass das Magnetrührstäbchen eine ganze Umdrehung machte, wurde ein Ende des Stäbchens färbig markiert.

### Ermittlung der Überströmgeschwindigkeit

Da die Rührgeschwindigkeiten keine klaren Aussagen über die eigentliche Strömungsverhältnisse ermöglichten, mussten die Geschwindigkeitsverhältnisse im Versuchsaufbau bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten ermittelt werden.

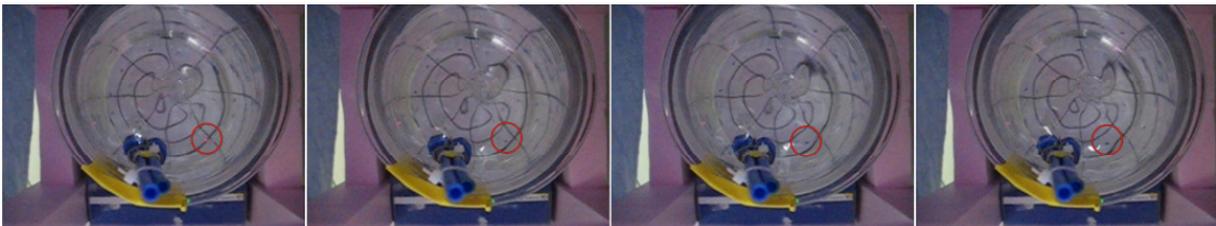
Dazu wurde ein eigener Versuchsaufbau entwickelt (Abbildung 31). Die Membran wurde mithilfe eines Drahtes am Becherglas befestigt und die Rührgeschwindigkeit eingestellt. Kleine Plastikpartikel wurden in ein mit 900mL Osmosewasser gefülltes 1000mL-Becherglas gegeben. Die Partikel verteilten sich aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften sowohl bei minimaler Rührung als auch bei hohen Rührgeschwindigkeiten gleichmäßig im Becherglas. Ein auf einem höhenverstellbaren Stativ stehender

Laser, sandte einen horizontalen Lichtstrahl durch das Becherglas. Mit diesem Strahl konnten somit die Schwebepartikel auf bestimmten Höhen identifiziert werden. Eine ebenfalls auf einem Stativ befestigte hochauflösende Kamera erstellte vom Rührvorgang ein Video mit 60 Bildern pro Sekunde. Um die Aufnahmen mit der Kamera zu bewerkstelligen, konnte die Membran nicht zentrisch in der Becherglasmitte positioniert werden. Die Membranposition wurde jedoch derer des Ammoniumtransfersversuches nachempfunden, um die Ergebnisse vergleichbar zu machen. Mit diesem Versuchsaufbau konnte die Geschwindigkeitsverteilung des Wassers, und somit die Überströmgeschwindigkeit, auf unterschiedlichen Ebenen und Radien im Becherglas ermittelt werden.



**Abbildung 31:** Versuchsaufbau zur Messung der Geschwindigkeitsverteilung im Becherglas

Die Auswertung des Videos erfolgte mittels Videosoftware (Aoa Video to Picture Converter). Mit dem Programm wurden die zuvor getroffenen Videosequenzen in 60 Einzelbilder unterteilt (Abbildung 32). Diese wurden über den Office Picture Manager bei 200%-iger Ansicht analysiert. Wurde bei der Betrachtung ein durch den Laserstrahl getroffener Schwebepartikel detektiert (erkennbar durch die rote Färbung des blauen Partikels), wurde die Position dieses Partikels auf einer am Monitor befestigten Folie markiert. Nun wurde der Weg des Teilchens auf den nächsten Bildern weiterverfolgt und markiert. Am Ende einer Bilderfolge eines Videos konnten somit mehrere Partikelverläufe auf einer bestimmten Messhöhe mit Hilfe der Folie ermittelt werden. Die Länge des Partikelverlaufes in Relation zu der Anzahl der Messpunkte gab Aufschluss über die tatsächliche Geschwindigkeit der Schwebepartikel bzw. der Überströmgeschwindigkeit.



**Abbildung 32:** Auswertung des Schwebepartikelverlaufs mit der Hilfe einer digitalen Kamera

### Optimierte Prozessentwicklung

In diesem Arbeitspaket wurde der Laborversuchsaufbau voll automatisiert (Abbildung 33). Die beiden Reaktoren wurden täglich mit einer durch die Speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) gestarteten Pumpe beschickt. Im selben Pumpvorgang wurden mit der Pumpe auch die Proben gezogen. Somit war eine exakte Dosierung und Entnahme gewährleistet. Unterschiede zwischen den beiden Reaktoren hinsichtlich Gasproduktion und Substratverwertung waren somit leichter ersichtlich. Die Gasmenge wurde mit einer Gaszählung erfasst, welche die Daten direkt an den Computer und die daran angeschlossene SPS weitergab. Eine interaktive Benutzeroberfläche (Pro Tool Pro CS) diente zum ablesen der Daten und Änderung diverser Variablen (z.B.: Start der Fütterung).

Dieser Versuchsaufbau ermöglichte das Langzeitverhalten der Membran genauer zu untersuchen und es konnten weitere Erkenntnisse über die Auswirkungen auf Vergärungsprozesse gewonnen werden. Außerdem konnte der Einfluss diverser Prozessparameter (unterschiedliche Schwefel- und Stickstoffkonzentrationen bzw. organische Belastungen in den Reaktoren) genauer untersucht werden, da Schwankungen im System durch die Automatisierung minimiert wurden.

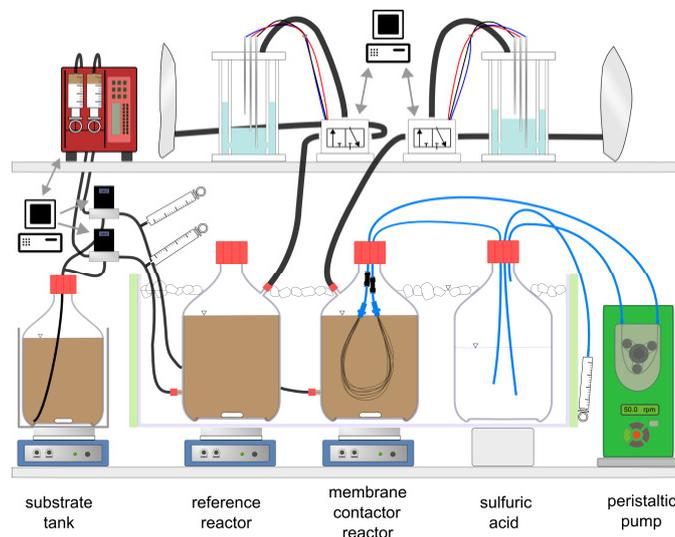
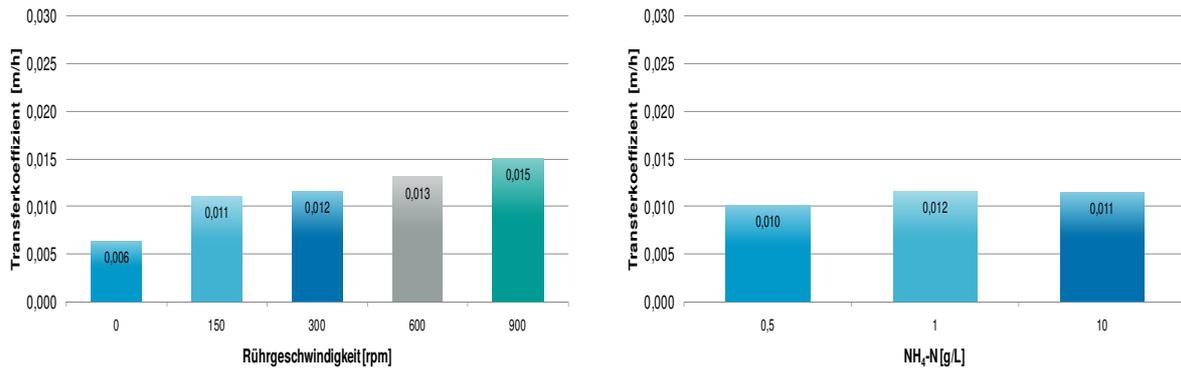


Abbildung 33: Automatisierter Versuchsaufbau

## Ergebnisse

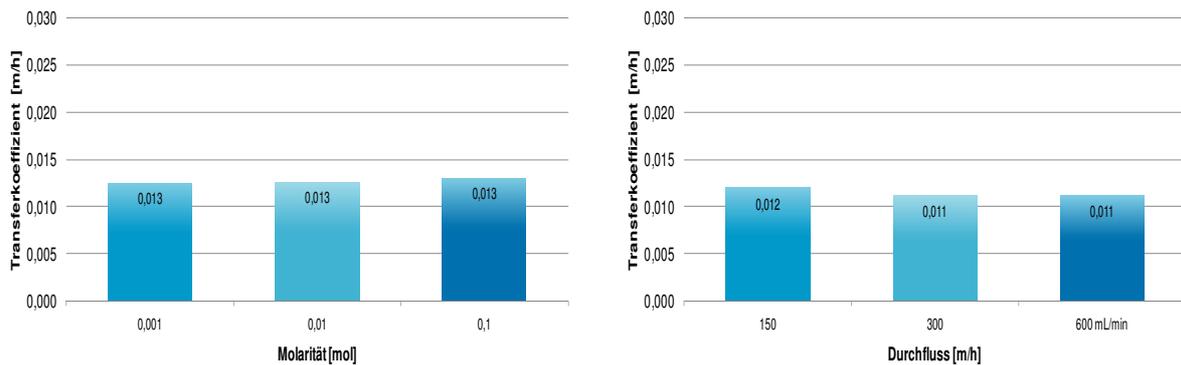
### Transfer beeinflussende Verfahrensparameter

Wie in Abbildung 34 ersichtlich, hat die Rührung einen großen Einfluss auf den Transferkoeffizienten. Bereits eine geringe Rührung von 150rpm in der Versuchsflasche führte zu einer Erhöhung des Transferkoeffizienten von  $0,66E-02$  auf  $1,14E-02$ . Die schnellste der ausgetesteten Rührgeschwindigkeiten (900rpm) erhöhte den Transfer um 135% auf  $1,55E-02$ . Somit ist der Transport von freiem Ammoniak an die Membran ein limitierender Faktor. Eine Erhöhung der Ammoniumkonzentration hat hingegen nur bis zu einem gewissen Grad positiven Einfluss. Ab einer Konzentration von 1 g/L  $\text{NH}_4\text{-N}$  war kein Anstieg des Koeffizienten zu beobachten.



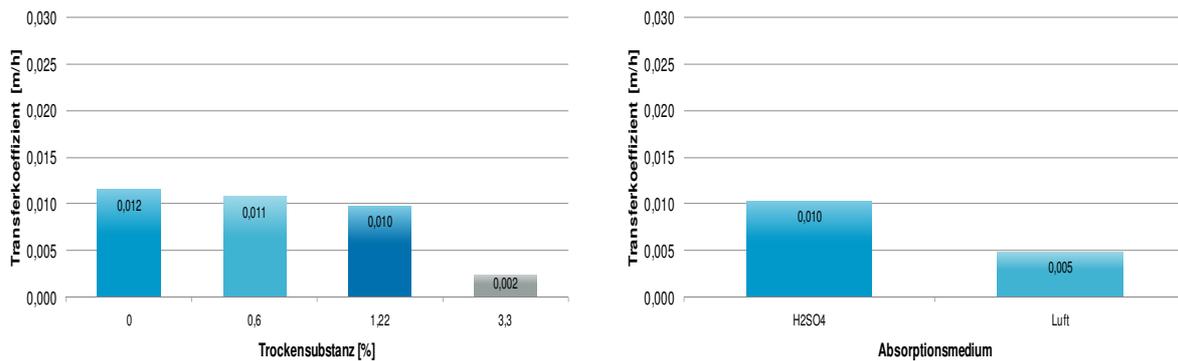
**Abbildung 34:** Vergleich der Transferkoeffizienten bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten und Ammoniumstickstoffkonzentrationen

In Abbildung 35 ist ersichtlich, dass auch die Molarität der Säure einen positiven Einfluss auf den Transfer hat. Eine Änderung der Durchflussgeschwindigkeit der Schwefelsäure innerhalb der Hohlfasermembran hatte jedoch keinen signifikanten Einfluss auf den Transferkoeffizienten. Das deutet auf eine schnelle Reaktionsgeschwindigkeit des Ammoniaks zu Ammoniumsulfat und somit auf ein konstantes aufrechterhalten des Partialdruckgradient hin.



**Abbildung 35:** Vergleich der Transferkoeffizienten bei unterschiedlichen Molaritäten und Durchflussgeschwindigkeiten der Säure

Abbildung 36 verdeutlicht, dass eine steigende Trockensubstanz sich negativ auf den Transfer auswirkt. Durch vorhandene Schwebstoffe im Feed ist eine Verblockung der Membran wahrscheinlich, was wiederum zu einer geringeren vorhandenen Transferfläche führt. Ein deutlich schlechterer Transfer entsteht auch bei der Verwendung von Luft als Transportmedium. Ein Verzicht auf Verwendung von Säure, was ökonomische Vorteile bringt, geht somit einher mit deutlichen Einbußen bei der Transfereffizienz.



**Abbildung 36:** Vergleich der Transferkoeffizienten bei unterschiedlichen Gehalten an Trockensubstanz im Feed und bei unterschiedlichen Transportmedien

### Basisdaten für die Modellentwicklung

#### Ermittlung der Transferkoeffizienten

In Tabelle 6 sind die Transferkoeffizienten bei unterschiedlicher Rührgeschwindigkeit dargestellt. Der Koeffizient steigt bis zu einer Rührgeschwindigkeit von 450 kontinuierlich an und bleibt dann konstant. Somit hat eine Erhöhung der Überströmgeschwindigkeit nur bis zu einem gewissen Grad einen positiven Einfluss auf den Transfer.

**Tabelle 6:** Transferkoeffizienten bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten

rpm	Transferkoeffizient [m/s]	Standardabweichung
0	$1,36 \cdot 10^{-2}$	0,001
50	$1,57 \cdot 10^{-2}$	0,002
100	$1,75 \cdot 10^{-2}$	0,001
175	$2,07 \cdot 10^{-2}$	0,003
250	$2,04 \cdot 10^{-2}$	0,001
450	$2,16 \cdot 10^{-2}$	0,003
600	$2,25 \cdot 10^{-2}$	0,003
700	$2,15 \cdot 10^{-2}$	0,003

#### Ermittlung der Überströmgeschwindigkeit

Abbildung 37 zeigt, dass die Geschwindigkeitsverteilung relativ unabhängig von der Ebene und dem Radius ist. In der Ebene 800ml ist der Geschwindigkeit etwas langsamer als in den anderen Ebenen bzw. es ist ein leichter Geschwindigkeitsabfall von der Mitte zum Rand des Becherglases zu beobachten.

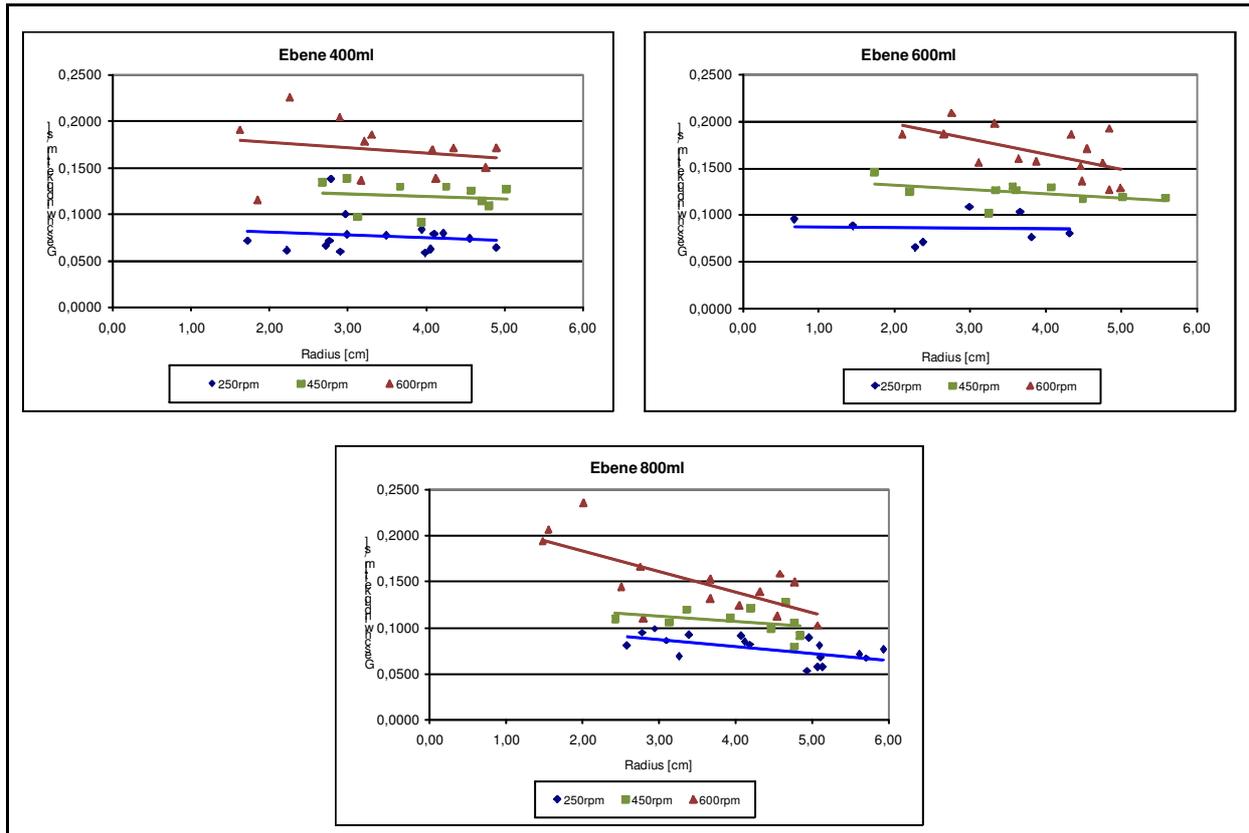


Abbildung 37: Geschwindigkeitsverteilung auf den 3 Ebenen

Aufgrund der marginalen Unterschiede innerhalb, aber signifikanter Unterschiede zwischen den Rührgeschwindigkeit, wird für die Modellierung des Transferkoeffizienten in weiterer Folge eine vereinfachte Annahme getroffen: Die Geschwindigkeitsverteilung im Becherglas ist homogen, also unabhängig von der Entfernung zur Bechermitte bzw. der Höhe im Glas. Je nach Rührgeschwindigkeit kann also von den in Tabelle 7 angegebenen Überströmgeschwindigkeiten ausgegangen werden.

Tabelle 7: Überströmgeschwindigkeiten in einem 1 Liter Becherglas je nach Rührgeschwindigkeit

Rührgeschwindigkeit [rpm]	250	450	600
Geschwindigkeit [m/s]	0,0780	0,1179	0,1623
Standardabweichung	0,016	0,017	0,032

## Zusammenfassung

Arbeitspaket 3 und die zugehörigen Meilensteine wurden erfolgreich abgeschlossen. Meilenstein 6, die Gewinnung der Basisdaten für die Modellentwicklung, ist erfolgreich erreicht. Es wurden zahlreiche Verfahrensparameter (Trockensubstanz, Molarität und Durchflussgeschwindigkeit der Säure, Rührgeschwindigkeit), sowie das Transportmedium Luft im Vergleich zur Schwefelsäure untersucht. Die Rührgeschwindigkeit konnte als einflussreichster Parameter identifiziert werden und wurde im Zuge dieses Arbeitspaketes genauer untersucht. Unter Normbedingungen wurden weitere Rührgeschwindigkeiten ausgetestet, sowie deren Einfluss auf den Transferkoeffizienten untersucht. Weiters wurden Geschwindigkeitsverhältnisse in einem Becherglas bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten untersucht womit die Überströmgeschwindigkeit an der Membran ermittelt werden konnte.

Meilenstein 7, optimierte Prozessentwicklung, wurde erfolgreich abgeschlossen. Die Versuchsanlage wurde voll automatisiert und weitere Langzeitversuche wurden durchgeführt (Versuche wurden im Zusammenhang mit Arbeitspaket 5 durchgeführt).



# Arbeitspaket 4 - Modelentwicklung zur Prozessoptimierung

## Zielsetzung

Ziel dieses Arbeitspaketes war es eine realitätsnahe Modellierung und Simulation der hochkomplexen Stofftransfervorgänge zu erstellen, sodass gezielte Veränderungen der relevanten Einflussfaktoren durchgeführt werden konnten. In diesem Arbeitspaket wurden 2 Meilensteine erreicht:

- M8: Basismodell
- M9: Fertiggestelltes Simulationsmodell

## Methodik

### Das Basismodell

Im Zuge der Untersuchungen wurden zwei Parameter identifiziert, die einen großen Einfluss auf die Stofftransfervorgänge haben. Einerseits haben der Verfahrensparameter Überströmgeschwindigkeit und andererseits die Membrancharakteristiken ein großes Potential den Transfer zu steigern.

#### Simulation des Transfers bei unterschiedlichen Überströmgeschwindigkeiten

Der Einfluss der Überströmgeschwindigkeit wurde als ausschlaggebendster Verfahrensparameter identifiziert. In weiterer Folge konnte mit den Ansätzen von Asimakopoulou und Karabelas (2006a), Asimakopoulou und Karabelas (2006b), Gabelman und Hwang (1999), Mandowara und Bhattacharya (2011) und Zhu et al. (2005) ein Modell entwickelt werden welches den Massentransfer in Membrankontaktoren in Abhängigkeit der Überströmgeschwindigkeit beschreibt.

#### Vorhersage des Transfers mit der Hilfe von Membraneigenschaften

Die Membraneigenschaften (Membranstärke, Porosität, Bubble Point, Wasserdurchbruchdruck, Porengröße, Kontaktwinkel) haben ebenfalls starken Einfluss auf den Transfer. Mit Hilfe einer statistischen Auswertung konnte gezeigt werden, dass Modelle von Iversen et al. (1997) oder Lawson und Lloyd (1997) vereinfacht werden können und eine Bestimmung der Parameter Bubble Point und Membranstärke eine gute Vorhersage des Ammoniumtransfers ermöglichen.

Hierzu konnten einerseits die bereits gewonnenen Daten aus dem Arbeitspaket 1 herangezogen werden. Zusätzlich wurden noch die Parameter Membranstärke mit einem Micrometernmessgerät sowie der Wasserdurchbruchdruck bestimmt. Für die Bestimmung des Wasserdurchbruchdrucks wurde dieselbe Methode wie beim Bubble Point Test (Arbeitspaket 1) angewendet, mit dem Unterschied, dass die Membran nicht vorab nicht geflutet wurde. Bei dieser Methode wird das Wasser mit steigendem Druck gegen die Membran gepresst, bis Wasser durch die erste Pore tritt und somit die Luft verdrängt. Dieser Druck wird notiert und gilt als Wasserdurchbruchdruck.

### Fertiggestelltes Simulationsmodell

#### Einfluss der Überströmgeschwindigkeit auf den Transfer

Im Arbeitspaket 3 wurde für das Modell empirisch der Transferkoeffizient bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten bestimmt. Mit der Hilfe eines Computerprogrammes (Sigma Plot) kann aus diesen Daten eine Funktion für den Widerstand auf der Shellseite der Membran ( $R_S$ ) gefunden werden. Ist der Widerstand an der Shellseite der Membran durch Erhöhung der Rührgeschwindigkeit Null (erkennbar durch einen konstant bleibenden Transferkoeffizienten), dann kann der konstante Widerstand, der Widerstand im Lumen der Membran ( $R_L$ ) und der Membranwiderstand ( $R_M$ ), bestimmt werden.  $R_S$  wird somit zur einzigen unbekannt Variable, welche in weiterer Folge durch eine Funktion beschrieben werden kann.

Weiters werden die Rührgeschwindigkeiten als Überströmgeschwindigkeiten dargestellt und können so unterschiedliche Transferkoeffizienten erklären.

#### Einfluss unterschiedlicher Membraneigenschaften auf den Transfer

Im Arbeitspaket 1 wurden für dieses Modell empirisch der Transferkoeffizient unterschiedlicher Membranen bestimmt. Mit Hilfe eines Statistik-Programmes (Statgraphics Plus Version 5.1) wurden signifikante Korrelationen innerhalb der Parameter bestimmt, sowie eine Multivariate Lineare Regression (MLR) durchgeführt. Anschließend wurde eine Ridge Regression zur besseren Interpretation durchgeführt. Diese statistische Analyse ist speziell für Daten geeignet, welche multikollinear sind.

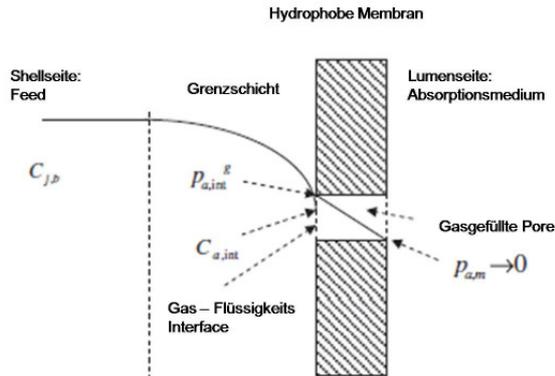
## Ergebnisse

### Das Basismodell

Für die Entfernung von Ammoniak kann ein drei stufiger Transportprozess angenommen werden. Im ersten Schritt diffundiert Ammonium/ Ammoniak zu der Oberfläche der Membran bzw. an die Mündung der Membranpore. Dieser Schritt kann durch Erhöhung der Überströmgeschwindigkeit beschleunigt werden. Im zweiten Schritt diffundiert das gasförmige Ammoniak durch die Pore bis zum Phasenübergang beim Porenausgang. Im dritten Schritt geht Ammoniak, bei Kontakt mit der Schwefelsäure, sofort zum Ammoniumion über. Dieser Schritt wird als vernachlässigbar angesehen, da er keinen Widerstand im Transportprozess darstellt. Somit ist der Widerstand nur abhängig vom ersten und dem zweiten Schritt des Transport Modells. Wenn Ammoniak im Überfluss vorhanden ist, dann, bleibt die Membran der einzige Widerstand. Im Folgenden werden der erste und der zweite Schritt des Transport Modells genauer betrachtet.

#### Erhöhung des Transfers durch Erhöhung der Überströmgeschwindigkeit

Abbildung 38 zeigt, dass der Transport durch 3 Phasen gekennzeichnet ist. In der ersten Phase findet der Transport von Ammoniakionen zu der Grenzschicht der Membran statt. In der zweiten Phase diffundiert Ammoniak durch die gasgefüllte Pore. Anschließend reagiert Ammoniak direkt an der Phasengrenzfläche zu Ammoniumsulfat und wird abtransportiert.



**Abbildung 38:** Konzentrationsprofil für j (Ammoniak) beim Transfer von der Shellseite durch eine gasgefüllte Pore zur Lumenseite einer hydrophoben Membran (abgeändert von Mandowara und Bhattacharya, 2011)

Der Massentransfer ( $m$ ) wird durch den Transferkoeffizient ( $k$ ) und einer Triebkraft ( $c$  - Differenz im Partialdruck von Ammoniak) beschrieben (1).

$$m = k \times c \quad (1)$$

- $m$  Massentransfer [kg]
- $k$  Transferkoeffizient [m/h]
- $c$  Konzentrationsdifferenz [kg]

Der Transferkoeffizient entspricht dem Kehrwert des Widerstandes ( $R_{Ges}$ ) (2).

$$k = \frac{1}{R_{Ges}} \quad (2)$$

Der Gesamtwiderstand setzt sich aus dem Widerstand im Lumen der Membran ( $R_L$ ), dem Membranwiderstand ( $R_M$ ) und dem Widerstand auf der Shellseite der Membran zusammen ( $R_S$ ) (3).

$$\left(\frac{1}{R_{Ges}}\right) = \left(\frac{1}{R_L}\right) + \left(\frac{1}{R_M}\right) + \left(\frac{1}{R_S}\right) \quad (3)$$

Die Widerstände  $R_L$  und  $R_M$  können als konstant betrachtet werden.  $R_M$  ist durch die Membraneigenschaften gegeben und  $R_L$  bleibt konstant, da die Reaktionsgeschwindigkeit sehr schnell ist. Durch Erhöhung der Überströmgeschwindigkeit geht der Widerstand an der Shellseite der Membran gegen Null (4) und  $R_S$  kann als Funktion der Rührgeschwindigkeit (rpm) dargestellt werden (5).

$$m = \frac{1}{(R_M + R_L) + c} \quad (4)$$

$$f(rpm) = \frac{1}{R_S} \quad (5)$$

### Erhöhung des Transfers durch ideale Membraneigenschaften

Es existieren nur wenige Studien, die sich mit dem Einfluss der Membraneigenschaften auf den Stoffaustausch in Membrankontor Anwendungen befassen. Iversen et al. (1997) hat den  $\text{SO}_2$  Stoffübergangskoeffizient in porösen Strukturen in Zusammenhang mit Porosität und Tortuosität in einer gas/ flüssig Anwendung mit folgender Formel (6) beschrieben:

$$k = \frac{D * \varepsilon}{t * T} \quad (6)$$

k	Massentransferkoeffizient
D	Diffusionskoeffizient
$\varepsilon$	Porosität
t	Membranstärke
T	Tortuositätsfaktor

Iversen et al. (1997) behaupten, dass der Massentransferkoeffizient für  $\text{SO}_2$  mit hoher Genauigkeit vorhergesagt werden kann. Hierzu benötigt man jene Informationen, welche üblicherweise von Membranherstellern zu Verfügung gestellten werden und zusätzlich sind Informationen über die Porengeometrie und das Herstellungsverfahren notwendig um die Tortuosität der Membran abzuschätzen. Auch Drioli et al. (2006) behaupten, dass die erwähnten Parameter den Transfer und Permeateigenschaften beeinflussen.

### **Fertiggestelltes Simulationsmodell**

#### Validierung der Überströmgeschwindigkeit

Die im Zuge des Arbeitspakets 3 ermittelten Überströmgeschwindigkeiten wurden mit Hilfe eines Flowmeters validiert. Diese Messungen ergaben geringere Schwankungen als die erste Methode zur Geschwindigkeitsmessung. Jene Werte, welche mit dem Flowmeter bestimmt wurden, waren leicht höher, der Trend war jedoch der Selbe. Abbildung 39 zeigt die einzelnen Ergebnisse für unterschiedliche Drehzahlgeschwindigkeiten des Rührerknochens bei unterschiedlichen Messradien. Anhand der Abbildung lässt sich eine Geschwindigkeitserhöhung bei Radiusverringerng über alle Gruppen hin feststellen. Auch eine verminderte Geschwindigkeit auf Messebene 800 kann teilweise festgestellt werden. Dies betrifft vor allem die Bereiche der äußeren Radien bei geringerer Rührgeschwindigkeit, sowie die Bereiche der inneren Radien bei höherer Rührgeschwindigkeit.

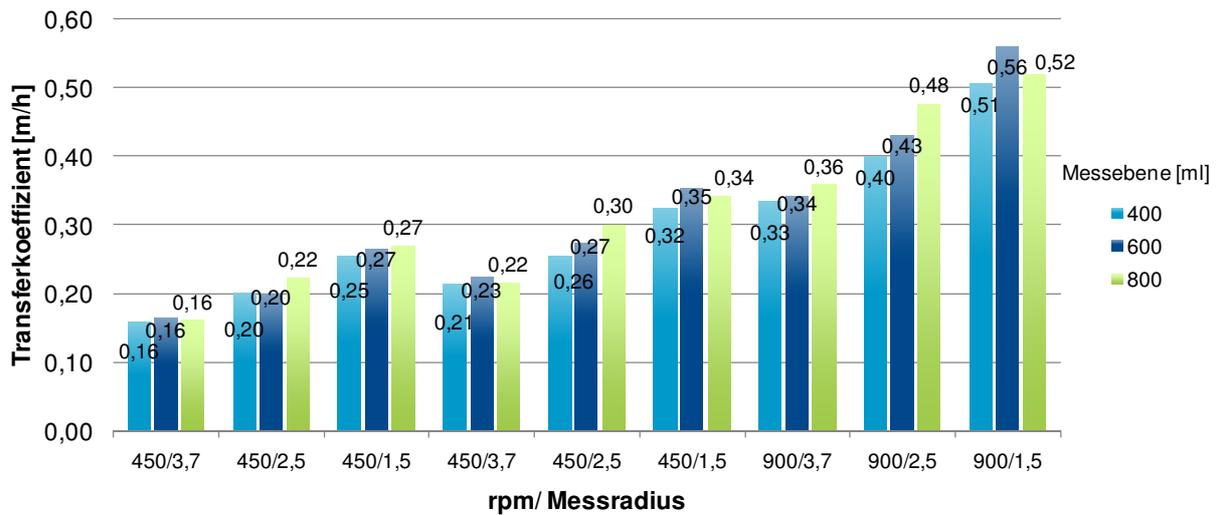


Abbildung 39: Überströmgeschwindigkeit ermittelt mit Hilfe eines Flowmeters

Einfluss der Überströmgeschwindigkeit auf den Transfer

Mit Hilfe der im vorherigen Arbeitspaket ermittelten Transferkoeffizienten konnte in weiterer Folge ein Modell erstellt werden. Dazu wurde zunächst mit Formel 1 und Formel 2 anhand der Konzentrationsdifferenz ( $c = 143 \text{ g NH}_3\text{-N /m}^3$ ) und der Masse an transferierten  $\text{NH}_3\text{-N}$  ( $m$ ) der Gesamtwiderstand ( $R_{\text{Ges}}$ ) berechnet. Ab einer Rührgeschwindigkeit von 175 rpm flachte die Zunahme des Transferkoeffizienten deutlich ab. Der Widerstand an der Shellseite der Membran  $R_S$  ging somit gegen Null (Formel 4).  $R_{\text{Ges}}$  wurde als Mittelwert der Gesamtwiderstände bei 450 bis 700 rpm berechnet, also dem Widerstand der nur durch  $R_M$  bzw.  $R_L$  gegeben ist. Da der Widerstand von  $R_M$  und  $R_L$  als konstant angenommen wurde, kann in weiterer Folge  $R_S$  für jede Rührgeschwindigkeit berechnet werden. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 8: Transferierter  $\text{NH}_3\text{-N}$  und zugehörige Widerstände an der Shellseite der Membran

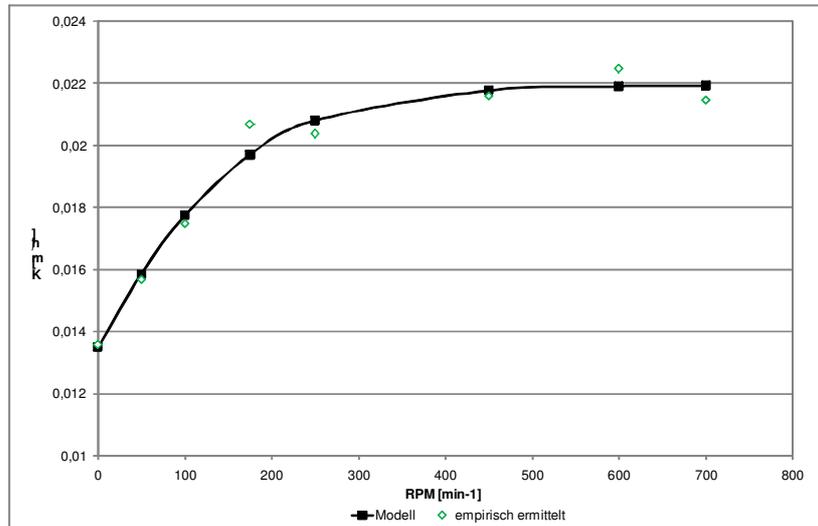
rpm	m [g/s/m <sup>2</sup> ]	Rs
700	8,52E-04	2855,9
600	8,93E-04	-4709,1
450	8,58E-04	1853,2
250	8,09E-04	11776,0
175	0	9220,5
100	0	41083,6
50	0	64831,7
0	0	100476,9

$R_S$  wurde in weiterer Folge durch eine Funktion (6) beschrieben, welche mit Hilfe von Sigma Plot berechnet wurde.

$$R_S = a + b * e^{(-c * rpm)} \tag{6}$$

- a -876,356688926762
- b 102797,7412
- c 0,009722907

Mit Hilfe der zuvor bestimmten konstanten Widerstände  $R_M$  und  $R_L$  kann nun wiederum  $R_{Ges}$  bzw. der Transferkoeffizient bestimmt werden. In Abbildung 40 wird der modellierte Transferkoeffizient dem empirisch ermittelten gegenübergestellt.



**Abbildung 40:** Modellierung des Transferkoeffizienten im Vergleich zu empirisch ermittelten Daten bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten.

### Einfluss unterschiedlicher Membraneigenschaften auf den Transfer

Es wurden statistische Analysen durchgeführt um zu ermitteln welche Parameter (Porengröße, Membranstärke, Bubble Point, Wasserdurchbruchdruck, Kontaktwinkel, Porosität) den Ammoniaktransfer am Besten vorhersagen können. Einige der Parameter beschreiben ähnliche Eigenschaften. Speziell Wasserdurchbruchdruck und Bubble Point hängen laut Drioli et al. (2006) voneinander ab und werden oft zur Charakterisierung der Porengröße verwendet.

Die ermittelten Daten sind in Tabelle 9 angeführt, welche für die weiteren statistischen Analysen herangezogen worden sind.

**Tabelle 9:** Massentransferkoeffizient für Ammoniak und ausgewählte Membraneigenschaften von 20 hydrophoben Membranen und 2 hydrophilen Membranen. Angegeben sind jeweils ein Mittelwert aus mindestens 3 Bestimmungen sowie der zugehörige Variationskoeffizient.

Bezeichnung	NH <sub>3</sub> -Transferkoeffizient k [m/h]	Porosität [L/min/cm <sup>2</sup> *bar]	Membranstärke [µm]	Kontaktwinkel [°]	Bubble Point [mbar]	Wasserdurchbruchdruck [mbar]
PTFE_0_Pall	0.04 x 10 <sup>-3</sup> 41%		25 8%	111 3%		
PTFE_0.02_Pall	2.43 x 10 <sup>-3</sup> 9%		174 1%	131 4%	956 13%	2130 8%
PTFE_1_Pall	6.38 x 10 <sup>-3</sup> 11%	6.6 <1%	167 3%	138 1%	632 25%	2000 4%
PTFE_0.45_Sartorius	22.93 x 10 <sup>-3</sup> 11%	4.5 <1%	65 3%	131 0%	620 3%	1983 2%
PTFE_1.2_Sartorius	23.22 x 10 <sup>-3</sup> 5%	9.8 <1%	102 2%	131 1%	255 2%	1200 1%
PTFE_5_Sartorius	23.79 x 10 <sup>-3</sup> 18%	33.6 <1%	74 4%	138 1%	43 6%	139 3%
PVDF_0.1_Millipore	7.910 x 10 <sup>-3</sup> 18%	0.5 <1%	88 2%	131 3%	1027 1%	2710 5%
PVDF_0.22_Millipore	12.45 x 10 <sup>-3</sup> 4%	1.0 <1%	121 2%	133 1%	777 3%	2010 1%
PVDF_0.45_Millipore	13.11 x 10 <sup>-3</sup> 12%	3.8 <1%	99 1%	125 1%	503 0%	1146 1%
PP_0.45_SterliTech	9.00 x 10 <sup>-3</sup> 15%	1.6 <1%	160 4%	128 4%	246 2%	3770 2%
PP_1.20_SterilTech	9.21 x 10 <sup>-3</sup> 8%	13.5 <1%	300 4%	135 5%	55 9%	74 3%
PSU_0.1_Pall	8.89 x 10 <sup>-3</sup> 6%	2.9 <1%	125 1%	108 1%	705 12%	2040 3%
PSU_0.2_Pall	24.59 x 10 <sup>-3</sup> 6%	2.6 <1%	127 3%	80 1%	523 8%	1797 1%
Acrylic_0.2_Pall	13.63 x 10 <sup>-3</sup> 7%	1.1 <1%	187 5%	121 1%	569 8%	3167 2%
Acrylic_0.45_Pall	14.01 x 10 <sup>-3</sup> 12%	2.4 <1%	181 5%	136 2%	394 14%	2510 3%
Acrylic_1.2_Pall	21.50 x 10 <sup>-3</sup> 12%	12.8 <1%	225 3%	142 2%	157 5%	650 5%
PET_0.4_Sabeu	13.21 x 10 <sup>-3</sup> 5%	4.2 <1%	159 8%	126 1%	592 1%	175 2%
GlassFiber_ub <sup>1</sup> _Pall	2.76 x 10 <sup>-3</sup> 13%	25.0 <1%	118 3%	134 2%	40 13%	54 7%
PVDF_0.45_Pall	13.17 x 10 <sup>-3</sup> 3%	1.5 <1%	141 1%	116 1%	573 1%	2370 1%
PES_0.2_Pall	6.79 x 10 <sup>-3</sup> 6%	0.9 <1%	133 2%	128 2%	659 6%	3680 3%
PES_0.1_Koch	12.86 x 10 <sup>-3</sup> 7%	0.4 <1%	247 1%	0 0%	496 4%	1280 5%
PES_1_Koch	12.35 x 10 <sup>-3</sup> 13%	1.0 <1%	243 2%	0 0%	678 11%	367 2%

<sup>1</sup>unbekannt

In Tabelle 10 sind die Produkt-Moment-Korrelationen angeführt. Sie werden eingesetzt um die lineare Abhängigkeit von zwei Variablen zu beschreiben. Signifikante Korrelationen wurden zwischen Wasserdurchbruchdruck und Bubble Point festgestellt. Beide Parameter stehen erwartungsgemäß im negativen Zusammenhang mit der Porengröße, da für kleinere Poren ein größere Druck aufgebracht werden muss um die Pore zu fluten (Wasserdurchbruchdruck) oder um eine Flüssigkeit aus der Pore zu pressen

(Bubble Point). Bubble Point ist des Weiteren der einzige Parameter, der linear mit der abhängigen Variable (Massentransferkoeffizient) korreliert.

**Tabelle 10:** Produkt Moment Korrelation zwischen unabhängiger Variablen mit einem p-Wert < 0,05, die angeführten Daten sind: Korrelationskoeffizient, (n) Stichprobenumfang, p-Wert

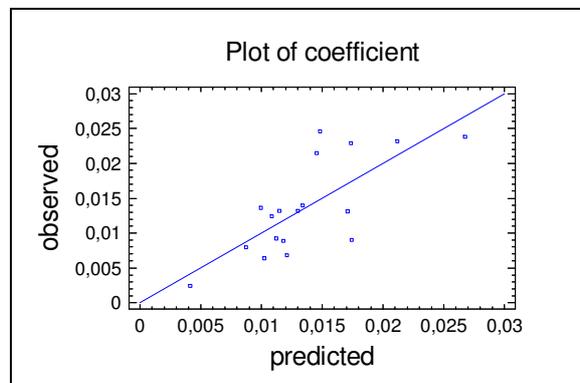
	Wasserdurchbruchsdruck	Bubble Point	Porosität
Porengröße	-0.54 (18) 0.02	-0.64 (18) 0.00	0.97 (17) 0.00
Wasserdurchbruchsdruck		0.47 (18) 0.05	-0.67 (17) 0.00
Bubble point			-0.70 (17) 0.00

In weiterer Folge wurden mit Hilfe von MLR signifikante Modelle erstellt, die den Massentransferkoeffizient mit den unabhängigen Variablen (Membraneigenschaften) beschreiben. Die Modelle sind in Tabelle 10 angeführt. Zur leichteren Interpretation des Einflusses einzelner Parameter auf den Transferkoeffizienten wurden die Modelle mit normalisierten Daten berechnet. Somit ist ein direkter Vergleich der einzelnen Regressionskoeffizienten möglich. Ein höherer Wert bedeutet also auch einen stärkeren Einfluss auf das Endergebnis.

Modell 1 enthält alle unabhängigen Variablen. Das Modell ist statistisch signifikant im 90%igen Konfidenzintervall (p-Wert = 0,07) und einem R-Quadrat von 63,2%. Die p-Werte der unabhängigen Variablen sind jedoch relativ hoch. Besonders die Koeffizienten der Parameter Wasserdurchbruchsdruck, Porengröße und Porosität haben einen besonders hohen p-Wert, außerdem hat der Wasserdurchbruchsdruck die niedrigsten Auswirkungen auf den Transfer. Werden alle Parameter, deren Regressionskoeffizienten nicht signifikant sind, entfernt, dann kommt man zu Modell 5 (Abbildung 41). Dieses hat ein niedrigeres R-Quadrat (55,3%), aber die höchste statistische Signifikanz.

**Tabelle 11:** MLR Modelle mit unterschiedlichen unabhängigen Parametern zur Bestimmung des Ammoniak-Massentransferkoeffizienten. Die Modelle wurden mit normalisierten Daten berechnet.

Modell	Gleichung	p-Wert der unabhängigen Variable	R-Quadrat	F-Test	p-Wert des Modells
1	Massentransferkoeffizient = 0.0422769 - 0.946297*Porengröße + 0.867585*Porosität - 0.668034*Membranstärke - 0.211081*Kontaktwinkel - 0.178522*Wasserdurchbruch. - 0.699312*Bubble Point	0.82 0.43 0.53 0.03 0.31 0.59 0.07	63.2%	2.9	0.07
2	Massentransferkoeffizient = 0.061987 - 1.3549* Porengröße + 1.41478*Porosität - 0.676407*Membranstärke - 0.218817*Kontaktwinkel - 0.673368*Bubble Point	0.73 0.15 0.14 0.02 0.27 0.06	62.1%	3.6	0.04
3	Massentransferkoeffizient = 0.0653696 - 1.53107* Porengröße + 1.47259*Porosität - 0.758796*Membranstärke - 0.725879*Bubble Point	0.72 0.11 0.13 0.01 0.05	57.5%	4.1	0.03
4	Massentransferkoeffizient = -1.16916 x 10-10 - 0.184715* Porengröße - 0.644598* Membranstärke - 0.858791* Bubble Point	1.00 0.50 0.10 0.01	56.8%	6.1	0.01
5	Massentransferkoeffizient = -1.18723 x 10-10 - 0.568507* Membranstärke - 0.71466* Bubble Point	1.00 0.01 0.00	55.3%	9.26	0.00

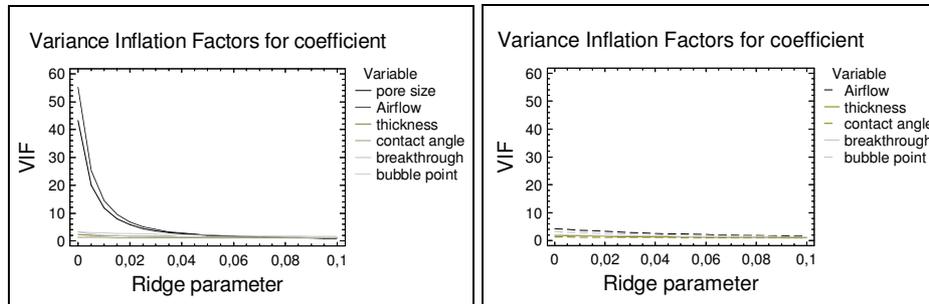


**Abbildung 41:** Ermittelter Transferkoeffizient verglichen mit der Modellberechnung (Modell 5) (Lauterböck et al., 2013)

Der Einfluss der einzelnen Parameter auf den Ammoniaktransfer wird durch das Vorzeichen (positive oder negative Korrelation) und die Höhe des Regressionskoeffizienten ersichtlich. Die Membranstärke hat den erwarteten negativen Einfluss auf den Massentransfer, da mit zunehmender Membranstärke der Widerstand durch die Membran steigt. Auch die Porosität hat erwartungsgemäß einen positiven Einfluss auf den Transfer. Unklar ist warum sich die Porengröße negativ auf den Transfer auswirkt. Anhand der Vorzeichen von Bubble Point und Wasserdurchbruch wäre hier ein gegensätzlicher Einfluss zu erwarten gewesen. Solche widersprüchlichen Zusammenhänge sind auf Multikollinearität der Parameter zurückzuführen (Polhemus, 2005).

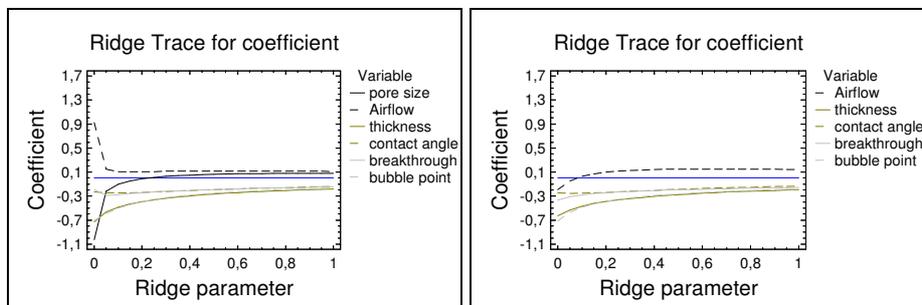
Um die Kollinearität zu überprüfen wurde der Varianzinflationsfaktor (VIF) bestimmt. Dieser Faktor gibt den Grad an Multikollinearität einer Regressionsanalyse an (O'Brien, 2007). Abbildung 42 verdeutlicht, dass die

Parameter Porengröße und Porosität (Airflow) hohe VIF haben. Wird einer dieser beiden Parameter entfernt, dann sinkt der VIF des andern deutlich (Abbildung 42b). Somit haben diese Parameter auch unzuverlässige Regressionskoeffizienten.



**Abbildung 42a und b:** VIF des Modells 1 (a) bzw. eines Modells ohne Porengröße (b) (Lauterböck et al., 2013)

Koeffizienten der ridge traces werden in Abbildung 43 dargestellt. Sie verdeutlichen den Einfluss der einzelnen Parameter. Bei allen berechneten Koeffizienten, außer Kontaktwinkel und Wasserdurchbruchsdruck, verringert sich der Einfluss der Parameter mit zunehmendem Ridge-Parameter. Die Parameter Porengröße und Porosität ändern ihre Zeichen bei einem Ridge-Parameter von 0,15 – 0,3. Sind alle Parameter im Modell enthalten, dann hat die Porengröße ein unerwartetes, negatives Vorzeichen. Wird der Ridge-Parameter jedoch auf 0,25 geändert, dann wird auch dieser Regressionskoeffizient positiv. R-Quadrat geht jedoch auf 45,7% zurück. Wird einer der beiden kollinearen Parameter (Porengröße, Porosität) entfernt, dann werden die entsprechenden Regressionskoeffizienten bereits bei deutlich niedrigerem Ridge-Parameter positiv (0,1 bzw. 0,15).



**Abbildung 43a und b:** Einfluss der Parameter bei unterschiedlichen Ridge-Parametern. a) Modell 1, b) ein Modell ohne Porengröße (Lauterböck et al., 2013)

Alle berechneten Modelle werden stark von den Parametern Membranstärke und Bubble Point beeinflusst. Diese Parameter sind statistisch signifikant und haben, wie an der Höhe des Regressionskoeffizienten zu erkennen ist, einen starken Einfluss auf den Transferkoeffizienten. Die beiden Parameter Wasserdurchbruchsdruck und Kontaktwinkel haben eher einen geringen Einfluss auf den Massentransfer. Der Einfluss von Porosität und Porengröße ist zwar am Stärksten, aber aufgrund von Multikollinearität ist er nicht klar identifizierbar.

Selbst wenn alle Parameter verwendet werden (Modell 1) bekommt man ein R-Quadrat von nur 63,2%. Die restliche Ungenauigkeit ist auf die Membran selbst bzw. deren Porenstruktur zurückzuführen, welche im Zuge dieser Untersuchungen jedoch nicht bestimmt werden konnte. Trotzdem kann mit Hilfe des einfachsten Modells (Modell 5 mit nur zwei Parametern: Membranstärke und Bubble Point) ein relativ guter Schätzwert für den Transferkoeffizienten berechnet werden. Die dafür notwendigen Parameter sind leicht zu bestimmen bzw. werden oft von den Membranherstellern angegeben. Da die Modelle aus Tabelle 11 alle mit



normalisierten Daten berechnet wurden, wird hier das Modell 5 mit den eigentlichen Regressionskoeffizienten (Membranstärke in  $\mu\text{m}$ , Bubble Point in mbar) angegeben. Somit ist eine direkte Berechnung des Transferkoeffizienten in m/h möglich.

Ammoniak-Massentransferkoeffizient

$$= 3,25 \times 10^{-2} - 6,78 \times 10^{-5} * \text{Membranstärke} - 1,73 \times 10^{-5} * \text{Bubble Point}$$

Die Ergebnisse dieser statistischen Auswertung unterscheiden sich zwar etwas von den theoretischen Modellen anderer Studien (Iversen et al., 1997, Llyoyd and Lawson, 1997), hierbei muss aber berücksichtigt werden, dass statistische Analysen nur eine mathematische Beschreibung der Einflüsse sind. Im Gegensatz dazu wird ein theoretisches Modell auf Basis von Annahmen und den grundlegenden Prinzipien entwickelt. Es muss jedoch beachtet werden, dass durch die Veränderung der Membran zwar zu einer Verbesserung des Transfers kommen kann, dies aber möglicherweise auf Kosten anderer Eigenschaften geht. Als größtes Problem gilt die Porenflutung bei der Membrankontaktor Anwendung (Rongwong et al., 2009). Kleinere Poren vermeiden eine rasche Porenflutung, große führen jedoch zu einem besseren Transfer.

#### Evaluation der beiden Modelle

Ein Vergleich der beiden Modelle zeigt deutlich das Potential der beiden Parameter. Durch Änderung der Überströmgeschwindigkeit kann der Transfer einer Membran von  $1,36\text{E-}02$  m/h (ohne Strömung) um ca. einen Faktor 1,7 auf  $2,25\text{E-}02$  m/h (bei einer Strömung von 200 bis 300 m/s) erhöht werden. Einen noch größeren Einfluss hat die Auswahl einer geeigneten Membran. Hier ist ein Faktor 100 Unterschied, wenn man den schlechtesten Transfer ( $0,24\text{E-}02$  m/h) mit dem Besten Transfer ( $2,45\text{E-}02$  m/h) der porösen Membranen vergleicht.

Natürlich ist zu beachten, dass Rührung auch mit steigenden Kosten durch zunehmenden Energieverbrauch verbunden ist. Des Weiteren sind viele Membranen zurzeit nicht als Hohlfasern erhältlich. Hohlfasern sind aber aufgrund der hohen spezifischen Membranfläche für einen effizienten Einsatz der Technologie notwendig. Auch ist die Langzeitstabilität dieser Membranen ein wichtiges Thema, welches noch nicht untersucht worden ist. So ergab das Modell zwar für jene Membranen einen besseren Transfer, welche geringe Membranstärke und einen hohen Bubble Point aufwiesen, diese Eigenschaften könnten sich aber negativ auf die Hydrophobizität der Membranen auswirken bzw. auf deren Beständigkeit gegenüber mechanischen Belastungen.

Somit ist bei der Anwendung von Membrankontaktoren zur Ammoniumentfernung, speziell in der Membranentwicklung noch ein sehr hohes Verbesserungspotential vorhanden.

## Zusammenfassung

Arbeitspaket 4 und die zugehörigen Meilensteine wurden erfolgreich abgeschlossen.

Meilenstein 8, das Basismodell zur Beschreibung des Transferkoeffizienten wurde erstellt. Es wurden zunächst zwei aus der Literatur bekannte Modelle betrachtet und in weiterer Folge mit den empirisch ermittelten Daten aus den Arbeitspaketen 1 und 3 in Zusammenhang gebracht.

In weiterer Folge konnten somit zwei Modelle für den Transferkoeffizienten in Abhängigkeit der Rühr-/Überströmgeschwindigkeit bzw. der Membraneigenschaften erstellen werden. Meilenstein 9, die Fertigstellung zweier Simulationsmodelle wurde somit zeitgerecht abgeschlossen.

# Arbeitspaket 5 - Langzeitversuche unter realen Bedingungen

## Zielsetzung

Ziel dieses Arbeitspaketes war die Durchführung eines Langzeitversuches unter realen Bedingungen, sowie eine Verbesserung des entwickelten Prozesses bzw. dessen Verfahrensweise. Hier galt es im speziellen Parameter wie das Foulingverhalten der Membran bei kontinuierlichem Betrieb bzw. unterschiedliche Prozessbedingungen zu untersuchen und Versuche im Pilotmaßstab durchzuführen.

- M10: Fertigstellung der Testanlage
- M11: Ausgearbeitete Darstellung des Gesamtprozesses

## Methodik

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes konnten bereits erste Erkenntnisse mit Hilfe des kontinuierlichen Versuches gewonnen werden. Andererseits wurde eine Versuchsanlage im Technikumsmaßstab in Betrieb genommen. Mit diesem Versuchsaufbau konnten Großmodule ausgetestet werden.

### Anerobe Vergärung unter unterschiedlichen Prozessbedingungen

#### Versuchsaufbau

Der vollautomatisierte Versuchsaufbau (Arbeitspaket 3, Abbildung 33) mit den beiden Reaktoren im Labormaßstab wurde kontinuierlich im semi-batch Modus betrieben. Im Reaktor A (membrane contactor reactor) wurde das Hohlfasermembranmodul direkt in den Reaktor getaucht. Die Absorptionslösung (Schwefelsäure, 120 mM) wurde aus einem Vorratsbehälter mit einer peristaltischen Pumpe durch die Hohlfasern zirkuliert. Reaktor B (reference reactor) wurde immer gleich betrieben wie Reaktor A mit der Ausnahme, dass keine Ammoniakentfernung stattfand. Die Reaktoren wurden in einem Wasserbad auf 38,0°C temperiert. Der wesentliche Unterschied zum Versuchsaufbau aus Arbeitspaket 2 war die tägliche Fütterung und Probennahme. Weiters wurden die wöchentlichen Analysen um Gasproben aus dem Kopfraum des Reaktors und regelmäßige Sulfidmessungen erweitert. Außerdem wurden die beiden Reaktoren kontinuierlich gerührt.

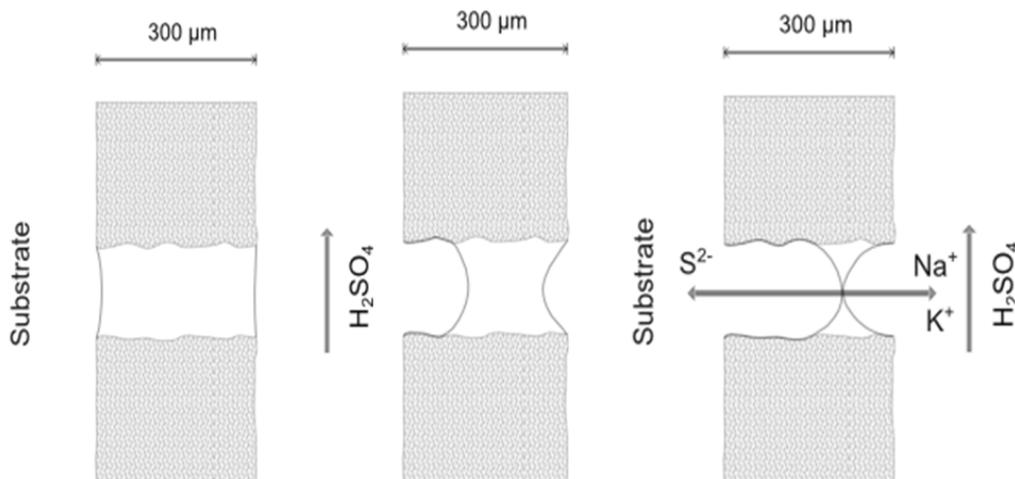
Die hydraulische Verweilzeit wurde während der gesamten Prüfdauer konstant gehalten. So konnten die Effekte von unterschiedlichen organischen Belastungen (OLR) und Sulfidkonzentrationen untersucht werden. Die Sulfidkonzentrationen in den Reaktoren wurden mit einer Natriumsulfidhydratlösung von Fluka gesetzt eingestellt. Eine Zusammenfassung der Verfahrensbedingungen ist in Tabelle 1 gezeigt.

**Tabelle 12:** Verfahrensbedingungen der beiden Reaktoren

	eingesetzt für [Tage]	OLR [kg COD/ m <sup>3</sup> *d]	H <sub>2</sub> S im Reaktor [mg/L]
Periode 1	86	3,1	0,4
Periode 2	74	3,1	1,3
Periode 3	86	3,1	3,3
Periode 4	117	4,2	3,3
Periode 5	62	4,2	Reduktion bis 0,8

## Untersuchung der Membranstabilität

Ein wichtiger Punkt im Bezug zur technischen Umsetzbarkeit des Prozesses ist die Bewertung der Membranstabilität. Bei Membrankontaktoren ist die Benetzung der Poren das größte Problem (Rongwong et al., 2009). Lv und Kollegen (2010) untersuchen die Benetzung von Membranen aus Polypropylen durch verschiedene wässrige Medien. Durch ein Aufquellen der Membranen bzw. der Poren konnten sie eine kontinuierliche Abnahme des Kontaktwinkels bzw. eine erhöhte Benetzbarkeit beobachten. Eine weitere Möglichkeit ist, dass der Kontaktwinkel durch Fouling abnimmt. Ng und Kollegen (2010) untersuchten die Anlagerung von gelösten Stoffen oder Teilchen auf der Oberfläche oder innerhalb der Poren einer Membran. Es ist offensichtlich, dass ein direkter Kontakt zwischen den beiden Seiten der Membran zu vermeiden ist. Sonst kommt es einerseits zum Austreten von Säure in den Reaktor oder andererseits zum Transport von anderen, nicht gasförmigen, Substanzen in das Adsorptionsmittel. Abbildung 44 verdeutlicht diesen Vorgang in drei Schritten. Im linken Bild ist die Hydrophobizität der Membran noch sehr gut und es ist kein Eindringen der Phasen in die Pore zu beobachten. Im mittleren Bild hat eine Benetzung der Pore bereits begonnen. In diesem Fall ist das Substrat schon deutlich weiter in die Pore eingedrungen als die Säure. Dies ist auf den deutlich höheren Anteil an unterschiedlich gelösten Stoffen und Teilchen im Substrat zurückzuführen. Im rechten Bild kommt es zum Phasenkontakt. Eine Trennung ist nicht mehr gewährleistet und die Phasen beginnen sich zu vermischen.



**Abbildung 44:** Prozess der Porenflutung bei 2-phasigen Phasenübergang (flüssig/gas/flüssig)

### Ionenbestimmung im Absorptionsmedium

Im kontinuierlichen Versuch werden regelmäßig Proben des Absorptionsmediums mittels ICP-OES (optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma) nach DIN EN ISO 11885 bestimmt. Ein Anstieg der  $K^+$  und  $Na^+$  Ionen ermöglicht frühzeitig einen Kontakt der Phasen zu erkennen, da diese Ionen im Absorptionsmedium (Schwefelsäure) nicht zu finden sein sollten, in der Feedlösung jedoch in hohen Konzentrationen vorkommen ( $K^+$ : 800 – 900 mg/L,  $Na^+$ : 700 – 800 mg/L).

### Bestimmung der gefluteten Membranfläche

Um genauere Aussagen über die geflutete Membranfläche treffen zu können wurde ein Leitfähigkeitstest entwickelt. Mit diesem Test kann nun bestimmt werden bis zu welchem Grad die Membran benetzt ist bzw. wie viele Poren geflutet sind.

In der institutseigenen Werkstatt wurde ein Messgerät entwickelt (Abbildung 45), welches aus einem Generator, einem Gleichrichter und einem Mikroprozessor besteht. Der Generator erzeugt ein Sinussignal

mit einer Frequenz von etwa 3000 Hz und es befinden sich zwei Kontakte an dem Generator. Einer der Kontakte sendet nun das Signal durch die Probe, während der andere Kontakt das Signal empfängt. Der Unterschied des gesendeten Signals und des empfangenen Signals ist durch den Widerstand der Probe gegeben. Das empfangene Signal wird in weiterer Folge verstärkt, in Gleichspannung umgewandelt und von einem Mikroprozessor in einen digitalen Wert konvertiert. Dieser digitale Wert kann auf dem Bildschirm des Gerätes abgelesen werden. Das Gerät kann mit einem Computer verbunden werden, der kontinuierlich das Signal empfängt.

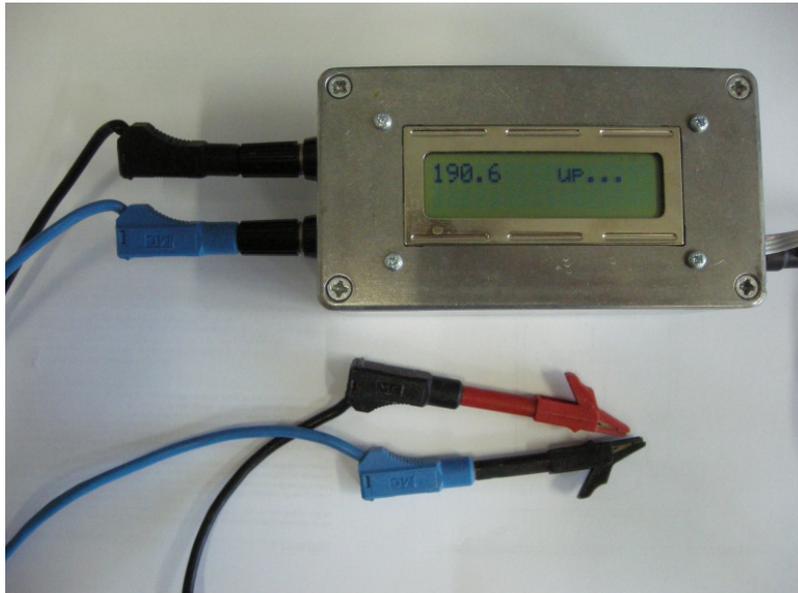


Abbildung 45: Gerät zur Messung der Leitfähigkeit

Die digitalen Werte reichen von 183 bis 1023. Der Wert 183 entspricht dem Nullwert und gibt jenen Wert wieder, der in der Offsetspannung durch den Verstärker gegeben ist. Diese Werte können entweder mit Leitfähigkeitswerten oder Widerständen kalibriert werden. Wie in Abbildung 46 ersichtlich, steigt mit zunehmendem Wert die Leitfähigkeit bzw. sinkt der Widerstand.

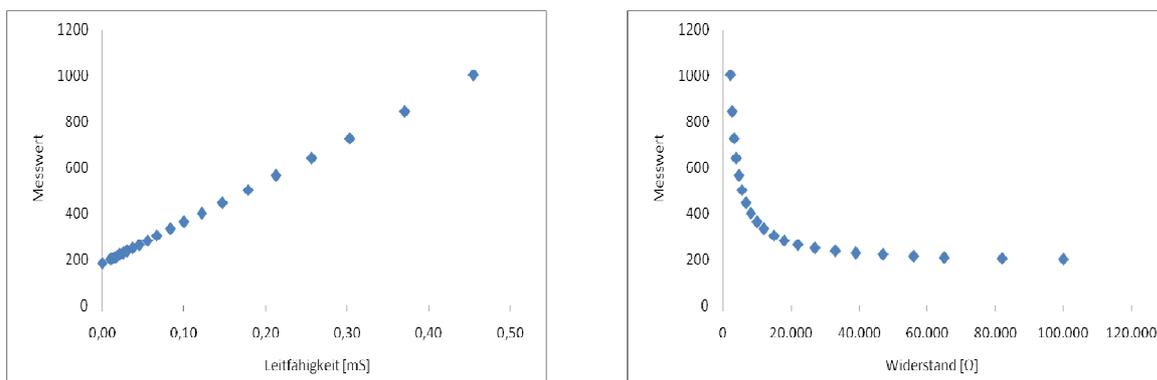
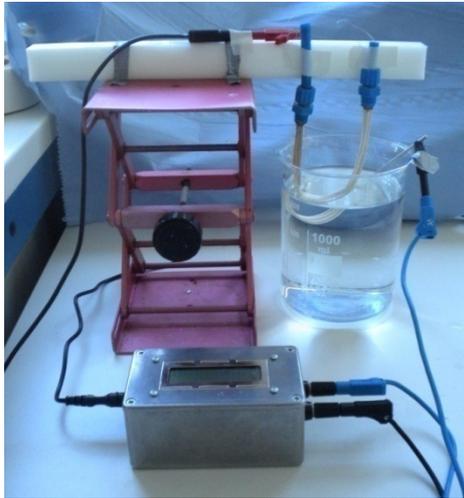


Abbildung 46: Zusammenhang von Messwert und Leitfähigkeit bzw. Messwert und Widerstand (Liebhard, 2013)

Mit Hilfe dieses Leitfähigkeitsmessgerätes kann nun der Grad der Porenbenetzung bestimmt werden. Es wird ein Edelstahldraht durch eine Hohlfaser gefädelt. Diese wird anschließend mit einer leitenden Flüssigkeit (Natriumchloridlösung 9 g/L) gefüllt. Weiters wird ein Edelstahlstab an einem Becherglas befestigt, welches ebenfalls mit derselben leitenden Flüssigkeit gefüllt wird. Jeweils eine Klammer des Messgerätes werden an einem Drahtende bzw. an dem Edelstahlstab befestigt (Abbildung 47). Wird ein

Membranmodul nun in die Natriumchloridlösung getaucht, dann wird vom Messgerät ein Wert erfasst der vom Grad der Porenflutung abhängt. Geflutete Poren ermöglichen einen ungehinderten Austausch der Natriumchloridlösungen inner- und außerhalb der Membran und Strom kann zwischen den beiden Kontakten fließen. Je mehr Poren geflutet sind, desto kleiner ist der Widerstand durch die Membran bzw. desto höher ist die Leitfähigkeit durch den direkten Kontakt der beiden Phasen.



**Abbildung 47:** Vorläufiger Versuchsaufbau für Leitfähigkeitsmessungen

## Membranreinigung

Die Verschmutzung von hydrophoben Membranen und die damit einhergehende Porenflutung führt zu einem Übergang von Schwefelsäure in den Reaktor bzw. unerwünschten Substanzen vom Reaktor in die Schwefelsäure. Dies ist einerseits schlecht für die Biozönose der Mikroorganismen aufgrund einer pH-Wert Senkung bzw. hemmender Schwefelakkumulation und andererseits für die Reinheit des Endproduktes Ammoniumsulfat. Deshalb ist es notwendig eine geeignete Methode zu finden um die Porenflutung zu vermeiden.

### Chemische Reinigung

Bei der chemischen Reinigung kommt es durch die Reinigungslösung zu einer elektrostatischen Abstoßung zwischen dem Membranmaterial und der Verunreinigung.

Bei der Säurereinigung werden vor allem angelagerte Partikel bekämpft, im speziellen werden mehrwertige Kationen (z.B.: Salze oder Metallhydroxide) entfernt (Kweon et al., 2012). Salze umfassen alle zweiwertigen Ionen, wobei die häufigsten Calcium und Magnesium sind. Mit sauren Reinigern werden vor allem Calciumcarbonate entfernt und Eisen, eine Quelle von Wasserhärte. Im geringen Ausmaß führen Säuren auch zu einer besseren Wasserlöslichkeit oder Oxidation von organischem Material.

Die zweite bekannte Form der Membranverschmutzung umfasst kolloide Ablagerungen wie zum Beispiel Ton oder Lehm. Diese gilt aber bei der Membrankontaktoranwendung als unproblematisch, wohingegen es als Hauptverunreinigung bei anderen Membrananwendungen bekannt ist (Baker, 2004).

Biologische und organische Verunreinigungen werden durch basische und oxidative Lösungsmittel entfernt. Diese Reinigungslösungen lösen schwach saures organisches Material (z.B.: organische Verbindungen wie Carboxylgruppen), machen es dadurch wasserlöslicher und somit leichter zu entfernen (Kweon et al., 2012). Speziell die alkalischen Reiniger fördern die Löslichkeit der Verunreinigungen, zusätzlich bricht Hydroxid organische Verbindungen auf und vergrößert sie, wodurch ein besserer Kontakt zur Membranoberfläche ermöglicht wird. Oxidationsmittel, wie um Beispiel Natriumhypochlorit oder Wasserstoffperoxid, bauen

ebenfalls die funktionellen Gruppen von organischem Material ab. Die oxidative Reinigung ist jedoch limitiert, da Chlor oder Ozon auch das polymere Material der Membran angreifen (Castro and Zander, 1995). Speziell die gemeinsame Reinigungswirkung von Natriumhypochlorit (Abbau von organischem Material) und Natriumhydroxid (bessere Löslichkeit bei hohem pH) wird bei Anwendungen mit starker organischer Verschmutzung empfohlen (Porcelli and Judd, 2010).

### Ausgewählte Reinigungsmethoden

Aufgrund der vorangegangenen Literaturrecherche und einer Reinigungsrichtlinie des Membranherstellers (Liqui-Cel, n.d.) wurden unterschiedliche Reinigungsversuche durchgeführt. Bei der Druckreinigung (Abbildung 48) wurden zunächst alle Poren mit einer Isopropanollösung geflutet, in weiterer Folge konnten deshalb diverse Reinigungslösungen mit geringem Druck durch die Poren gepresst werden. Im Gegensatz dazu wurden die Poren bei der Spültreinigung (Abbildung 49) nicht geflutet. Bei dieser Reinigungsmethode wurde die Membran in eine Reinigungslösung getaucht (Shellseiten Reinigung) und gleichzeitig wurde die Reinigungslösung durch die Hohlfasern zirkuliert (Lumenseiten Reinigung).

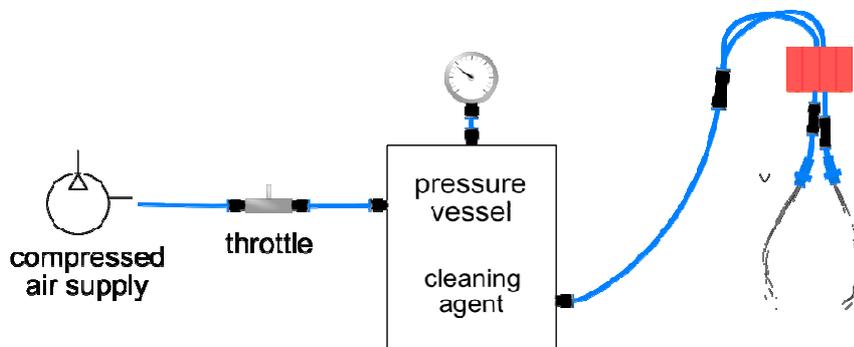


Abbildung 48: Druckreinigung durch die Poren der Membran

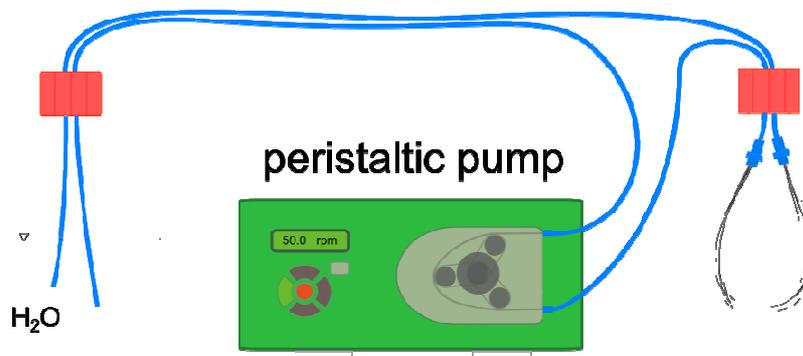


Abbildung 49: Spültreinigung an der Lumen- und Shellseite der Membran

Auf Basis einer Literaturrecherche und einer Beratung mit dem Membranhersteller wurden sechs unterschiedliche Reinigungschemikalien und -konzentrationen ausgewählt und untersucht.

- Natriumhypochlorit (NaClO) - Aufbruch von organischem Material
- Natronlauge (NaOH) - Entfernung von organischer und mikrobieller Verschmutzung
- Zitronensäure - Entfernung von Dioxiden von Salzen oder Metallen
- Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) - Entfernung zweiwertiger Kationen
- Mem-X - Entfernung von Härteablagerungen, Metalloxide und -hydroxide (empfohlen vom Membranhersteller)

- Mem-OT - Entfernung von Härteablagerungen, Metalloxide und –hydroxide im Gegensatz zu Mem-X jedoch ohne Tenside (empfohlen vom Reinigungsmittelhersteller)
- Mem-7 - Entfernung von Calciumphosphat- und Aluminiumbelägen (empfohlen vom Reinigungsmittelhersteller)

### Bewertung der Reinigung

Zur Bewertung der Reinigungsleistung wurden mehrere Tests durchgeführt.

Um die grundsätzliche Eignung der Reinigungslösung zu testen wurde der Effekt der Reinigungslösungen auf die Membran untersucht. Die Hydrophobizität der Membran ist der entscheidendste Faktor bei der Anwendung zur Ammoniumentfernung, deshalb wurden die Membranen für mehrere Tage in hochkonzentrierte Reinigungslösungen gelegt. Dadurch konnte eine wöchentliche Reinigung für drei bzw. fünf Jahre simuliert werden. Die Veränderung der Hydrophobizität wurde in weiterer Folge durch Kontaktwinkelmessungen bestimmt.

Um unterschiedliche Reinigungslösungen zu vergleichen wurden Membranen für fünf Wochen in einen Gärrest getaucht und einmal pro Woche entfernt und gereinigt. Nach der letzten Reinigung wurden die Membranen aufgeschlossen und mittels ICP-OES nach DIN EN ISO 11885 untersucht. Dabei wurden unterschiedliche Elemente wie Aluminium, Kalzium, Kupfer, Eisen, Nickel oder Zink bestimmt. Die Summe der Elemente, der mit unterschiedlichen Methoden gereinigten Membranen, konnte somit mit einer ungereinigten Referenzmembran verglichen werden.

Von ausgewählten Membranen wurden Elektronenmikroskopfotos und Elementanalysen durchgeführt um weitere Erkenntnisse bezüglich der Membranreinigung zu bekommen.

### **Die Testanlage im Technikumsmaßstab**

Im Zuge dieses Arbeitspaketes wurde eine Testanlage im Technikumsmaßstab (500 Liter) in Betrieb genommen. Das Ziel war es ein mindestens 3m<sup>2</sup> großes Membrankontaktormodul in den 500 Liter Biogasreaktor zu implementieren. Der Versuchreaktor (Abbildung 50) wurde zunächst um einen 100 Liter Beistelltank erweitert. Das stickstoffreiche Substrat, ein bei der Bioethanolproduktion anfallender Sirup, wurde mit einer Impellerradpumpe kontinuierlich durch einen Beistelltank gepumpt. So war eine ständige Bewegung im Beistelltank gegeben, wodurch ein besserer Transfer gegeben war, als in einem batchweise betriebenen System.

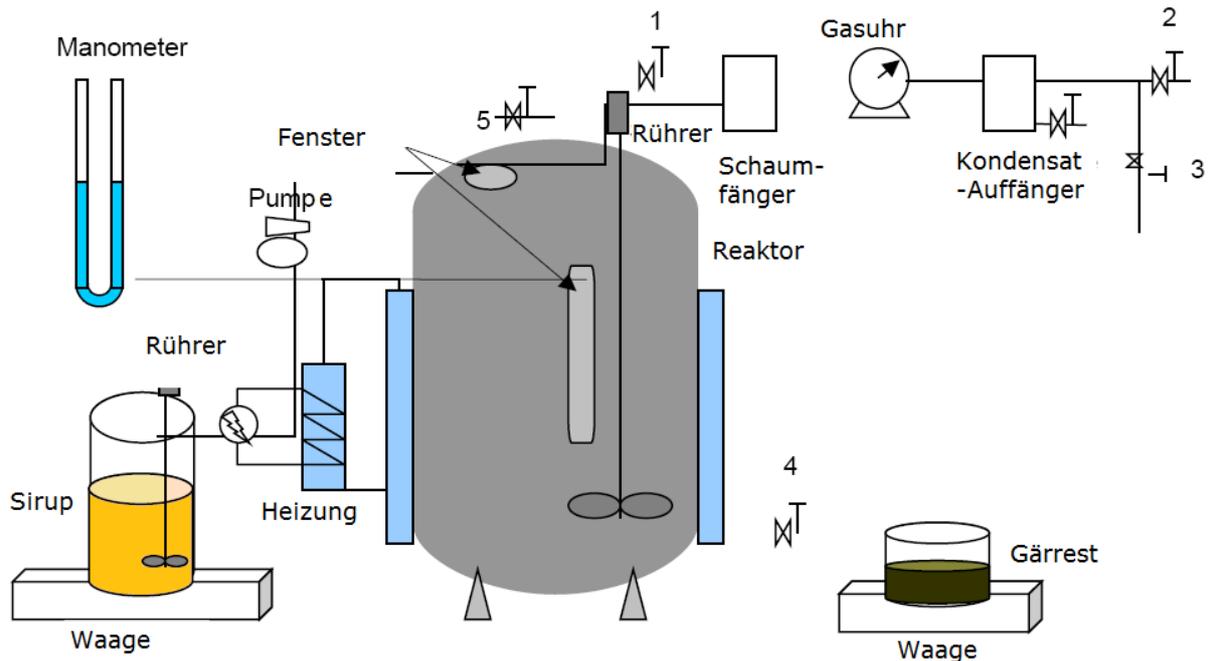


Abbildung 50: Schematischer Aufbau des Biogasreaktors im Technikumsmaßstab

Um das fertiggestellte System (Abbildung 51) auf Funktionstüchtigkeit und generelle Eignung zu prüfen wurde zunächst ein miniaturisiertes Testmodul in den Beistelltank eingebaut.



Abbildung 51: Versuchsaufbau nach Anschluss des Modulbehälters (ohne Modul) an den Biogasreaktor: (1) Gärrestauegang mit Probenahmestelle, (2) Gärrest-Pumpe, (3) Gärrest-Eingang des Modulbehälters, (4) Gärrest-Auegang des Modulbehälters, (5) Gärrest-Eingang des Reaktors (ohne Ventil)

Ein 3m<sup>2</sup> Modul wurde in einem Vorversuch (Abbildung 52) auf Funktionstüchtigkeit ausgetestet. Dazu wurde der Beistelltank vom System abgekoppelt und mit einer Ammoniumlösung (1 g/L NH<sub>4</sub>-N) gefüllt. Eine

Imperlerradpumpe wurde für die Zirkulation der Feedlösung verwendet. So konnten Transfertests durchgeführt werden. Zur Auswertung der Ammoniumkonzentration wurde wiederum die photometrische Auswertung herangezogen. Zur Berechnung der Transferkoeffizienten wurde die zuvor präsentierten Berechnungen angewandt.



Abbildung 52: Versuchsaufbau für den Transfertest des 3m<sup>3</sup> Moduls

## Ergebnisse

### Membrankontaktoren im Biogasprozess unter verschiedenen Verfahrensbedingungen

Durch die vollständige Automatisierung des gesamten Prozesses (Abbildung 33) konnten weitere Erkenntnisse über die Verbesserungsmöglichkeiten der anaeroben Vergärung mit Hilfe von Membrankontaktoren gewonnen werden. Wie bereits im Arbeitspaket 2 herausgefunden wurde führt die regelmäßige Entfernung von Ammoniak aus einem Biogasprozess, der stickstoffreiche Substrate vergärt, zu einer verbesserten Gasproduktion. Speziell Schweinegülle, Hühnerkot und Schlachtabfälle bieten sich als Substrat für eine anaerobe Vergärung an. Der hohe Stickstoff- und Schwefelgehalt verhindert jedoch eine effiziente Vergärung. Um das Potential bzw. Einsatzgebiet der Membran weiter zu untersuchen wurden die Versuchsreaktoren unter unterschiedlichen Verfahrensbedingungen weiterbetrieben. Die untersuchten Verfahrensparameter umfassten Änderungen der Sulfid- und Stickstoffkonzentrationen sowie der organischen Belastung der Reaktoren.

#### Vorversuche

Zur Auswahl passender H<sub>2</sub>S-Konzentrationen für den kontinuierlichen Versuch wurden zunächst Biogaspotentialtests mit unterschiedlichen Sulfidkonzentrationen durchgeführt. Die Konzentrationen wurden auf Basis einer Literaturrecherche ausgewählt. Abbildung 53 zeigt, dass selbst sehr geringen H<sub>2</sub>S Konzentrationen bereits zu einer signifikanten Abnahme der Biogasausbeute führen. Konzentrationen

zwischen 28 und 37 mg/L H<sub>2</sub>S führen bereits zu einem Rückgang von etwa 50%. Dies ist vergleichbar mit dem von Chen et al. (2008) beobachteten Rückgang von 50% bei 50 mg/L H<sub>2</sub>S.

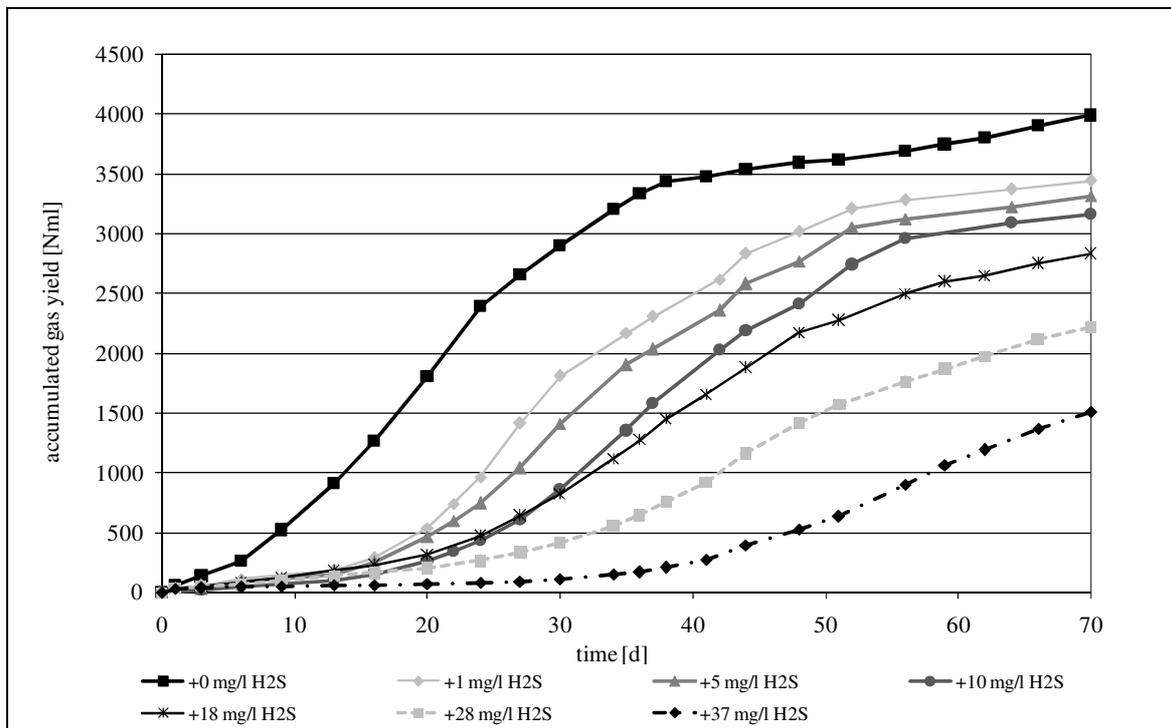
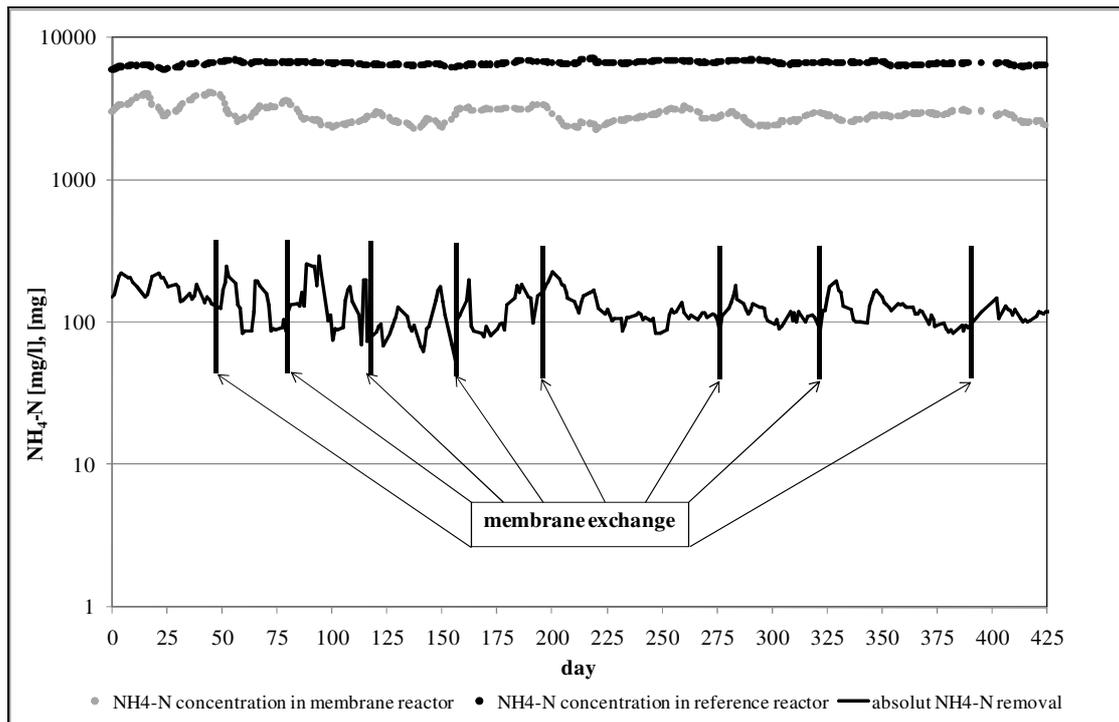


Abbildung 53: Akkumulierter Gasertrag der Biogaspotentialtests

### Ammoniumkonzentrationen in den beiden Reaktoren aus dem kontinuierlichen Versuch

Die bereits in Arbeitspaket 2 beschriebene Ammoniumentfernung mit Hilfe von Membrankontaktoren wurde auch in diesem Versuch weiterhin erfolgreich durchgeführt. Die NH<sub>4</sub>-N Konzentration im Membranreaktor wurde auf 2,5 bis 3,5 g/L reduziert. Die Konzentration im Referenzreaktor stellte sich zwischen 6 und 7 g/L ein (Abbildung 54).

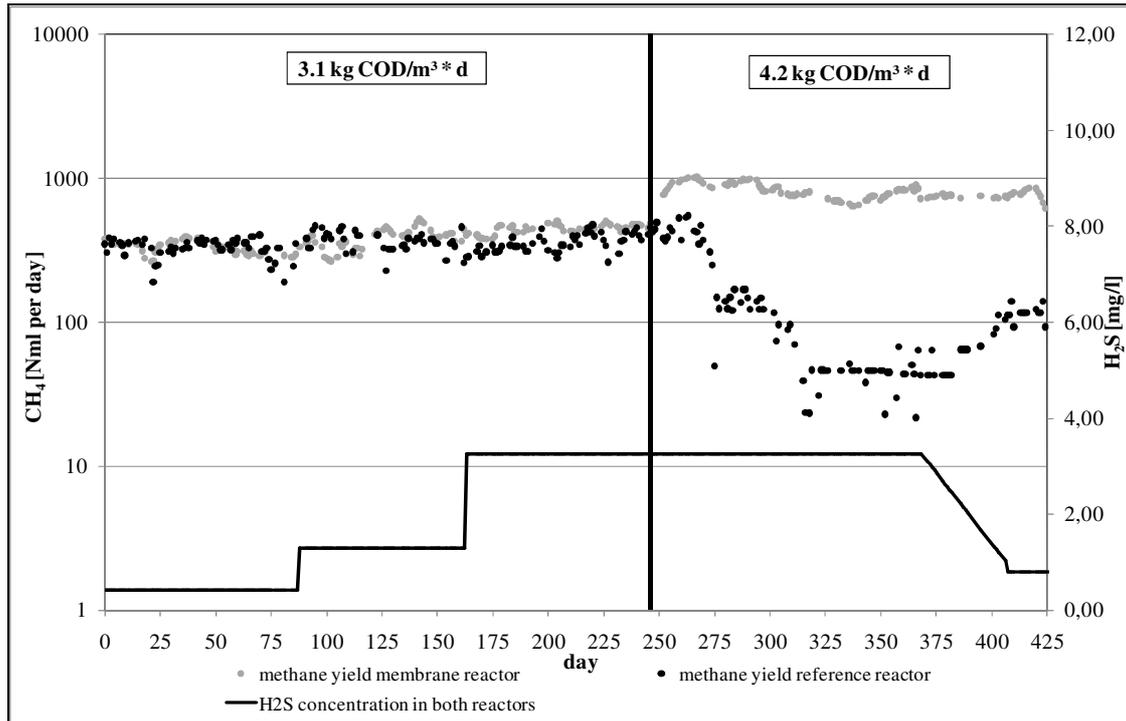


**Abbildung 54:**  $\text{NH}_4\text{-N}$  Entfernung unterschiedlicher Membranmodule sowie die vorherrschende  $\text{NH}_4\text{-N}$  Konzentrationen in den beiden Reaktoren

Insgesamt wurden neun Membranmodule während des Experiments eingesetzt. Die Module blieben für 40 bis 77 Tage im Reaktor. Die  $\text{NH}_4\text{-N}$  Entfernung betrug durchschnittlich 127 mg pro Tag (maximal 273 mg, mindestens 52 mg). Die Transferkoeffizienten betragen im Durchschnitt  $3,13 \times 10^{-3}$  m/h (maximal  $6,46 \times 10^{-3}$  m/h, mindestens  $0,32 \times 10^{-3}$  m/h) und sind somit im Bereich der vorherigen Versuche (Lauterböck et al., 2012,  $1,7 \times 10^{-3}$  bis  $10,1 \times 10^{-3}$ ). Der Vergleich dieser Transferkoeffizienten zeigt, dass ständige Rührung (durchgeführt in diesem Versuch) keinen signifikanten Einfluss auf den tatsächlichen Stoffaustausch hat. Dies steht im Gegensatz zu Beobachtungen in reinen  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Lösungen.

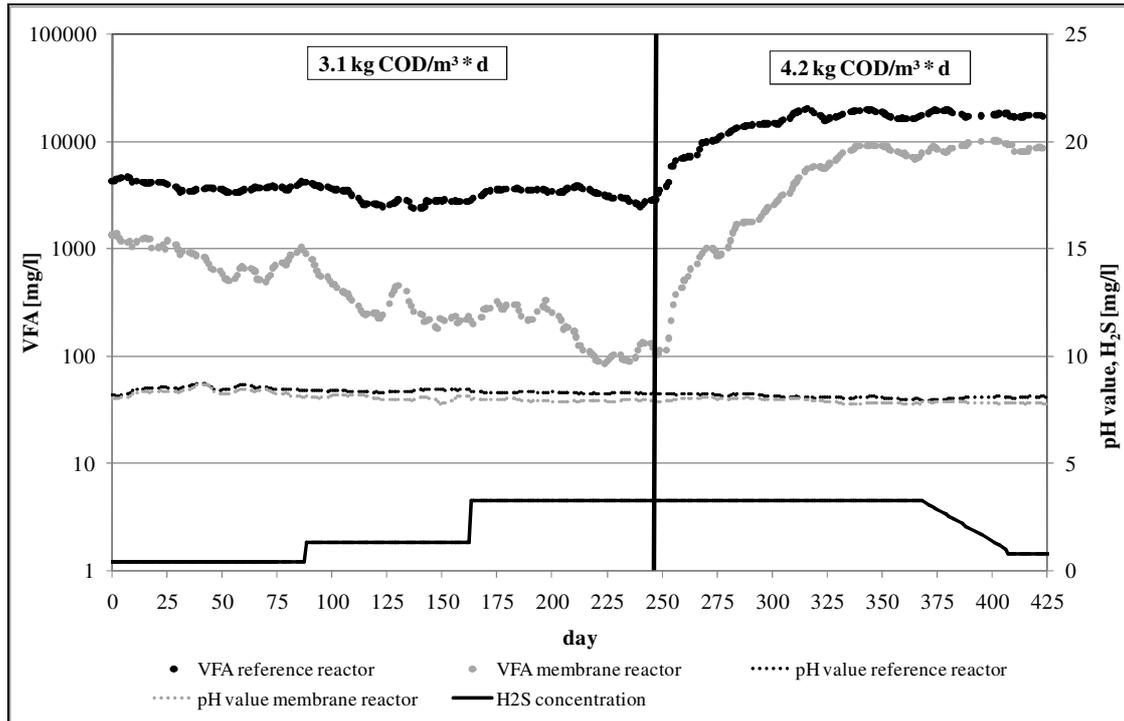
#### Auswirkungen auf den Anaerobprozess

Abbildung 55 zeigt die Methanausbeute der beiden Reaktoren unter verschiedenen  $\text{H}_2\text{S}$  Konzentrationen und organischen Belastungen. Zu Beginn des Versuches waren die Gaserträge der beiden Reaktoren trotz unterschiedlichen Ammoniumkonzentrationen gleich. Ab Tag 126 war die tägliche Methanproduktion des Membranreaktors in der Regel höher als jene des Referenzreaktors. Durch die Erhöhung der organischen Belastung von 3,1 auf 4,2 kg CSB/ $\text{m}^3$  und Tag wurde der Unterschied in der Methanproduktion noch deutlicher. Während im Membranreaktor ein Anstieg der Methanproduktion beobachtet werden konnte, ging die Produktion des Referenzreaktors innerhalb von drei Wochen deutlich zurück. Diese Verfahrensbedingungen wurden für 117 Tage beibehalten, dann wurde die  $\text{H}_2\text{S}$  Konzentration auf 0,8 mg/L  $\text{H}_2\text{S}$  reduziert. Diese Änderung zeigte keinen Effekt auf den Methanertrag des Membranreaktors. Die Produktion des Referenzreaktors stieg langsam an, verblieb aber auf einem sehr niedrigen Niveau.



**Abbildung 55:** Methanertrag der beiden Reaktoren unter unterschiedlichen organischen Belastungen und H<sub>2</sub>S Konzentrationen

Abbildung 56 zeigt die Fettsäurenkonzentration und die pH Werte der beiden Reaktoren für die Dauer des Versuches. Unter der niedrigeren Raumbelastung führte die Zunahme von H<sub>2</sub>S zu keiner Änderung der Fettsäurenkonzentration. Es wurde im Gegenteil sogar ein Rückgang der Fettsäuren in beiden Reaktoren beobachtet. Dieser Effekt ist auf eine langsame Adaption der Mikroorganismen auf die vorherrschenden Prozessbedingungen zurückzuführen. Ein signifikanter Anstieg begann in beiden Reaktoren mit der Steigerung der organischen Belastung auf 4,2 kg CSB/m<sup>3</sup> und Tag. Die Fettsäurekonzentration stieg auf 8,0 g/L im Membranreaktor und auf 17,2 g/L im Referenzreaktor. Die Verringerung der H<sub>2</sub>S Konzentration auf 0,8 mg/L führte zu keiner Veränderung der Fettsäurenkonzentration.



**Abbildung 56:** Fettsäurenkonzentration und pH Wert der beiden Reaktoren unter unterschiedlichen organischen Belastungen und H<sub>2</sub>S Konzentrationen

Eine detaillierte Massenbilanz wurde für jede Periode durchgeführt. Tabelle 13 zeigt, dass der Membranreaktor mit weniger Ammonium-Stickstoff deutlich bessere Leistungswerte aufweist (außer in Periode 1 - Anpassung der beiden Systeme). Unter der niedrigen organischen Belastung konnte keine signifikante Prozessänderung aufgrund unterschiedlicher H<sub>2</sub>S Konzentrationen festgestellt werden. Dies deckt sich mit den zuvor präsentierten Ergebnissen. Unter der erhöhten organischen Belastung (Periode 4 und 5) zeigte der Membranreaktor einen verbesserten Methanertrag und keine Prozessänderung durch unterschiedliche H<sub>2</sub>S Konzentrationen. Der Referenzreaktor stoppt hingegen beinahe die Methanproduktion, zeigt aber leichte Verbesserung bei Reduzierung der H<sub>2</sub>S Konzentration.

**Tabelle 13:** Leistung der beiden Reaktoren in fünf Perioden. Die angeführten Daten sind Mittelwerte der letzten hydraulischen Aufenthaltszeit (Maximum und Minimum Werte in Klammer)

	CSB Zufluss [g]	CSB Abfluss [g]	CSB Entfernung [%]	CSB Konzentration [g/l]	Biogasertrag [NL/g CSB Zufluss]	Methanertrag [NL/g CSB Zufluss]
<b>Periode 1</b>						
Membranreaktor	2,5	0,9	62,8 (66,6/57,7)	24,5 (27,9/22,0)	0,18 (0,23/0,13)	0,12 (0,15/0,09)
Referenzreaktor	2,5	1,1	56,1 (59,3/53,3)	28,9 (30,8/26,9)	0,17 (0,22/0,11)	0,13 (0,16/0,08)
<b>Periode 2</b>						
Membranreaktor	2,5	0,8	68,2 (68,9/67,6)	21,0 (21,4/20,5)	0,30 (0,36/0,22)	0,18 (0,24/0,13)
Referenzreaktor	2,5	1,1	56,0 (57,7/54,5)	29,0 (30,0/27,9)	0,20 (0,25/0,14)	0,14 (0,18/0,10)
<b>Periode 3</b>						
Membranreaktor	2,5	0,5	78,2 (79,5/75,6)	14,4 (16,1/13,5)	0,32 (0,36/0,28)	0,19 (0,21/0,16)
Referenzreaktor	2,5	0,9	64,7 (70,7/55,7)	23,2 (29,2/19,3)	0,22 (0,27/0,14)	0,16 (0,20/0,12)
<b>Periode 4</b>						
Membranreaktor	3,4	1,3	61,5 (71,6/44,2)	34,4 (49,8/25,4)	0,37 (0,45/0,24)	0,23 (0,28/0,16)
Referenzreaktor	3,4	2,8	16,9 (19,3/12,0)	74,2 (78,6/72,1)	0,02 (0,03/0,01)	0,01 (0,02/0,01)
<b>Periode 5</b>						
Membranreaktor	3,4	1,3	55,3 (64,3/47,3)	34,0 (42,0/25,0)	0,36 (0,44/0,28)	0,23 (0,27/0,17)
Referenzreaktor	3,4	2,6	21,0 (24,5/19,3)	68,3 (70,0/64,8)	0,05 (0,06/0,04)	0,03 (0,04/0,03)

### Untersuchungen der Membranstabilität

#### Ionenbestimmung im Absorptionsmedium

In der Schwefelsäure konnte ein langsamer Anstieg der  $K^+$  und  $Na^+$  Ionen beobachtet werden (Lauterböck et al., 2012). Nach 50 – 60 Tagen beschleunigte sich der Anstieg und spätestens nach ca. 120 – 150 konnte sogar eine Braunverfärbung der Säure beobachtet werden (Abbildung 57). Dies führte jedesmal zum sofortigen Ausbau der Membran, um ein Abtöten der Mikroorganismenkultur durch Senkung des pH Wertes zu verhindern.

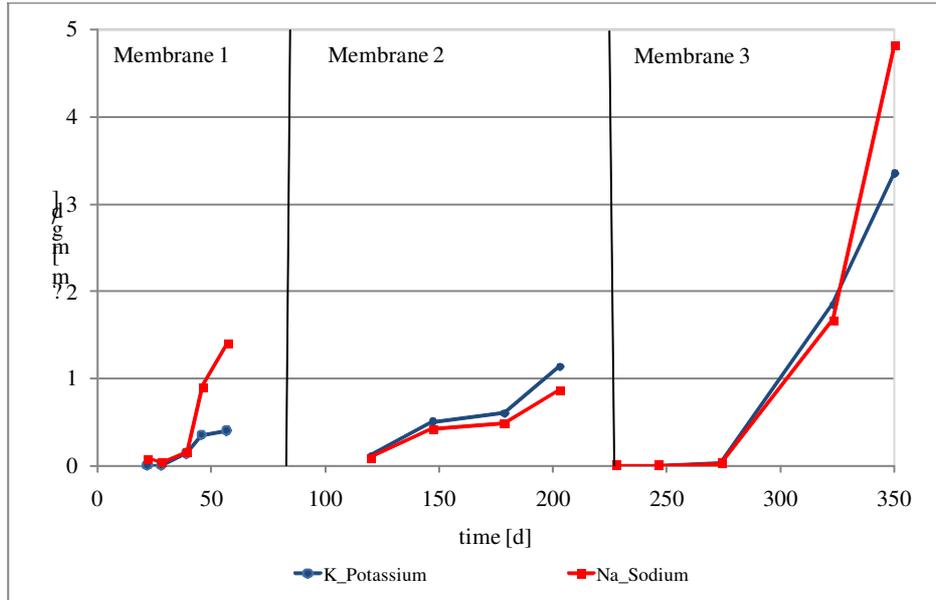


Abbildung 57: Täglicher Anstieg an K<sup>+</sup> und Na<sup>+</sup> im Absorptionsmedium (Lauterböck et al., 2013)

Bestimmung der gefluteten Membranfläche

Wie in Abbildung 58 kann mit Hilfe des Leitfähigkeitsmessgerätes die geflutete Fläche einer Membran ermittelt werden. Dadurch ermöglicht der Leitfähigkeitswert einen direkten Vergleich von Membranen und kann zum Beispiel für die Bewertung des Verschmutzungsgrades verwendet werden.

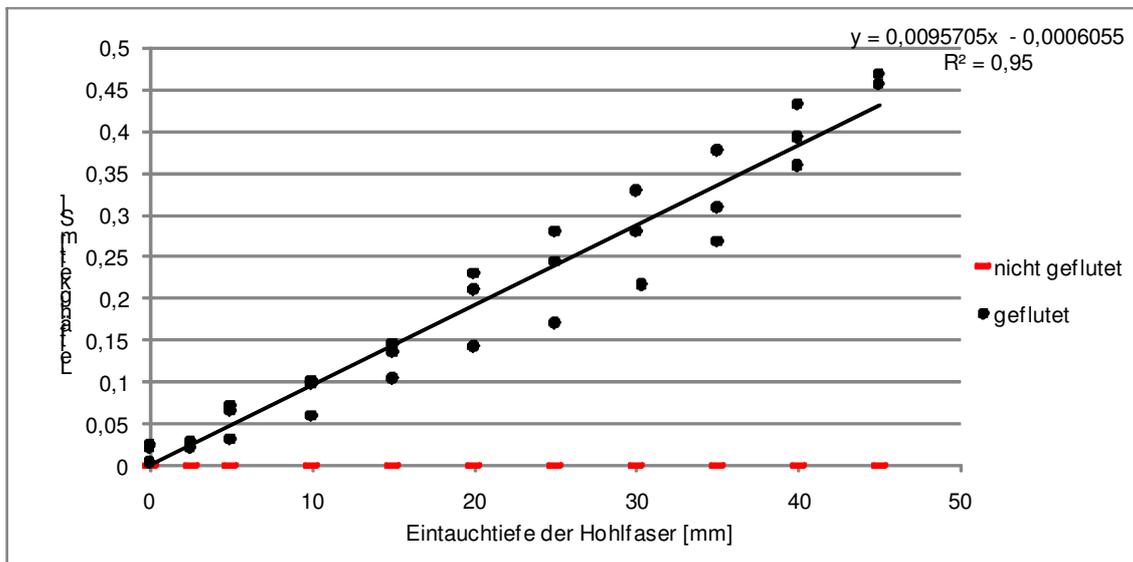
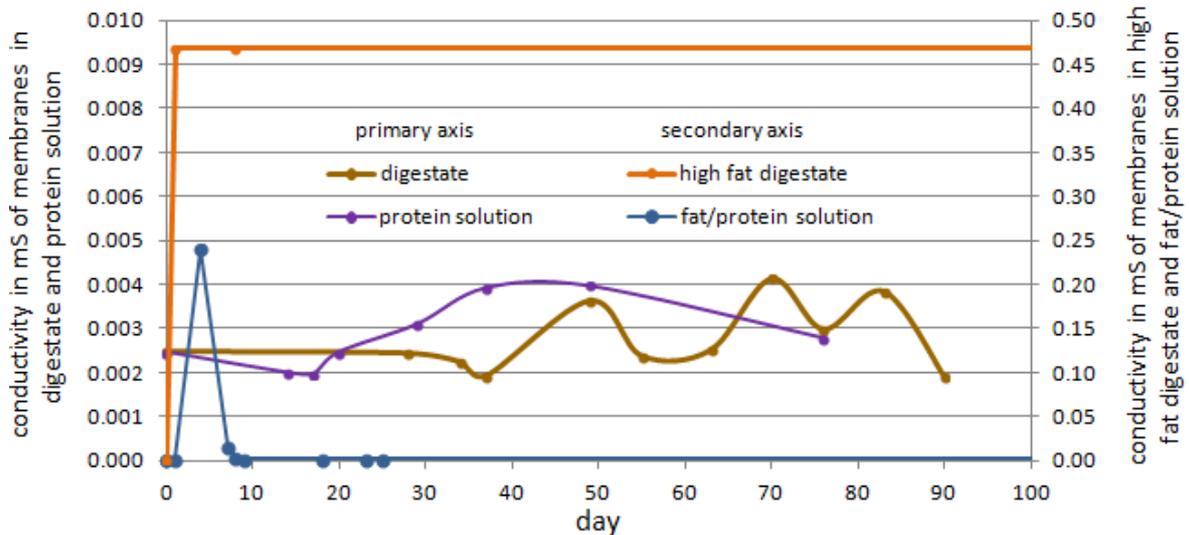


Abbildung 58: Leitfähigkeit von gefluteten Hohlfasern (Liebhard, 2013)

Diese Methode wurde angewendet um den Einfluss unterschiedlicher Lösungen auf die Membranstabilität zu untersuchen. Dazu wurden die Membranen für bis zu 100 Tage in unterschiedliche Lösungen getaucht. In Abbildung 59 ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Lösungen zu erkennen. Jene Membranen, die in flüssige Schlachtabfälle aus einem Biogasreaktor (digestate) bzw. in eine Proteinlösung (2,3 g/L – protein solution) getaucht wurden zeigten keine deutliche Veränderung über den Versuchszeitraum. Jene Membranen, die in die flüssigen Schlachtabfälle vor der Vergärung (high fat digestate) bzw. in eine Fett- und Proteinlösung (36% Fett/ 2,3g/L Proteine - fat/ protein solution) getaucht wurden zeigten innerhalb kürzester Zeit einen deutlichen Anstieg der Leitfähigkeit. Es ist zu beachten, dass die Fett- und Proteinlösung zu einer

kompletten Verstopfung der Poren führte, deshalb ging der Leitfähigkeitswert nach einigen Tagen wieder deutlich zurück.



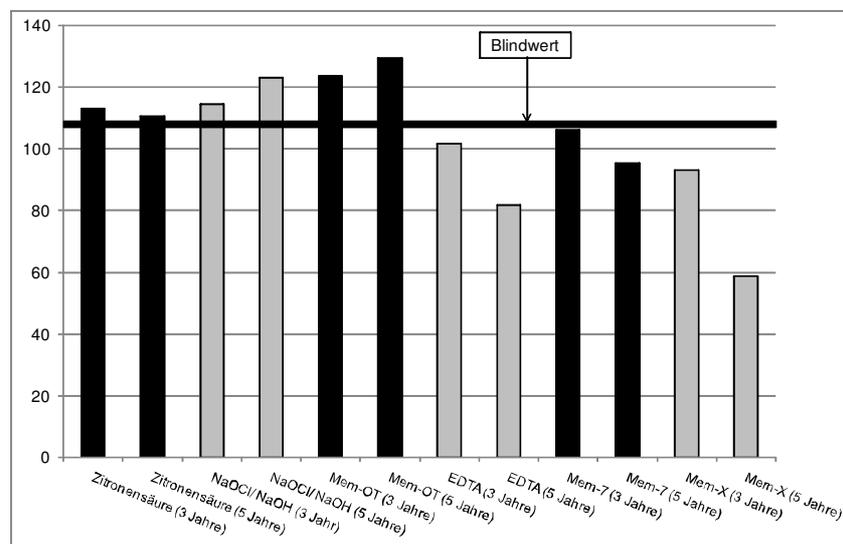
**Abbildung 59:** Zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit einer Membran in: Schlachtabfällen, Proteinlösung, Fett- und Proteinelösung, einem Substrat mit hohem Fettanteil (Liebhard, 2013)

Es ist somit erkennbar, dass Fett den hydrophoben Charakter der Membran schnell zerstört. In einem Gärrest verhält sich die Membran jedoch ähnlich wie in Wasser, wo man ebenfalls nach ca. 30 Tagen einen ersten leichten Anstieg der Leitfähigkeit messen kann.

## Membranreinigung

### Auswirkung unterschiedlicher Reinigungslösungen auf die Hydrophobizität der Membran

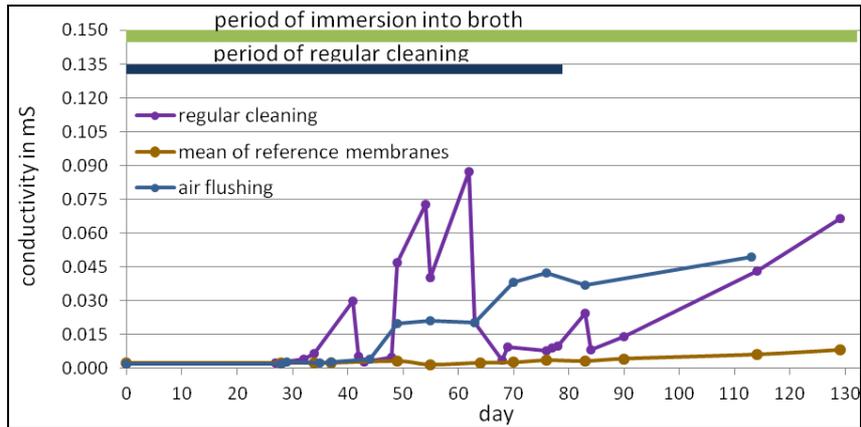
Von den ausgewählten Reinigungslösungen führten drei zu einer verbesserte bzw. einer gleichbleibende Hydrophobizität der Membran mit andauernder Einwirkungszeit. Die drei Reinigungslösungen EDTA, Mem-7 bzw. Mem-X verringerten jedoch die Hydrophobizität der Membran und müssen deshalb als nur bedingt geeignet angesehen werden.



**Abbildung 60:** Auswirkung unterschiedlicher Reinigungschemikalien auf die Hydrophobizität der Membran

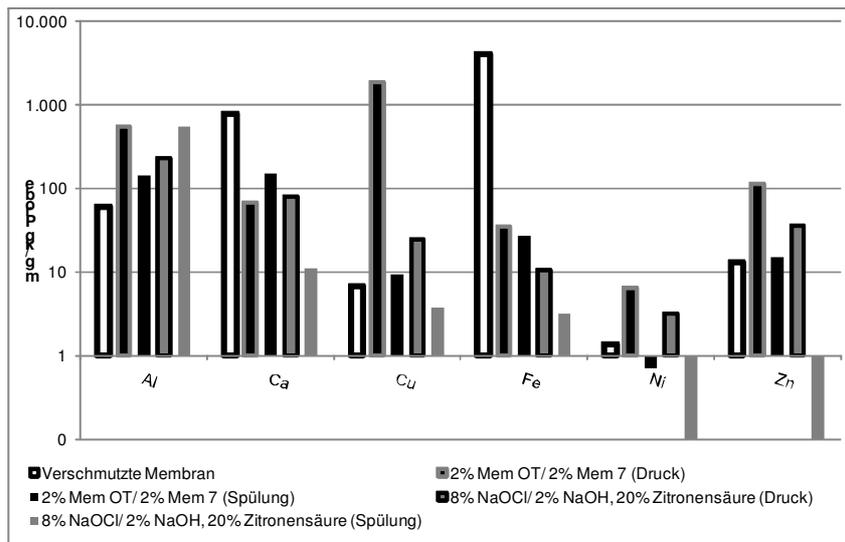
Auswahl einer geeigneten Reinigungsmethode

Die Druckreinigung stellte sich als ungeeignet heraus. In Abbildung 61 ist ersichtlich, dass es bald nach der Reinigung zur Flutung der Poren kam. Außerdem konnte nach der Reinigung nicht jedesmal der ursprüngliche Grad der Porenbenetzung erreicht werden (in der Abbildung dargestellt durch die Leitfähigkeitswerte - conductivity). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Trocknung nicht gut funktionierte und die Poren teilweise benetzt blieben. Des Weiteren waren die Reinigungsergebnisse der Spülreinigung besser als jene der Druckreinigung (Abbildung 62).



**Abbildung 61:** Regelmäßig mit Druckmethode gereinigte Membran (regular cleaning) zeigte rasche Porenbenetzung bzw. schlechte Hydrophobizität nach der Trocknung (Liebhard, 2013)

Wie in Abbildung 62 zu sehen ist, sind die Reinigungsergebnisse der Spülreinigungen besser als jene der Druckreinigung für die Elemente Kupfer, Eisen, Nickel und Zink. Speziell im Lumen der Membran konnte nach der Druckreinigung mehrmals eine deutlich schwarze Verfärbung der Oberfläche beobachtet werden. Dieses Phänomen wurde mit Hilfe von Elektronenmikroskopfotos und einer Elementanalyse genauer untersucht (Abbildung 63). Es kommt bei der Druckreinigung zu einer Anlagerung von Partikel an der Membranoberfläche, die durch eine der Reinigung folgende Wasserspülung nicht entfernt werden.



**Abbildung 62:** Vergleich der Druckreinigung mit der Spülreinigung

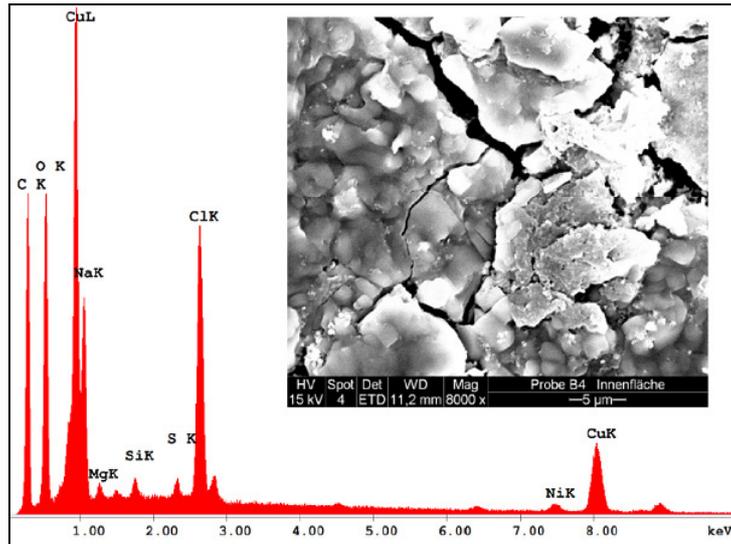


Abbildung 63: EDX Spektrum und SEM Aufnahme der Lumenseite einer gefaulten Membran nach der Reinigung

Ein Vergleich aller durchgeführten Reinigungsmethoden (Abbildung 64) zeigt einen unerwarteten Anstieg an Aluminium im Vergleich zur Referenzmembran. Ein ähnliches Phänomen konnte für manche der Reinigungsmethoden bei Kupfer, Nickel und Zink festgestellt werden. Dies ist auf eine mögliche Migration von diesen Elementen in die Struktur der Membran zurückzuführen. Keine Reinigungsmethode konnte bei allen getesteten Elementen ein deutlich besseres Ergebnis liefern. Relativ gute Reinigungsergebnisse konnten aber mit den Spülmethode 1% NaOCl/ 0,5% NaOH/ 2% EDTA und 8% NaOCl/ 2% NaOH/ 20% Zitronensäure erzielt werden.

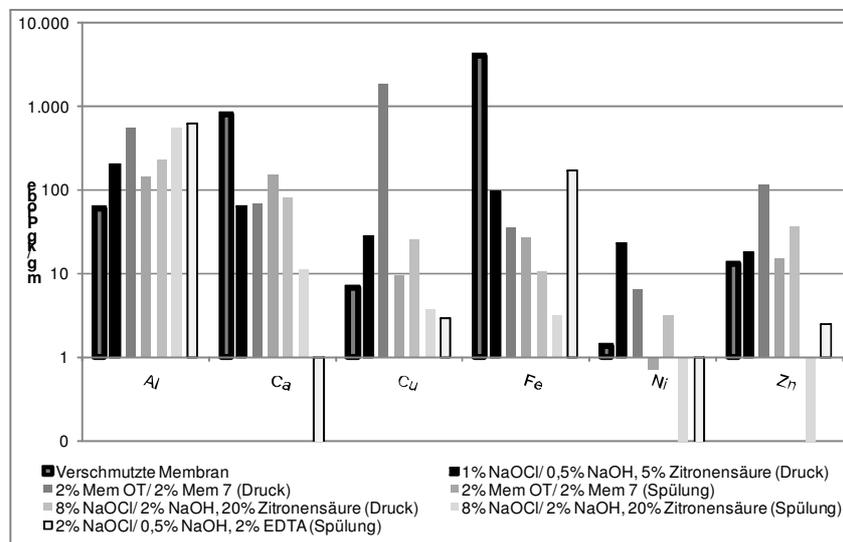


Abbildung 64: Vergleich der durchgeführten Reinigungsmethoden

Für den kontinuierlichen Versuch wurde die Reinigungsmethode 1%NaOCl/ 0,5% NaOH und 5% Zitronensäure (Spülung) gewählt. Dies soll den Chemikalieneinsatz und die Kosten der Reinigung verringern, welche bei Auswahl der höher konzentrierte Reinigung bzw. die Reinigung mit EDTA anfallen würden. Außerdem wurde wie bereits erwähnt festgestellt, dass speziell EDTA eine negative Auswirkung auf die Hydrophobizität der Membran hat.

Im kontinuierlichen Laborversuch wurde in weiterer Folge jeweils ein Hohlfasermembranmodul in die Biogasreaktoren implementiert. Eines der Hohlfasermodule wurde einmal wöchentlich gereinigt, das andere

Modul wurde nicht gereinigt. Wie in Abbildung 65 gut zu erkennen ist konnte der in 6.2.1 beschriebene und in 6.3.1 beobachtete Transfer von Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> Ionen durch die regelmäßige Reinigung verhindert werden. Die Einsatzdauer lässt sich somit deutlich verlängern. Trotzdem lässt dieses Ergebnis noch nicht auf eine Langzeitstabilität der Membran schließen, da für einen ökonomischen Einsatz der Membran eine Stabilität von ca. 3 Jahren gegeben sein sollte.

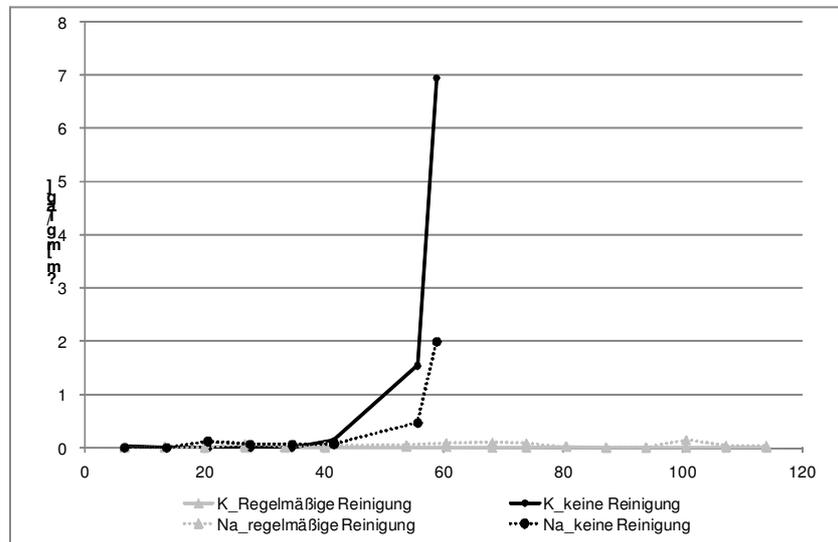


Abbildung 65: Vergleich der Ionenkonzentration einer regelmäßig gereinigten Membran und einer nicht gereinigten Membran

### Versuche im Technikumsmaßstab

#### Bau einer Testanlage

Der Zubau eines Beistelltanks an den 500 Liter Biogasreaktors führte zu einer leichten Veränderungen gegenüber dem vorherigen Versuchsaufbau (kein Beistelltank). So stiegen z.B. die Fettsäuren im Reaktor an bzw. der Schwefelwasserstoffgehalt im Biogas ging zurück. Dies kann auf erhöhte Scherkräfte durch die Pumpe bzw. Sauerstoffeintrag durch den Anschluss des Beistelltanks zurückgeführt werden. Der Beistelltank ermöglicht jederzeit einen raschen und unkomplizierten Ausbau des Moduls bzw. ist es so möglich, den Biogasprozess vom Membranversuchsaufbau, im Falle eines drohenden Übergangs von Schwefelsäure in den Feed aufgrund von gefluteten Membranporen, abzukoppeln. Die Pumpe ermöglicht eine Veränderung der Überströmgeschwindigkeit des Gärrests am Modul bzw. eine Veränderung der hydraulischen Verweilzeit des Feeds bei unterschiedlichen Betriebsgeschwindigkeiten. Die möglichen Betriebszustände sind in Tabelle 11 angegeben.

Tabelle 14: Pumpgeschwindigkeit, Überströmgeschwindigkeit und hydraulische Verweilzeit des Gärrests bei unterschiedlichen Frequenzen der Pumpe

Frequenz [Hz]	Pumpgeschwindigkeit [L/s]	Überströmgeschwindigkeit [m/s]	hydraulische Verweilzeit [h]
50	0,27	1,74*10 <sup>-3</sup>	0,10
40	0,22	1,38*10 <sup>-3</sup>	0,13
30	1,60E-01	1,02*10 <sup>-3</sup>	0,18
20	1,10E-01	6,87*10 <sup>-4</sup>	0,26
10	0,05	3,41*10 <sup>-4</sup>	0,53

### Vorversuch mit miniaturisiertem Testmodul

In Tabelle 15 sind die Transferleistungen eines miniaturisierten Testmoduls über einen Versuchszeitraum von 24 Tagen angegeben. Nach 24 Tagen musste der Test abgebrochen werden, da eine starke Verfärbung der Schwefelsäure begann. Während des Versuchszeitraums wurde die Absorptionslösung mehrmals gewechselt (nach dem 4., 14. und 21. Tag). Eine frische Säure führte jeweils zu einem erhöhten Transfer, der mit der Dauer der Verwendung abnahm. Der NH<sub>4</sub>-N-Transfer reichte von 27,5 bis 104,9 g/m<sup>2</sup>/d, der Transferkoeffizient reichte von 4,6\*10<sup>-3</sup> bis 16,0\*10<sup>-3</sup> m/h.

**Tabelle 15:** Absoluttransfer von Ammoniumstickstoff und Transferkoeffizienten

Laufzeit [d]	Akkumulierter Absoluttransfer NH <sub>4</sub> -N [g]	Absoluttransfer NH <sub>4</sub> -N [g/d/m <sup>2</sup> ]	Transferkoeffizient [m/h]
1	0,91	104,9	16,0*10 <sup>-3</sup>
2	1,58	91,0	11,8*10 <sup>-3</sup>
3	2,21E+00	84,9	11,1*10 <sup>-3</sup>
4	2,40E+00	68,8	3,2*10 <sup>-3</sup>
9	3,25	98,8	14,5*10 <sup>-3</sup>
10	3,98	91,0	12,2*10 <sup>-3</sup>
14	4,86	47,2	14,9*10 <sup>-3</sup>
15	5,36	56,9	8,4*10 <sup>-3</sup>
16	5,69	47,9	5,7*10 <sup>-3</sup>
17	5,98	42,9	4,8*10 <sup>-3</sup>
18	6,27	40,4	4,9*10 <sup>-3</sup>
21	6,54	27,5	4,6*10 <sup>-3</sup>
22	7,34	92,3	13,6*10 <sup>-3</sup>
23	7,53	56,9	3,1*10 <sup>-3</sup>
24	7,99	55,6	7,8*10 <sup>-3</sup>

Eine ICP Untersuchung der verwendeten Schwefelsäuren ergab, dass bereits die 4. Schwefelsäure erhöhte Konzentrationen an Ionen aufwies. Die Konzentrationen stiegen bei der letzten Säure stark an. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 angeführt. Die Analysen bestätigen, dass das Modul bereits geflutete Poren aufwies. Die Porenbenetzung erhöhte sich stark innerhalb kurzer Zeit, da in der letzten Säure, trotz kurzer Einsatzdauer, extrem hohe Konzentrationen gefunden wurden.

**Tabelle 16:** Ergebnisse der ICP-OES Analyse der verwendeten Schwefelsäuren bei Transfertest mit Modul 5 im Technikumsmaßstab

Dauer Verwendung [d]	Ka [mg/L]	Na [mg/L]
7	23,6	6,2
3	136,8	27,8

### Vorversuch mit 3m<sup>2</sup> Modul

Eine Hochrechnung der Transferfläche des Moduls aus dem Labormaßstab auf 3m<sup>2</sup> lässt einen ungefähren Transfer von 82,5g NH<sub>4</sub>-N am Tag erwarten. Dieser Wert kann aber nur als Richtwert herangezogen werden, da in diesem Biogasprozess ein anderes Substrat verwendet wird. Transferbeeinflussende Parameter wie pH-Wert, Überströmgeschwindigkeit oder Trockensubstanz unterscheiden sich in den beiden Versuchen.

Um den Transferkoeffizienten des 3m<sup>2</sup> Moduls zu ermitteln wurden Vorversuche durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Transfertests wurden für den Vergleich mit den Transfertests im Labormaßstab herangezogen. Bedingungen wie pH-Wert und Temperatur waren bei den Versuchen ident.

In Tabelle 17 sind die gemittelten Ergebnisse zum Vergleich dargestellt.

**Tabelle 17:** Transferkoeffizient von Transfertests mit miniaturisiertem und 3m<sup>2</sup> Modul

Maßstab	Transferkoeffizient [m/h]
3m <sup>2</sup> Modul	4,7*10 <sup>-3</sup>
Miniaturisiertes Modul	14,1*10 <sup>-3</sup>

Auffällig ist, dass der Transferkoeffizient des miniaturisierten Moduls deutlich höher ist als jener des 3m<sup>2</sup> Moduls. Zum Vergleich wurde ein Transfertest ohne Rührung herangezogen, da beim Test mit dem 3m<sup>2</sup> Modul nur sehr geringe Überströmgeschwindigkeiten vorhanden waren.

Eine mögliche Erklärung ist, dass nicht alle Hohlfasern des 3m<sup>2</sup> Moduls gleichmäßig durchflossen werden und somit nicht die gesamte Modulfläche ausgenutzt wird oder durch Überlagerung mehrerer Membranen aktive Transferfläche verloren geht.

#### Einsatz unterschiedlicher Module im Technikumsmaßstab

Das 3m<sup>2</sup> Modul wurde in weiterer Folge in das Reaktorsystem im Technikumsmaßstab eingebaut. Der Versuch musste jedoch nach 4 Tagen wieder abgebrochen werden. Es kam zu starker Verfärbung der Schwefelsäure durch die Vermischung von Schwefelsäure und Reaktorinhalt. Nach dem Ausbau der Membran wurde festgestellt, dass bereits alle die Poren aller Hohlfasern komplett geflutet waren und zusätzlich kam es zum Flüssigkeitsaustritt bei den Klebestellen (Verbindung von Hohlfasern mit dem Modul selbst). Der Transfer dieses Moduls erwies sich außerdem auch im Reaktor als äußerst schlecht (4,5 g NH<sub>4</sub>-N /m<sup>2</sup> /Tag bzw. einem Transferkoeffizienten von 0,7\*10<sup>-3</sup> m/h). Aufgrund der starken Verschmutzung der Membranen und der fehlerhaften Klebestellen konnte das Modul für weitere Versuche nicht verwendet werden.

Mit der Hilfe eines Membranherstellers konnten Spezialanfertigungen mit den gewünschten Accurel Membranen (Accurel® PP 300/1200) gemacht werden. Diese wurden in das Reaktorsystem im Technikumsmaßstab eingebaut.



**Abbildung 66:** 1,4m<sup>2</sup> Modul



**Abbildung 67:** 3,4m<sup>2</sup> Modul

Wie in Abbildung 68 deutlich erkennbar ist, ist der Transfer der Labormodule deutlich besser als der Transfer der großen Module. Dazu gibt es 2 mögliche Erklärungsansätze. Entweder überlagern sich die Hohlfasern gegenseitig, sodass nicht die gesamte Membranoberfläche als aktive Transferfläche zur Verfügung steht, oder die Strömungsführung im Lumen der Hohlfasern ist nicht ideal.

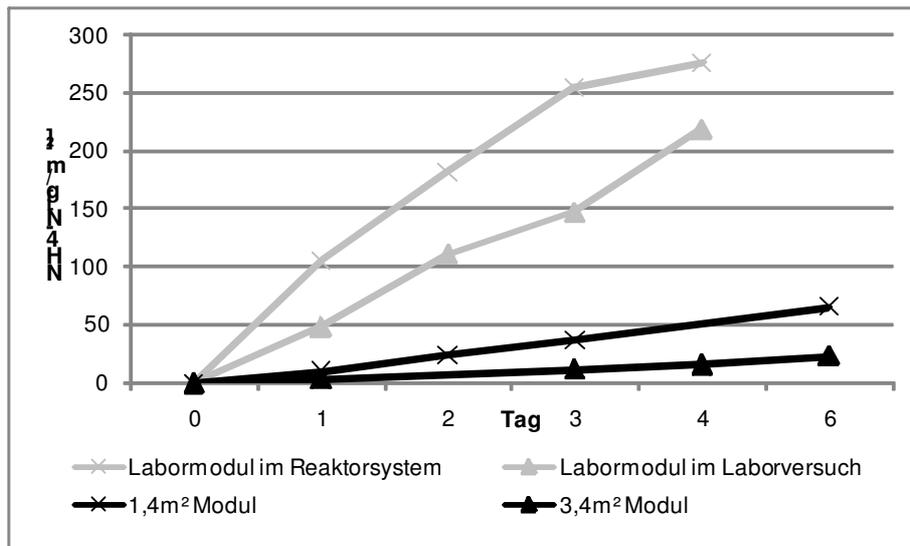
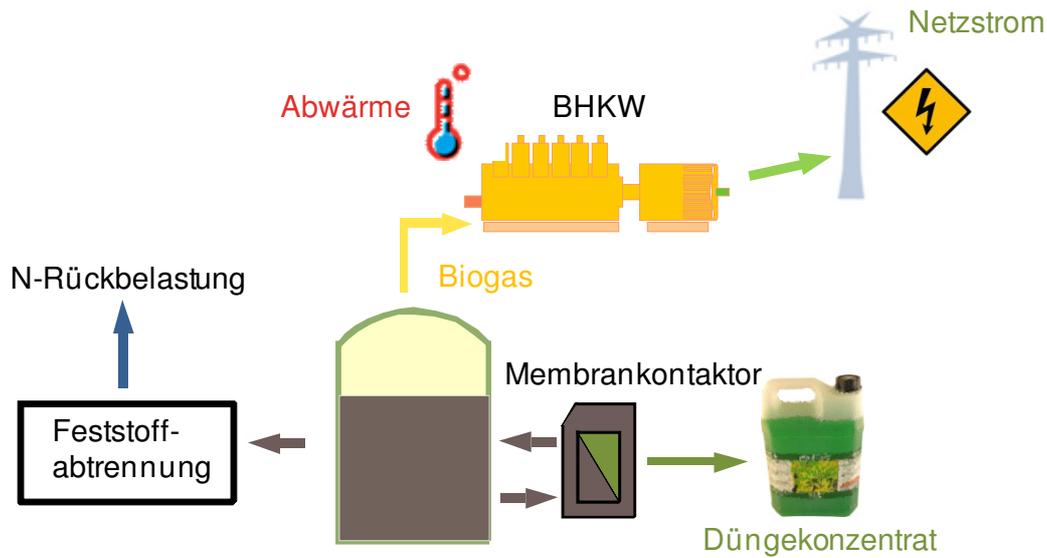


Abbildung 68: Vergleich unterschiedlicher Module

Beide Module wurden für mehrere Tage eingesetzt. Aufgrund von einsetzender Porenflutung ging die Membranstabilität (Hydrophobizität) bereits nach wenigen Einsätzen verloren. Eine Wiederherstellung der Hydrophobizität konnte mit anschließenden Reinigungsversuchen nicht erreicht werden. Ein Vergleich mit der regelmäßigen Reinigung, wie sie im Labormaßstab durchgeführt werden konnte (Kapitel 6.3.2), verdeutlicht, dass das Porenfluten bereits im Ansatz vermieden werden muss um eine langwährende Stabilität der Membran zu gewährleisten.

### Darstellung des Gesamtprozesses

Die Möglichkeit Ammonium mit Hilfe von Membrankontaktoren zu entfernen wurden im Zuge dieses Projektes eingehend untersucht. Der Technologie kann bei der Stickstoffentfernung in Faultürmen und in Biogasreaktoren ein großes Potential zugesprochen werden. In Abbildung 69 ist der anaerobe Prozess mit Membrankontaktor zur integrierten Stickstoffentfernung schematisch dargestellt. Der Membrankontaktor selbst wird im Großmaßstab nicht direkt in den Reaktor implementiert, sondern in einem eigenen Membrantank. Der Membrantank ist durch eine ständige Zirkulation des Reaktorinhaltes direkt mit dem Biogasreaktor verbunden. Für Kläranlagenbetreiber ergeben sich die Vorteile einer geringeren Stickstoffrückbelastung und die Möglichkeit zur Produktion eines Düngemittels. Bei sehr hohen Stickstoffkonzentrationen kommt es außerdem zur Verringerung der Inhibierung des anaeroben Abbauprozesses und somit zur erhöhten Biogasproduktion. Das führt zu weiteren ökonomischen Vorteilen durch erhöhte Abwärme- und Stromproduktion. Diese hohen Stickstoffkonzentrationen sind auf Kläranlagen aber eher selten, kommen aber in Biogasanlagen auf Schlachtereien oder landwirtschaftlichen Betrieben häufig vor. Außerdem ist die Stripptung von Stickstoff auf Kläranlagen bereits ein etabliertes Verfahren. Somit ist ein umfassender ökonomischer Vergleich dieser Technologie mit Membrankontaktoren noch notwendig. Dies erfordert jedoch noch weitere Erkenntnisse über die Langzeitstabilität der Membran, da die Membran einen treibenden Kostenfaktor darstellt.



**Abbildung 69:** Schematische Darstellung eines Faulturms/ Biogasreaktors mit Membrankontaktor zur integrierten Stickstoffentfernung

## Zusammenfassung

Mit Arbeitspaket 5 und die zugehörigen Meilensteine wurden abgeschlossen.

Meilenstein 10, eine Testanlage im 500 Liter Maßstab wurde in Betrieb genommen. Die Transferraten und Reinigungserfolge des Labormaßstabs konnten jedoch noch nicht erfolgreich in diesen Maßstab umgesetzt werden. Des Weiteren bleibt die Langzeitstabilität der Membran ungewiss. Erste Erkenntnisse, die im Labormaßstab mit einer regelmäßigen Reinigung gewonnen wurden, verdeutlichen aber, dass der Einsatz auch im Pilotmaßstab möglich ist.

Versuche mit der Testanlage unter Arbeitspaket 3 fertiggestellten Versuchsanlage im Labormaßstab wurden beendet. Dabei wurde festgestellt, dass die Entfernung von Ammonium aus einem Biogasprozess mit Membrankontaktoren eine deutlich bessere Leistung des anaeroben Prozesses erlaubt. Auch unter erhöhten  $H_2S$  Konzentrationen und gesteigerter organischer Belastung sind ein deutlich besserer Methanertrag und eine rascher Abbau der organischen Verbindungen möglich. Das verdeutlicht das hohe Potential von Membrankontaktoren aufgrund der signifikanten Effizienzsteigerung der anaeroben Vergärung von Stickstoff- und Schwefelreichen Substraten.

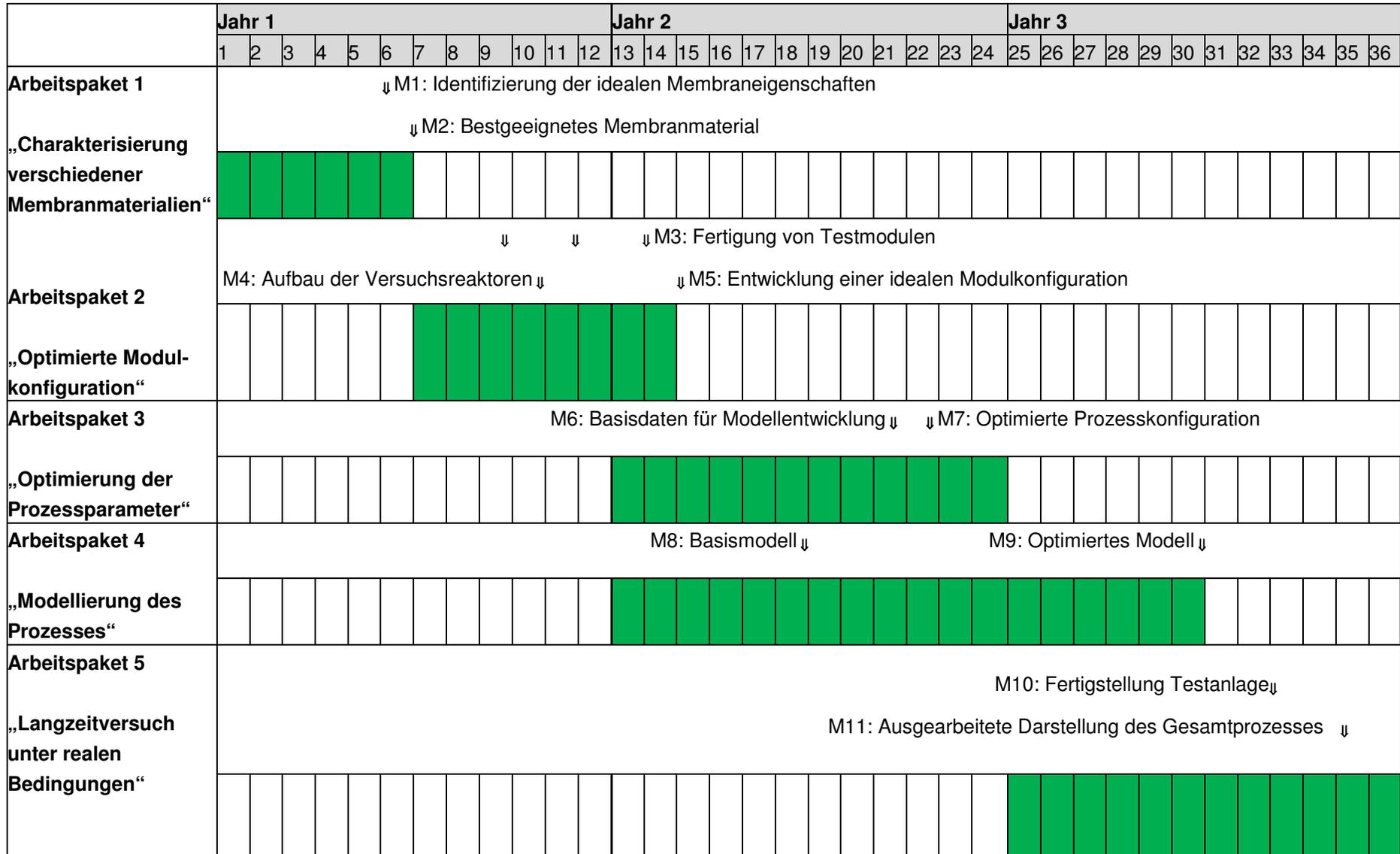
Meilenstein 11, eine ausgearbeitete Darstellung des Gesamtprozesses wurde ebenfalls abgeschlossen. Das größte Potential für den Einsatz von Membrankontaktoren wird in der Anaerobtechnologie gesehen. Einerseits kommt es hier zu Ammoniakinhibierungen, welche mit Membrankontaktoren deutlich reduziert werden können und somit die Effizienz des Gesamtprozesses signifikant steigern können. Andererseits wird die Erzeugung eines Düngekonzentrats möglich. Dies erleichtert wiederum die Ausbringung des Gärrestes. Auch der Einsatz auf Kläranlagen ist möglich um die Stickstoffrückbelastung zu reduzieren. Hier ist jedoch Strippung bereits eine etablierte Technologie. Für den Einsatz auf Kläranlagen ist somit ein ökonomischer Vergleich notwendig.

## **Ablauf der Arbeiten**

Die durchgeführten Arbeiten in Bezug auf den vorgegeben Zeitplan sind in nachfolgender Übersicht dargestellt (Abbildung 70). Grün unterlegt sind die Zeiträume der durchgeführten Arbeiten.

Wie ersichtlich ist, wurde das Projekt zeitgerecht abgeschlossen.

## Ablauf der Arbeit



**Abbildung 70:** Übersicht über die durchgeführte Arbeiten lt. Projektzeitplan

## Finanzen

Tabelle 18 gibt einen zusammenfassenden Überblick der angefallenen Kosten, gegliedert nach Analysekosten, Verbrauchsmaterialien, Personalkosten und Reisekosten für die Zwischenperioden Oktober 2010 bis Oktober 2013.

Bis auf geringfügige Abänderungen wurde der Kostenplan eingehalten. Generell ist zu beachten, dass bei den Kostenkategorien während der Planung durchschnittliche Kosten pro Jahr angegeben wurden. Im ersten Jahr fielen etwas geringere Kosten an, da die Anlagen noch im Labormaßstab betrieben wurden. Für die im zweiten Jahr gestartete Vorbereitung der Versuchsanlage unter Praxisbedingungen sind wie erwartet entsprechend höhere Kosten angefallen. Es wurden zwei Verbrauchsmaterialien (Filtermodule) zum Betrieb der Großanlage gekauft, welche den geförderten Anschaffungspreis von unter EUR 1.453€ überschreiten. Diese Kosten wurden dem Projekt verrechnet, da die Verwendung bzw. Abschreibung dieser Filtermodule in anderen Projekten nicht möglich ist (durch die im Zuge des Projektes durchgeführten Versuche ist ein weiterer Einsatz nicht mehr möglich). Im dritten Jahr stiegen die Analysekosten deutlich an. Das ist auf Versuche zur Membranreinigung und Transferleistung der Großmodule zurückzuführen, welche zusätzlich zu den regelmäßig Analysen zur Betreuung der Versuche im Labor- und Großmaßstab, durchgeführt worden sind. Außerdem wurde die regelmäßige Analyse der Biogaszusammensetzung ermöglicht.

Für die Personalkosten des Dissertanten wurde eine jährliche Teuerungsrate eingeplant wodurch die IST-Kosten unter den veranschlagten Kosten liegen. Die Kosten für Diplomanden sind aufgrund einer IFA-weit getroffenen Vereinbarung gestiegen. Im zweiten Jahr arbeiteten 3 Diplomanden an dem Projekt. Der Aufbau der großen Versuchsanlage, sowie dessen Betreuung und der gleichzeitige Betrieb des kontinuierlichen Kleinversuches zur Untersuchung der Membraneigenschaften erforderte einen erhöhten Betreuungsaufwand, der sich auch in den leicht gestiegenen Analysekosten und Verbrauchsmaterialien widerspiegelt. Nicht extra angeführt wurden die Personalkosten der Fachkräfte bzw. Techniker pro Jahr. Diese Kosten sind erst im Gesamtbetrag der Personalkosten – Dissertant/ Experten berücksichtigt.

In Summe wurde das Budget um ca. 2% überschritten.

**Tabelle 18:** Überblick der bisherigen Projektkosten. Alle Angaben sind in Euro.

Kosten-kategorie	IST 2011	Veranschlagt 2011	IST 2012	Veranschlagt 2012	IST 2013	Veranschlagt 2013	IST Gesamt	Veranschlagt Gesamt
Analysekosten	10.781	11.380	12.813	11.380	26.411	11.380	50.012	34.140
Verbrauchs-materialien	12.437	19.240	17.621	19.240	12.824	19.240	42.882	57.720
Personalkosten – Dissertant/ Experten	36.305	45.715	41.041	45.715	45.481	45.714	131.719	137.144
Personalkosten – Diplom	5.005	2.208	7.920	2.208	4.236	2.208	17.161	6.624
Reisekosten	301	756	977	756	688	756	1.966	2.268
<b>Gesamt</b>	<b>64.829</b>	<b>79.299</b>	<b>80.372</b>	<b>79.299</b>	<b>89.640</b>	<b>79.299</b>	<b>243.740</b>	<b>237.896</b>

# Dissemination

Einige Ergebnisse der ersten beiden Jahre wurden bereits wissenschaftlich verwertet. Einerseits gab es IFA interne Präsentationen, sowie drei Konferenzbeiträge und zwei Publikation in wissenschaftlichen Fachzeitschriften. Eine weitere Publikation sowie ein weiterer Konferenzbeitrag werden noch im nächsten Jahr erscheinen. Außerdem wurden drei Diplomarbeiten abgeschlossen, drei weitere werden im Laufe des nächsten Jahres beendet.

## Masterarbeit

Liebhard, G. (2013): Membrane contactors for ammonia removal in anaerobic digestion – increasing membrane life time through appropriate cleaning measures. An der Universität für Bodenkultur, IFA Tulln. Unter Betreuung von Benjamin Lauterböck, Thomas Ertel und Werner Fuchs.

Lorber, G. (2013): Bewertung neuartiger Verfahren zur Stickstoffentfernung in kommunalen Kläranlagen. An der Universität für Bodenkultur, IFA Tulln. Unter Betreuung von Benjamin Lauterböck und Werner Fuchs.

Ramler, A. (2012): Einsatz von Membrankontaktoren bei der anaeroben Vergärung von stickstoffreichen Substraten im Technikumsmaßstab. Am Fachhochschul-Masterstudiengang Biotechnische Verfahren am Standort Tulln an der Donau. Unter Betreuung von Benjamin Lauterböck, Bernhard Drosig und Werner Fuchs.

## Vorträge bei Konferenzen

Lauterböck, B., Fuchs, W. (2011): Enhanced Biogas Process Stability by Ammonia Removal with a Membrane Contactor. In: University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna University of Technology, International Water Association, ADSW&EC, Vienna, Austria.

Lauterböck, B., Liebhard, G., Baumgartner, M., Fuchs, W. (2014): Nitrogen removal with membrane contactors for improved anaerobic digestion under hydrogen sulfide and ammonia inhibition. 4. Mitteleuropäische Biomassekonferenz, Graz, Austria. (ausgewählt für Vortrag)

## Posterpräsentationen bei Konferenzen

Lauterböck, B., Germ, T., Fuchs, W. (2011): Ammoniaktransfer in hydrophoben Membranen. In: Institut für Prozess- und Partikeltechnik (Hrsg.), Technischen Universität Graz, Book of Abstracts zum 7. Minisymposium der Verfahrenstechnik; ISBN: 978-3-85125-165-4.

Lauterboeck, B., Fuchs, W. (2011): Ammonia removal from particle rich substrates with a membrane contactor. Unveröffentlichter Posterbeitrag, 6th IWA Specialist Conference on Membrane Technology for Water & Wastewater Treatment, Aachen, Germany.

Originalbeitrag in Fachzeitschrift

Lauterböck, B., Ortner, M., Haider, R., Fuchs, W. (2012): Counteracting ammonia inhibition in anaerobic digestion by removal with a hollow fiber membrane contactor. WATER RES. 2012; 46(15): 4861-4869.

Lauterböck, B., Moder, K., Germ, T., Fuchs, W. (2013): Impact of characteristic membrane parameters on the transfer rate of ammonia in membrane contactor application. Separation and Purification Technology 116, 327-334.

# Diskussion und Zusammenfassung

Im Zuge dieser Studie konnten zahlreiche Erkenntnisse zur Ammoniumentfernung mit Hilfe von Membrankontaktoren gewonnen werden. Für die Einsetzbarkeit in feststoffreichen Stoffströmen sind die Membrankontaktoren bestens geeignet. Sie weisen eine hohe Effizienz und gute Betriebsstabilität auf. Ammonium wird in Form von Ammoniumsulfat recycelt und beim Einsatz im Biogasreaktor ist der Energiebedarf im Vergleich zur Strippung geringer. Die Hauptkenntnisse werden in weiterer Folge kurz zusammengefasst.

Auf dem Markt sind einige hydrophobe Flachmembranen erhältlich, welche sich grundsätzlich zur Ammoniumentfernung eignen aber sehr unterschiedliche Transferleistungen aufweisen ( $0,1 - 81,0 \text{ g/d/m}^2$ ,  $0,04 \times 10^{-3} - 24,59 \times 10^{-3}$ , entspricht einem Faktor 615). Ein Problem hierbei ist jedoch, dass Hohlfasermembranen nicht so häufig angeboten werden wie Flachmembranen. Des Weiteren sind geeignete Module (offene Bauweise) ebenfalls sehr schwer erhältlich. Die in der instituteigenen Werkstatt erzeugten Hohlfasermodule zeigten gute Transferleistungen, welche von den kommerziell angefertigten Modulen nicht erreicht werden konnten. Für einen effizienten Einsatz dieser Technologie ist die Verbesserung der Transferleistung dieser Module jedoch unabdingbar. Ohne einer entsprechenden Membran und Modulbauform sind die Transferraten zu gering um einen ökonomisch effizienten Betrieb zu garantieren. Bei der Membran- und Modulentwicklung ist somit noch Verbesserungspotential gegeben.

Durch Optimierung der Verfahrensparameter kann der Ammoniumtransfer speziell in Reinslösungen erhöht werden. Hier ist aber zu beachten, dass diese Verbesserung immer mit einem zusätzlichen Einsatz an Energie (Temperatur, Rührung) oder Chemikalien (pH-Wert Anhebung) und somit mit erhöhten Kosten verbunden ist. Die potentielle Verbesserung ist aber durch einen Faktor 5 - 6 begrenzt. In einer komplexen Lösung (Abwasser) sind diese Effekte nicht eindeutig zu sehen. Vorversuche zeigten einen positiven Effekt der pH-Wert Anhebung auf den Transfer. Eine Änderung der Transferleistung durch Rührung oder Temperatur konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden. Trotzdem bietet sich besonders der Einsatz von Membrankontaktoren in einem Faulurm bzw. Biogasreaktor an. Temperatur und pH-Wert sind durch den Prozess bereits moderat erhöht sodass genug Ammoniak für gute Transferraten vorliegt. Dadurch werden Energie und Chemikalien und somit Kosten eingespart. Zusätzlich hat der Einsatz im Biogasreaktor den Vorteil, dass eine Reduzierung des Ammoniaks zu einer verbesserten Gasproduktion bzw. Energieproduktion führt. Selbst unter erhöhten Sulfidkonzentrationen ist ein stabiler Prozess mit hoher organischer Raumbelastung möglich. Hohe Methanerträge und gute Abbauraten werden durch die kontinuierliche Entfernung von Ammoniak ermöglicht. Dadurch kann die Vergärung von organischen Abfällen (z.B.: Schlachtabfälle, Hühnerkot oder Schweingeülle) deutlich verbessert werden. Diese Abfälle stellen ein großes aber, aufgrund des hohen Stickstoffgehaltes, noch weitgehend ungenutztes Potential in der Anaerobtechnologie dar.

Um einen kontinuierliche und ökonomischen Prozess im Großmaßstab zu betreiben, muss neben einer für diese Anwendung professionell angefertigten Modulkonfiguration, ein Langzeiteinsatz der Membran möglich sein. Ohne Reinigung ist die Membran je nach Substrat nur ein bis vier Monaten einsetzbar. Die Porenflutung muss bereits im Ansatz verhindert werden, da eine Wiederherstellung der ursprünglichen Hydrophobizität mit chemischen Reinigungsmethoden im Zuge dieses Projektes nicht bewerkstelligt werden konnte. Somit ist eine kontinuierliche Reinigung erforderlich, die im Labormaßstab bereits erfolgreich durchgeführt werden konnte und die Einsatzdauer der Membran signifikant verlängerte. Module, welche für den Einsatz im Technikumsmaßstab verwendet wurden (Spezialfertigung einer Membranfirma bzw. Eigenanfertigung mit Prototypenhersteller), konnten jedoch noch nicht erfolgreich kontinuierlich betrieben werden. Die Module verloren, trotz regelmäßiger Reinigungsversuche, rasch eine entsprechende Hydrophobizität und konnten danach nicht mehr in das Reaktorsystem im Pilotmaßstab integriert werden.

Möglich ist, dass die mechanische Belastung der Membran im Technikumsmaßstab größer ist und es deshalb vermehrt zu Dehnungen oder kleinen Fehlstellen bei den Membranen gekommen ist.

Ein weiterer notwendiger Verbesserungsschritt ist der Massentransfer der großen Module, welcher in Relation zu den Labormodulen deutlich schlechter ist. Die Gründe hierfür sind einerseits eine schlechte Strömungsführung im Lumen der Hohlfasern bzw. eine Überlagerung der aktiven Transferflächen durch die hohe Packungsdichte der getesteten Module. Durch weitere Optimierung der Modulform können diese Probleme beseitigt werden.

Laut den bisherigen Versuchen im Labormaßstab kann mit einem Transfer bis zu  $100 \text{ g NH}_4\text{-N/ m}^2 / \text{Tag}$  gerechnet werden. Dies entspricht einer notwendigen Membranfläche von 5 bis  $10 \text{ m}^2$  pro  $\text{m}^3$ . Abhängig vom Preis der Membranen bzw. der Module kann somit von einer interessanten Technologie für die Stickstoffentfernung aus partikelreichen Lösungen ausgegangen werden. Speziell der Erfolg der Laborversuche verdeutlicht das hohe Potential von getauchten Hohlfasermembrankontaktormodulen in der Anaerobtechnologie. Für die Entwicklung eines technischen Prozesses sind jedoch noch einige Aspekte (Modulform, Reinigung) genauer zu untersuchen.

# Literatur

Ahn, Y.T., Wang, Y.H., Moon, C.M. und Shin, H.S. (2008): Application of PTFE membrane for the ammonia removal in membrane contactor, 5th IWA Specialized Membrane Conference, 1-3 rd Sept. 08, Beijing.

Anthonisen, A.C., Loehr, R.C., Prakasam, T.B.S. und Srinath, E.G. (1976): Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal of the Water Pollution Control Federation* 48.

Asimakopoulou, A.G. und Karabelas, A.J. (2006a): Mass transfer in liquid–liquid membrane-based extraction at small fiber packing fractions. *Journal of Membrane Science* 271.

Asimakopoulou, A.G. und Karabelas, A.J. (2006b): A study of mass transfer in hollow-fiber membrane contactors—The effect of fiber packing fraction. *Journal of Membrane Science* 282.

Baker, R., 2004. *Membrane Technology and Applications*, 2nd ed. Wiley.p.1,216-218,220-221.

Bonmatí, A. und Flotats, X. (2003): Air stripping of ammonia from pig slurry: characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion. *Waste Management* 23.

Castro, K., Zander A.K. (1995). Membrane airstripping: Effects of pretreatment. *Journal of Air Waste Management*, 87(3), 50-61.

Chen, Y., Cheng, J.J. und Creamer, K.S. (2008): Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 99.

Drioli, E., Criscuoli, A., Curcio, E. (2006): Membrane contactors: fundamentals, applications and potentialities, *Membrane Science and Technology Series* 11.

DIN 38406-5 (1983): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E 5).

DIN EN ISO 11885 (2009): Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES).

DIN 58355-2 (2005): Membranfilter – Teil 2: Prüfung des Blasendrucks.

DIN ISO 4003 (1990): Durchlässige Sintermetalle – Ermittlung der Porengröße mittels Gasblasentest.

Gabelman, A. und Hwang, S.-T. (1999): Hollow fiber membrane contactors, *Journal of Membrane Science* 159, Elsevier Ltd.

Hansen K.H., Angelidaki, I. und Ahring, B.K. (1998): Improving Thermophilic Anaerobic Digestion of Swine Manure. *Water Research* 33.

Iversen, S.B., Bhatia, V.K., Dam-Johansen, K., Jonsson, G. (1997): Characterization of microporous membranes for use in membrane contactors, *Journal of Membrane Science* 130 205–217.

- Kim, K.J., Fane, A.G., Ben Aim, R., Liu, M.G., Jonsson, G., Tessaro, I.C., Broek, A.P. und Bargeman, D. (1994): A comparative study of techniques used for porous membrane characterization: pore characterization, *Journal of Membrane Science* 87.
- Kweon, J.H., Jung, J.H., Lee, S.R., Hur, H.W., Shin, Y., Choi, Y.H. (2012). Effects of consecutive chemical cleaning on membrane performance and surface properties of microfiltration. *Desalination* 286, 324–331.
- Lauterböck, B., Ortner, M., Haider, R., Fuchs, W. (2012): Counteracting ammonia inhibition in anaerobic digestion by removal with a hollow fiber membrane contactor. *Water Research* 46.
- Lawson, K.W., Lloyd, D.R. (1997): Membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 124 1–25.
- Liqui-Cel, n.d. Liqui-Cel Membrane Contactors. Cleaning Guidelines, auf: [www.liqui-cel.com](http://www.liqui-cel.com) (11.06.2012)
- Lu, J.G., Zheng Y.F. und Cheng, M.D. (2008): Wetting mechanism in mass transfer process of hydrophobic membrane gas absorption, *Journal of Membrane Science* 308.
- Lv, Y., Yu, X., Tu, S.-T., Yan, J., Dahlquist, E. (2010): Wetting of polypropylene hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science* 362.
- Mandowara, A. und Bhattacharya, P.K. (2011): Simulation studies of ammonia removal from water in a membrane contactor under liquid-liquid extraction mode, *Journal of Environmental Management* 92.
- Melin, T. und Rautenbach, R. (2007): *Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung* (3. aktualisierte und erweiterte Auflage).
- Ng, L.Y., Mohammad, A.W., Leo, C.P., Hilal, N., (2010): Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: a comprehensive review. *Desalination*, in press.
- O'Brien, R.M., 2007. A Caution Regarding Rules of Thumb for Variance Inflation Factors. *Quality & Quantity* 41, 673-690.
- Porcelli, N., Judd, S. (2010). Chemical cleaning of potable water membranes: A review. *Separation and Purification Technology* 71, 137–143.
- Polhemus, N.W., 2005. How To Deal with Multicollinearity When Fitting a Regression Model Using STATGRAPHICS Centurion. StatPoint, Inc.
- Resch, C., Wörl, A., Waltenberger, R. Braun, R. und Kirchmayr, R. (2011): Enhancement options for the utilisation of nitrogen rich animal by-products in anaerobic digestion, *Bioresource Technology* 102.
- Rongwong, W., Jiraratananon, R., Atcharyawut, S., (2009): Experimental study on membrane wetting in gas-liquid membrane contacting process for CO<sub>2</sub> absorption by single and mixed absorbents. *Separation and Purification Technology* 69 (1).



Semmens, M.J. (1990): Ammonia removal from water using microporous hollow fibres, *Journal of Membrane Science* 51.

Sengupta, A. (1997): CELGARD LLC Corporation, personal communication

Tan, X., Tan, S.P., Teo, W.K. und Li, K. (2006): Polyvinylidene (PVDF) hollow fibre membranes for ammonia removal from water, *Journal of Membrane Science* 271.

Waeger, F. und Fuchs, W. (2011): The application of membrane contactor for the removal of ammonium from anaerobic digester effluent, *Separation Science and Technology* (in press).

Wirthensohn, T., Waeger, F., Jelinek, L. und Fuchs, W. (2009): Ammonium removal from anaerobic digester effluent by ion exchange. *Water Science and Technology* 60.1.

Zhu, Z., Hao, Z., Shen, Z. und Chen, J. (2005): Modified modelling of the effect of pH and viscosity on the mass transfer in hydrophobic hollow fiber membrane contactors, *Journal of Membrane Science* 250.



Die Initiative GENUSS REGION ÖSTERREICH hebt gezielt die Bedeutung regionaler Spezialitäten hervor.  
[www.genuss-region.at](http://www.genuss-region.at)



Österreichs erstes grünes Karriereportal für umweltfreundliche green jobs.  
[www.green-jobs.at](http://www.green-jobs.at)



[lebensministerium.at](http://lebensministerium.at)

Informationen zu Landwirtschaft, Wald, Umwelt, Wasser und Lebensmittel.  
[www.lebensministerium.at](http://www.lebensministerium.at)



Das Österreichische Umweltzeichen ist Garant für umweltfreundliche Produkte und Dienstleistungen.  
[www.umweltzeichen.at](http://www.umweltzeichen.at)



Das erste Webportal für nachhaltigen Konsum in Österreich.  
[www.bewusstkaufen.at](http://www.bewusstkaufen.at)



Das Internetportal der Österreichischen Nationalparks.  
[www.nationalparksaustria.at](http://www.nationalparksaustria.at)



Die Klimaschutzinitiative des Lebensministeriums für aktiven Klimaschutz.  
[www.klimaaktiv.at](http://www.klimaaktiv.at)



Die Kampagne vielfaltleben trägt bei, dass Österreich bei der Artenvielfalt zu den reichsten Ländern Europas gehört.  
[www.vielfaltleben.at](http://www.vielfaltleben.at)



Die Jugendplattform zur Bewusstseinsbildung rund ums Wasser.  
[www.generationblue.at](http://www.generationblue.at)



[www.mein-fussabdruck.at](http://www.mein-fussabdruck.at)

Der Ökologische Fußabdruck ist die einfachste Möglichkeit, die Zukunftsfähigkeit des eigenen Lebensstils zu testen. Errechnen Sie Ihren persönlichen Footprint.  
[www.mein-fussabdruck.at](http://www.mein-fussabdruck.at)