

Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

Verstärkte energetische Nutzung stickstoffreicher landwirtschaftlicher Abfallstoffe durch biologische Stickstoffreduzierung - Nred

Zuwendungsempfänger:



Teilvorhaben 1: Verfahrensentwicklung im Labormaßstab



Teilvorhaben 2: Fest-Flüssig-Trennung und Übertragungskonzept Praxisanlagen



Teilvorhaben 3: Biologische Stickstoffreduzierung

Förderkennzeichen:

Teilvorhaben 1: 22042118

Teilvorhaben 2: 2219NR138

Teilvorhaben 3: 2219NR140

Laufzeit: **01.11.2019 bis 30.04.2023**

Datum der Veröffentlichung:

15.02.2024

Autoren:

Franziska Schäfer, Jürgen Pröter (DBFZ)

**Alfons Himmelstoss, Benjamin Rocktäschel,
Reinhard Pätz (AEV)**

Reik Ellmann (EE)

Gefördert durch:



**Bundesministerium
für Ernährung
und Landwirtschaft**

**aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages**

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMEL für das Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorenschaft.

Projektträger:	Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. Dr. Petra Schüsseler OT Gülzow Hofplatz 1 18276 Gülzow-Prüzen
Ansprechpartner DBFZ:	DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH Torgauer Straße 116 04347 Leipzig Dr. rer. nat. Franziska Schäfer Tel.: +49 (0)341 2434-443 Fax: +49 (0)341 2434-133 E-Mail: franziska.schaefer@dbfz.de
Ansprechpartner AEV:	AEV Energy GmbH Hohendölzschener Str. 1a, 01187 Dresden Dipl.-Ing. Alfons Himmelstoß Tel.: +49 (0) 351 467 1301 Fax: +49 (0) 351 / 467 1337 E-Mail: a.himmelstoss@aev-energy.de
Ansprechpartner EE:	Ellmann EE Engineering GmbH Am Dietzenhügel 15, 06636 Laucha Dipl.-Ing. Reik Ellmann Tel.: +49 (0) 34462 60722 Fax: +49 (0) 34462 60726 E-Mail: reik@ellmann-gmbh.de
Gesamtseitenzahl:	93

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	V
Tabellenverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis.....	IX
1 Kurzbericht.....	12
1.1 Aufgabenstellung.....	13
1.1.1 Verfahren zur Vergärung stickstoffreicher Substrate	14
1.1.2 Verfahren zur Gärrestbehandlung und biologischen Stickstoffreduzierung.....	15
1.2 Planung und Ablauf des Vorhabens.....	17
1.3 Resümee der wesentlichen Ergebnisse	19
1.3.1 Arbeitspakete und Meilensteine.....	19
1.3.2 Zusammenfassung	21
2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse.....	23
2.1 AP 2: Vergärung potenzieller Substratkombinationen im Labormaßstab.....	23
2.2 AP 3: Gärrestperkolat über Stroh.....	35
2.3 AP 4: Biologische Stickstoffreduzierung im Labormaßstab	39
2.3.1 Gärrest-Behandlung mittels Nitrifikation/ Denitrifikation.....	39
2.3.2 Gärrest-Behandlung mittels Anammox-Verfahren.....	44
2.4 AP 5: Biologische Stickstoffreduzierung im Pilotmaßstab	47
2.4.1 Biogas-Reaktoren.....	49
2.4.2 Anammox-Reaktor.....	55
2.4.3 Gärrest-Separation.....	58
2.5 AP 6: Massenbilanzierung des gesamten Verfahrens und Übertragungskonzept für Praxisanlagen	62
2.5.1 Vorgehensweise bei der Bilanzierung.....	62
2.5.2 Massenbilanz für Stickstoffentfernung nach dem Prinzip der Nitrifikation/ Denitrifikation.....	63
2.5.3 Validierung der Massenbilanzen der Praxisanlagen.....	64
2.5.4 Optimierungsvorschläge für die Praxisanlagen	65
2.6 AP 7: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der Verfahren zur biologischen Stickstoffreduzierung	69
2.6.1 Praxisanlage zur Behandlung von Gärrest mittels Nitrifikation/ Denitrifikation	70
2.6.2 Praxisanlage zur Behandlung von Gärrest mittels Anammox Verfahren.....	72
2.6.3 Vergleich der beiden Varianten Nitrifikation/ Denitrifikation und Anammox.....	74
2.7 AP 8: Bewertung ökonomischer und ökologischer Aspekte für das gesamte Verfahren bezogen auf die Praxisanlagen	76
2.7.1 Wirtschaftlichkeit	76
2.7.2 Ökologische Aspekte	79
2.7.3 Optimierungsoptionen.....	80
2.7.4 Gesamtbewertung.....	80
3 Verwertung.....	81
3.1 Erfindungen/ Schutzrechtsanmeldungen	81
3.2 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende	81

Inhaltsverzeichnis

3.3	Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende.....	82
3.4	Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit	83
4	Erkenntnisse von Dritten.....	84
5	Veröffentlichungen	84
6	Anhang	84
6.1	Teilvorhaben 1: Verfahrensentwicklung im Labormaßstab	84
6.1.1	Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens 1.....	85
6.1.2	Bearbeitete Arbeitspakete des Teilvorhabens 1.....	85
6.1.3	Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens 1	85
6.2	Teilvorhaben 2: Fest-Flüssig-Trennung und Übertragungskonzept Praxisanlagen.....	86
6.2.1	Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens 2	87
6.2.2	Bearbeitete Arbeitspakete des Teilvorhabens 2	87
6.2.3	Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens 2	87
6.3	Teilvorhaben 3: Biologische Stickstoffreduzierung	89
6.3.1	Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens 3	89
6.3.2	Bearbeitete Arbeitspakete des Teilvorhabens 3	89
6.3.3	Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens 3	89
6.4	Zusammensetzung Spurenelement-Lösung.....	90
7	Literatur- und Referenzverzeichnis	91

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema Nred Verfahren (GR, Gärrest; Nawaro, nachwachsende Rohstoffe; N, Stickstoff; red, reduziert).....	12
Abbildung 2: Strukturplan zum Verbundvorhaben Nred.....	18
Abbildung 3: Spezifische Methanproduktion, FOS-Gehalt, Ammoniumstickstoff (NH ₄ -N)-Gehalt und Raumbelastung (OLR) in Laborreaktor 1	29
Abbildung 4: Gaszusammensetzung in Laborreaktor 1, Stickstoff (N); Raumbelastung (OLR)	30
Abbildung 5: Säurespektrum in Laborreaktor 1, Stickstoff (N); Raumbelastung (OLR)	30
Abbildung 6: Spezifische Methanproduktion, FOS-Gehalt, Ammoniumstickstoff (NH ₄ -N)-Gehalt und Raumbelastung (OLR) in Laborreaktor 2	31
Abbildung 7: Gaszusammensetzung in Laborreaktor 2, Stickstoff (N); Raumbelastung (OLR)	32
Abbildung 8: Säurespektrum in Laborreaktor 2, Stickstoff (N); Raumbelastung (OLR)	32
Abbildung 9: Spezifische Methanproduktion, FOS-Gehalt, Ammoniumstickstoff (NH ₄ -N)-Gehalt und Raumbelastung (OLR) in Laborreaktor 3	33
Abbildung 10: Gaszusammensetzung in Laborreaktor 3, Stickstoff (N)	34
Abbildung 11: Säurespektrum in Laborreaktor 3, Stickstoff (N).....	34
Abbildung 12: A) Schematischer Aufbau eines Trockenfermenters (Stur, DBFZ); B) Versuchsstand mit zwei baugleichen Trockenfermentern.....	36
Abbildung 13: FOS Gehalte der einzelnen Versuchsserien	37
Abbildung 14: pH-Werte der einzelnen Versuchsserien	38
Abbildung 15: Spezifische Methanproduktion (kumuliert) der einzelnen Versuchsserien	38
Abbildung 16: A) Laborkläranlage; B) Schematischer Aufbau (Schurzmann, DBFZ); (1) Vorratsbehälter, (2) Denitrifikation, (3) Nitrifikation, (4) Nachklärung, (5) Sammelbehälter, (6 bis 8) Schlauchpumpen, (9) Belüftungspumpe und (10) Durchflussmesser.....	39
Abbildung 17: Ammoniumstickstoff (NH ₄ -N)-Gehalt im Substrat und den einzelnen Stufen der Laborkläranlage	41
Abbildung 18: Nitritstickstoff (NO ₂ -N)-Gehalt im Substrat und den einzelnen Stufen der Laborkläranlage	41
Abbildung 19: Nitratstickstoff (NO ₃ -N)-Gehalt im Substrat und den einzelnen Stufen der Laborkläranlage	42
Abbildung 20: pH-Wert in den einzelnen Stufen der Laborkläranlage	42
Abbildung 21: Prozentualer Abbau des Gesamtstickstoffs (TN, Summe aus TKN, NO ₂ -N und NO ₃ -N) und des Ammoniumstickstoffs (NH ₄ -N) in der Nachklärung im Vergleich zum Substrat	43
Abbildung 22: Lachgas (N ₂ O)-Gehalt in der Gasphase der einzelnen Stufen der Laborkläranlage	44
Abbildung 23: A) Anammox-Reaktor; B) Schematischer Aufbau (Schurzmann, DBFZ); (1) Rührkessel-Reaktor mit Doppelmantel, 2) Thermostat, 3) Flasche zur Gasprobenahme, 4) Belüftungspumpe, 5) Durchflussmesser	45
Abbildung 24: Ammoniumstickstoff (NH ₄ -N)-Gehalt im Substrat und im Anammox-Reaktor	46

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 25: : Prozentualer Abbau des Gesamtstickstoffs (TN, Summe aus TKN, $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$) und des Ammoniumstickstoffs ($\text{NH}_4\text{-N}$) im Anammox-Reaktor im Vergleich zum Substrat	46
Abbildung 26: Nitritstickstoff ($\text{NO}_2\text{-N}$)- und Nitratstickstoff ($\text{NO}_3\text{-N}$)-Gehalt im Substrat und im Anammox-Reaktor	47
Abbildung 27: Schematischer Aufbau der Nred Pilotanlage	48
Abbildung 28: Nred Pilotanlage, P. Trainer (DBFZ)	48
Abbildung 29: Gasproduktion und spezifische Gasproduktion (spez. Gaspr.) der Gesamtanlage (Pilotanlage Nred)	50
Abbildung 30: Biogaszusammensetzung in Hydrolyse (A), Hauptfermenter (B) und Nachgärer (C) der Nred Pilotanlage	51
Abbildung 31: pH-Wert in den einzelnen Stufen der Nred Pilotanlage	52
Abbildung 32: Säurespektrum in den einzelnen Stufen der Nred Pilotanlage (Headspace-Gaschromatographie, 7890 A Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (FID), DB-FFAP Säule (60 m x 0.25 mm x 0.5 μm), Agilent Technologies)	53
Abbildung 33: Ammoniumstickstoff-Gehalt in den einzelnen Stufen der Nred Pilotanlage	54
Abbildung 34: FOS-Gehalt und FOS/TAC-Verhältnis bei Hauptfermenter (HF) und Nachgärer der Nred Pilotanlage	55
Abbildung 35: Ammoniumstickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$)-Gehalt im Zulauf und im Anammox-Reaktor, Hydrazin-Gehalt im Anammox-Reaktor zur Gärrest-Behandlung im Pilotmaßstab	56
Abbildung 36: Nitritstickstoff ($\text{NO}_2\text{-N}$)- und Nitratstickstoff ($\text{NO}_3\text{-N}$)-Gehalt im Zulauf und im Anammox-Reaktor zur Gärrest-Behandlung im Pilotmaßstab	57
Abbildung 37: Redoxpotential im Anammox-Reaktor zur Gärrestbehandlung im Pilotmaßstab	57
Abbildung 38: Abbau des Ammoniumstickstoffs ($\text{NH}_4\text{-N}$) im Anammox-Reaktor	58
Abbildung 39: Vergleich der erreichten Abscheidegrade in Abhängigkeit von Art und Menge der verwendeten Hilfsstoffe	60
Abbildung 40: Vergleich der Erreichten TS-Gehalte im behandelten Gärrest, in Abhängigkeit von Art und Menge der verwendeten Hilfsstoffe	61
Abbildung 41: Links) Versuchsaufbau für Test im Pilotmaßstab, Rechts) durch Flockungsmittel entstandene Aggregate im ansonsten homogenen Gärrest	62
Abbildung 42: Prinzipschema zur Massenbilanzierung der Nitrifikation/ Denitrifikation von Gärrest mittels Laborkläranlage, Rückf., Rückführung; Proben., Probenahme; $\text{NH}_4\text{-N}$, Ammoniumstickstoff; TN, Gesamtstickstoff (Summe aus TKN, $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$); $\text{NH}_4\text{-N}$ Belebtschlamm bezogen auf L Wasser	64
Abbildung 43: Prinzipschemata zum Ist-Zustand und zur Optimierung von BGA I	66
Abbildung 44: Substratanteile an Gasertrag und TKN auf Basis der Massenbilanz für Ist-Zustand und Optimierung von BGA I	67
Abbildung 45: Prinzipschemata zum Ist-Zustand und zur Optimierung von BGA II	68
Abbildung 46: Substratanteile an Gasertrag und TKN auf Basis der Massenbilanz für Ist-Zustand und Optimierung von BGA II	68
Abbildung 47: Prinzipschemata zum Ist-Zustand und zur Optimierung von BGA III	69
Abbildung 48: Substratanteile an Gasertrag und TKN auf Basis der Massenbilanz für Ist-Zustand und Optimierung von BGA III	69

Tabellenverzeichnis

Abbildung 49: Massenbilanz zur Vergärung stickstoffreicher Substrate und aerober Gärrestbehandlung für BGA III; TN, Gesamtstickstoff (Summe aus TKN, NO ₂ -N und NO ₃ -N); NH ₄ -N, Ammoniumstickstoff; RF, Rückführung; Nitri, Nitrifikation; Deni, Denitrifikation	70
Abbildung 50: Schematischer Aufbau Praxisanlage zur Behandlung von Gärrest mittels Nitrifikation/ Denitrifikation	71
Abbildung 51: Bauweise der Praxisanlage zur Behandlung von Gärrest mittels Nitrifikation/ Denitrifikation	72
Abbildung 52: Schematischer Aufbau Praxisanlage zur Behandlung von Gärrest mittels Anammox-Verfahren.....	73
Abbildung 53: Bauweise der Praxisanlage zur Behandlung von Gärrest mittels Anammox-Verfahren.....	74
Abbildung 54: Optimiertes Konzept für den technischen Maßstab: Das Konzept umfasst folgende Anlagenteile: Vorgrube zum Sammeln von Gülle (optional), HTK-Beschickung, Fermenter mit Gasspeicher (extern oder als Tragluftdach), Gärrestseparierung, Nitrifikation/ Denitrifikation als Ring im Ring-Behälter sowie eine Lagune zur Gärrestlagerung (nur notwendig wenn Gülle eingesetzt wird).....	81

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Arbeitspakete im Verbundvorhaben Nred	19
Tabelle 2: Meilensteine im Verbundvorhaben Nred	20
Tabelle 3: Übersicht der Anlagendaten der untersuchten Praxisanlagen (A, BGA I; B, BGA II; C, BGA III)	24
Tabelle 4: Übersicht der Ergebnisse aus Gärrest- und Substrat-Analysen der Praxisanlagen (TS, Trockensubstanz; oTS, organische Trockensubstanz; FOS, flüchtige organische Säuren; FOS/TAC, Pufferkapazität; NH ₄ -N, Ammoniumstickstoff; TKN, Gesamtstickstoff).....	25
Tabelle 5: Ergebnisse der Futtermittelanalytik (FMA) nach Weender und van Soest der untersuchten Substrat-Proben (Angaben in g kg TS ⁻¹)	26
Tabelle 6: Substratzusammensetzung in den Laborreaktoren in den Versuchsphasen.....	28
Tabelle 7: : Beschreibung der Strohperkolationsversuche.....	36
Tabelle 8: Substratzusammensetzung und Betriebsparameter der Biogasreaktoren der Nred Pilotanlage (OLR, Raumbelastung; HRT, Verweilzeit).....	49
Tabelle 9: Validierung der Massenbilanz für BGA I	65
Tabelle 10: Validierung der Massenbilanz für BGA II.....	65
Tabelle 11: Validierung der Massenbilanz für BGA III.....	65
Tabelle 12: Nettopreise für den Bezug verschiedener Substrate (Preise auf Basis von Betreiberbefragungen und des Maispreis-Rechners der LWK Niedersachsen, [23])	76
Tabelle 13: Anteile der Substratzusammensetzung in % und Einsparpotential	77
Tabelle 14: Substratkosten bezogen auf Gasertrag	78
Tabelle 15: Auswirkung der Substratumstellung auf die THG Emissionen der BGA.....	79

Tabellenverzeichnis

Tabelle 16: Zusammensetzung der Spurenelement-Lösung zur Verwendung in der Hydrolysestufe der Pilotanlage	90
--	----

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erklärung
ADF	Faserrückstand nach saurem Aufschluss
AEV	AEV Energy GmbH
AP	Arbeitspaket
BGA	Biogasanlage
BHKW	Blockheizkraftwerk
BSB	biochemischer Sauerstoffbedarf
CH ₄	Methan
CO ₂	Kohlendioxid
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
Deni	Denitrifikation
ECD	Electron Capture Detector
EE	Ellmann EE Engineering GmbH
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
FeCl ₃	Eisen(III)-chlorid
FID	Flammenionisationsdetektor
FKZ	Förderkennzeichen
FM	Frischmasse
FMA	Futtermittelanalytik
FOS	flüchtige organische Säure
FOS/TAC	Pufferkapazität
GC	Gaschromatographie
GPS	Ganzpflanzensilage
GR	Gärrest
GS	Getreideschrot
H ₂	Wasserstoff
H ₂ S	Schwefelwasserstoff

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erklärung
HRT	hydraulic retention time, Verweilzeit
HTK	Hühnertrockenkot
M	Meilenstein
MAP	Magnesium-Ammonium-Phosphat
Mio.	Millionen
MS	Maissilage
N	Stickstoff
N ₂	molekularer Stickstoff
N ₂ O	Lachgas
Nawaro	nachwachsende Rohstoffe
NDF	Faserrückstand nach neutralem Aufschluss
NFC	nichtfaser Kohlenhydrate
NfE	stickstofffreie Extraktstoffe
NH ₄ -N	Ammoniumstickstoff
Nitri	Nitrifikation
NO ₂ -N	Nitritstickstoff
NO ₃ -N	Nitratstickstoff
O ₂	Sauerstoff
OLR	organic loading rate, Raumbelastung
oTS	organische Trockensubstanz
red	reduziert
RED II	Erneuerbare-Energien-Richtlinie
RF	Rückführung
RM	Rindermist
SBR	Sequencing Batch Reactor
spez.	spezifisch
THG	Treibhausgas

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erklärung
TKN	Kjeldahl Stickstoff
TN	Gesamtstickstoff
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff
TS	Trockensubstanz
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Bed
ZM	Zuckerrübenmus

1 Kurzbericht

Ziel des Vorhabens war es eine standortabhängige und anlagenspezifische Lösung der Stickstoffproblematik anzubieten. Dazu wurde eine am DBFZ vorhandene Bewertungsmatrix (Massen- und Stickstoffbilanzierung, Stoffstrommanagement) auf einen anwendergeeigneten Stand gebracht. Zu diesem Zweck wurden beispielhaft für drei Biogasanlagen (BGA) Versuche zur Vergärung stickstoffreicher Substrat-Kombinationen (analog zur Betriebsführung an der Praxisanlage) und der anschließenden aeroben Behandlung des Gärrestes mittels Nitrifikation/ Denitrifikation bzw. Anammox-Verfahren im Labormaßstab durchgeführt. Für eine der Praxisanlagen wurde ein Upscaling des entwickelten Verfahrens (Kombination Biogasanlage mit aerober Behandlung) in den Pilotmaßstab umgesetzt. Die angepasste Bewertungsmatrix bildete die Basis für eine Verfahrensanpassung in Abhängigkeit der ortsnah auszubringenden Stickstofffracht und vorhandener stickstoffarmer, wasserarmer Substrate (Stroh, Grünschnitt) über einen der drei Wege zur Lösung des Stickstoffproblems:

- Ausbringung vorwiegend flüssigen Gärrestes in der Region
- Produktion eines stickstoffreichen festen Gärrestes und Transport in „stickstoffarme“ Regionen
- Biologische Stickstoffreduzierung im Bereich 20 – 80 % (Kriterium einer Minimierungsoption)

Das Verfahren (Schema siehe Abbildung 1) ermöglicht durch eine Anpassung der Prozessführung und die Reduzierung des Stickstoffgehalts im Gärrest die Erhöhung des Substratanteils stickstoffreicher landwirtschaftlicher Reststoffe bei der energetischen Nutzung in BGA und verringert zudem die notwendige Ausbringfläche für resultierende Gärprodukte im Vergleich zu unbehandelten Wirtschaftsdüngern.

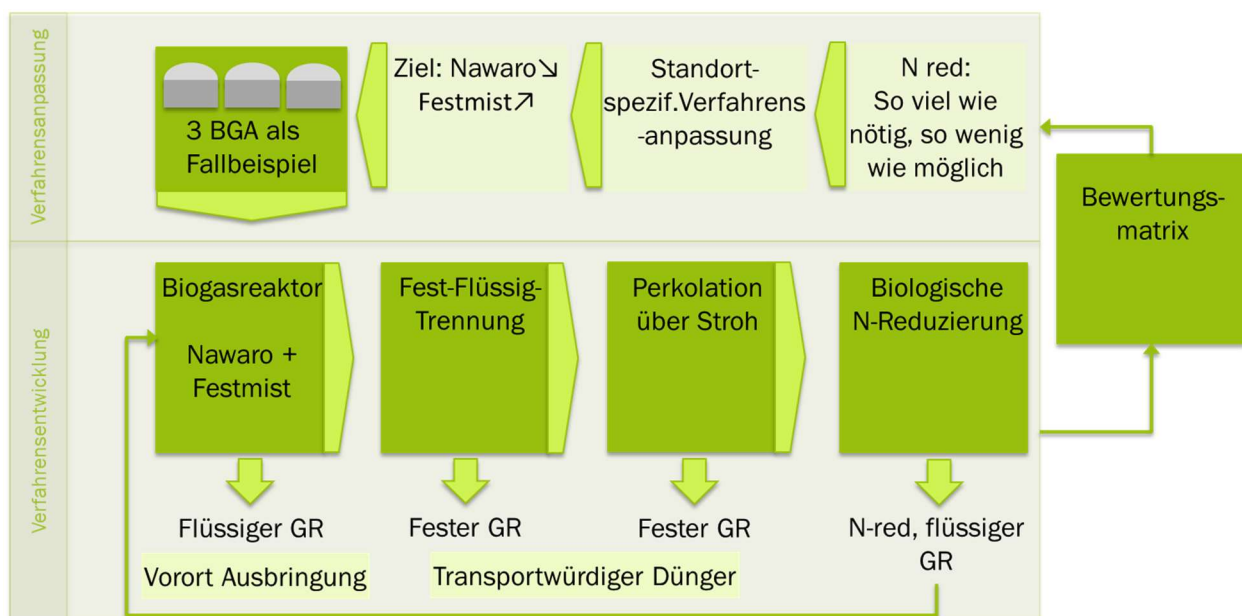


Abbildung 1: Schema Nred Verfahren (GR, Gärrest; Nawaro, nachwachsende Rohstoffe; N, Stickstoff; red, reduziert)

1.1 Aufgabenstellung

Ein hohes Aufkommen an 129 Mio. t FM Flüssigmist (Gülle)¹ und 28 Mio. t FM Festmist¹ pro Jahr in Deutschland stellt ein großes Potenzial zur energetischen Nutzung in BGA dar, das bislang nur zu 53 % genutzt wird [6]. Gründe für das ungenutzte Potenzial sind unter anderem prozessbiologische und ggf. verfahrenstechnische Probleme beim Einsatz größerer Anteile stickstoffreicher Substrate (z. B. Hühnermist). Bezogen auf den Flüssigmist handelt es sich um Stoffe mit einer geringeren Energiedichte und damit verbunden hohen Transportkosten, so dass die energetische Nutzung an weiter entfernt gelegenen Anlagen nicht wirtschaftlich wäre.

Dem ungenutzten Potenzial gegenüber besteht ein gesteigerter Bedarf der Nutzung landwirtschaftlicher Reststoffe bei Nawaro-Anlagen, die perspektivisch den Nawaro Anteil reduzieren wollen/ müssen. Zudem besteht in Regionen mit hoher Viehdichte ein Problem der Überdüngung mit Stickstoff durch die Ausbringung unbehandelter tierischer Exkremente (Rindergülle, Schweinegülle) und stickstoffreicher Gärreste aus Biogasanlagen auf Feldern. Im Mittel der Jahre 2015 bis 2019 wurde ein Stickstoffüberschuss von 92 kg N pro ha Landfläche in der Gesamtbilanz Deutschlands ermittelt, zu dem die Tierhaltung zu 18 % beitrug [38]. Ein Übermaß an Stickstoff kann gravierende Auswirkungen auf Umwelt und Gesundheit haben (Nitrat- Nitrit-Belastung des Grundwassers, Eutrophierung von Oberflächengewässern und empfindlicher Ökosysteme, Auswirkung auf Luftreinheit durch Ammoniak-Emission und das Treibhausgas N₂O) [38]. Um dieser Entwicklung entgegen zu wirken wurde in der Novellierung der Düngeverordnung und parallel dazu auch im Düngegesetz der zulässige Flächenbilanzüberschuss ab 2020 von vormals 60 auf 50 kg pro ha und Jahr im 3-jährigen Mittel gesenkt (DüV, [7]). Für Stickstoff aus tierischen Ausscheidungen gilt die Ausbringungsgrenze von 170 kg N pro ha Land abzüglich des durch die Vorfrucht im Boden bereits vorhandenen Rest-Stickstoffes [7]. Verschärft wird die Situation durch deutlich verlängerte Sperrfristen für die Ausbringung nach der Ernte. Daraus ergeben sich folgende Aspekte:

- **Problemstellung I:** Verstärkung der Nutzung der Flüssigmist und Festmist Potenziale an BGA zur Reduzierung des Nawaro Anteils
- **Problemstellung II:** Bedarf einer Verwertungslösung für Hochlastregionen, die finanziell umsetzbar für kleine Betriebe ist und zum Ausgleich regionaler Nährstoffüberschüsse beiträgt

Die Kernidee des Projektes basierte darauf keine Totalaufbereitung (Entstickung), sondern eine an den jeweiligen Standort angepasste Stickstoffreduzierung über biologische Verfahren zu nutzen. Verfahren zur kompletten Entstickung in Kombination mit der Anwendung an BGA sind bislang an dem hohen technischen Aufwand und Kostenaufwand gescheitert, so dass weiterhin Bedarf an adäquaten Lösungen besteht. Ein weiterer Beitrag zur Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wurde durch die Ergänzung einer Verfahrensstufe (Perkolation von flüssiger Gärrestphase über Stroh oder Grünschnitt) erreicht. Dies ermöglicht die energetische Nutzung eines weiteren landwirtschaftlichen Reststoffes (ungenutztes Potenzial: 8.472 Mio. t TS Getreidestroh pro Jahr²). Zudem entsteht ein transportwürdiger, fester, organischer Dünger, der die Verlagerung aus Regionen mit Nährstoffüberschuss in Regionen mit Nährstoffmangel ermöglicht.

¹ theoretisches Potenzial von Rind, Schwein und Huhn, technisches Potenzial: 96.481.446 t FM Flüssigmist und 27.156.688 t FM Festmist pro Jahr, [6]

² Ungenutztes technisches Potenzial an Getreidestroh, [6]

Das entwickelte Verfahren soll durch eine Anpassung der Prozessführung und die Reduzierung des Stickstoffgehalts im Gärrest die Erhöhung des Substratanteils stickstoffreicher landwirtschaftlicher Reststoffe bei der energetischen Nutzung in BGA ermöglichen und zudem die notwendige Ausbringfläche für resultierende Gärprodukte im Vergleich zu unbehandelten Wirtschaftsdüngern verringern. Damit werden zusätzliche Anreize zum Bau von Gülle-Kleinanlagen geschaffen (Gewinnung von Energie nach dem EEG, Einsparung von CO₂ Emissionen nach RED II (2017), Verringerung von Gülletransport). Die Förderung der Vergärung von Wirtschaftsdüngern bietet über die Vermeidung von Geruchs-, Treibhausgas- und Ammoniak-Emissionen bei der Lagerung und direkten Ausbringung sowie durch die Substitution von Anbaubiomasse erhebliche Vorteile gegenüber der direkten Gölledüngung und der Biogaserzeugung aus Anbaubiomasse [12]. Das hat positive Auswirkungen auf Klimaschutzaspekte:

- Wesentlicher Beitrag zur Senkung von Treibhausgasen in der Landwirtschaft (Vgl. auch RED II, EU-Richtlinie 2016/0382, deren Umsetzung in deutsches Recht in der 37. BImSchV erfolgt ist.)

Im bearbeiteten Projekt sollte das von den Projektpartnern – AEV Energy GmbH (AEV) und DBFZ – entwickelte Verfahren zur Monovergärung von Hühnertrockenkot (HTK) (AiF, FKZ: KF2028021SB4) weiterentwickelt, die Anwendung auf neue Substratkombinationen (Flüssigmist bzw. Festmist + Nawaro) erweitert sowie die Verfahrensstufen der Gärrest-Stroh-Perkolation und Stickstoffreduzierung ergänzt werden. Zur den neuen Komponenten (Perkolation, biologische Stickstoffreduzierung) war jeweils eine Verfahrensentwicklung notwendig. Dazu wurde an drei konkreten Fallbeispielen (Praxisbetriebe, BGA) und den dort anfallenden Substratpotenzialen das Verfahren im Labormaßstab getestet. Im Ergebnis erfolgte die Dimensionierung eines Anlagenkonzepts und die Betrachtung der Wirtschaftlichkeit für den jeweiligen Betrieb.

1.1.1 Verfahren zur Vergärung stickstoffreicher Substrate

Für die Vergärung stickstoffreicher Substrate wie Flüssig- und Festmist, bei der vor allem die Ammoniak-Hemmung eine prozessbiologische Herausforderung darstellt, sind Verfahren zur Entstickung und Rezirkulation des Gärrestes (Ammoniak-Entfernung mittels Ultrafiltration und Umkehrosmose bzw. Strippung (Rückert NatUrgas®; EU-Patent 1589095 und ANAStrip®-Verfahren [3]) sowie zur Covergärung mit stickstoffarmen Cosubstraten (FuE-Projekt EFFIGEST (FKZ: 03KB081C) vorhanden. Die (Magnesium-Ammonium-Phosphat-) MAP-Fällung ist ein weiteres Verfahren zur Ammoniak-Entfernung, das zur Fällung von Ammonium und Phosphaten aus Prozesswässern der Gärrestbehandlung eingesetzt wird [11]. Unter Zugabe von Magnesium-Verbindungen (beispielsweise Magnesiumchlorid oder Magnesiumoxid) und Anhebung des pH-Wertes auf pH 8,5 – pH 9 entsteht ein Fällungsprodukt, das als hochwertiger Dünger Verwendung finden kann. Allerdings liegen die Einsatzkosten für die benötigten Chemikalien über dem Verkaufswert des MAP [11]. Beide Verfahren, das MAP-Verfahren sowie das Austreiben von Ammoniak mittels Strippung, wurden innerhalb der Nachwuchsgruppe: Biogasgewinnung aus stickstoffreichen nachwachsenden Rohstoffen und landwirtschaftlichen Reststoffen - Entwicklung und Optimierung von verfahrenstechnischen und mikrobiologischen Lösungen zur Vermeidung von Ammoniak-Hemmungen (FNR, FKZ: 22026411) untersucht. Die Vorteile des geplanten Vorhabens gegenüber dem oben beschriebenen Lösungsansatz zur Stickstoffentfernung sind Reduzierung von Kosten und Chemikalieneinsatz.

Innerhalb eines EU-Förderprojektes (Horizon 2020 FKZ: 666427, Ductor® Technologie, [29]) kommt eine biologische Stickstofffreisetzung (Ammonifikation) in einer dem Biogasprozess vorgeschalteten Prozessstufe in Kombination mit Strippung mittels verschiedener Säuren (beispielsweise Schwefelsäure

oder Phosphorsäure) zum Einsatz. Das Verfahren ist technologisch sehr anspruchsvoll und erfordert analog dem ANAStrip®-Verfahren einen zusätzlichen Chemikalieneinsatz verbunden mit einem hohen Wärmebedarf. Die Anwendung des Ductor® Verfahrens an einer industriellen Biogasanlage ist bislang noch nicht umgesetzt. Es kann also festgestellt werden, dass derzeitige Verfahren nur mit hohem technischen und damit finanziellem Aufwand und/ oder einer Verdünnung des Einsatzsubstrates, mit der Folge großer Reaktorvolumina und erhöhten Gärrestmengen, realisiert werden.

Das im Rahmen eines Verbundprojektes von AEV und DBFZ konzipierte Verfahren zur HTK Vergärung, (AiF FKZ: KF2028021SB4, [34]), ermöglicht die Monovergärung von HTK bei Temperaturen, die am unteren Ende des mesophilen Bereichs liegen. Im Projekt wurde eine Modellrechnung zur Bewertung von Massenbilanzen und Stoffströmen entwickelt, um Aufwand (Frischwasser, Substrat) und energetischen Nutzen unter Berücksichtigung prozessbiologischer Grenzen (Ammoniumstickstoffgehalt von maximal 10 g L^{-1}) zu optimieren. Im hier abschließend dargestellten Vorhaben wurde diese Modellrechnung angewendet, um das Verfahren auf weitere Anwendungen (Nawaro + Festmist- oder Flüssigmist-Vergärung) zu erweitern und die Stickstoffreduzierung in den einzelnen Versuchsphasen optimal zu gestalten. Die Erweiterung des Substratspektrums erforderte zusätzliche Forschungstätigkeit bezüglich der Prozessparameter bei der Vergärung und der Anpassung der Fest-Flüssig-Trennung. Die biologische Stickstoffreduzierung wurde als Verfahrensschritt ergänzt. Die Vorteile gegenüber den oben beschriebenen Verfahren zur Stickstoffentfernung sind Reduzierung von Kosten und Chemikalieneinsatz.

Das Verbundvorhaben „Pferdemist - Weiterentwicklung von Technologien zur effizienten Nutzung von Pferdemist“ (Energetische Biomassenutzung, FKZ: 03KB064) war auf die speziellen Anforderungen von Pferdemist beschränkt. Der Fokus lag bei der mechanischen Aufbereitung von Pferdemist und die Stickstoffproblematik wurde nicht näher betrachtet.

1.1.2 Verfahren zur Gärrestbehandlung und biologischen Stickstoffreduzierung

In Regionen mit hoher Viehdichte besteht zunehmend ein Entsorgungsproblem der stickstoffreichen landwirtschaftlichen Reststoffe (Gülle) und deren Gärprodukte, die auf Grund des geringen Trockensubstanz-Gehalts nicht transportwürdig sind. Der im Vorhaben untersuchte Einsatz von Verfahren zur biologischen Stickstoffreduzierung bietet eine kostengünstigere Alternative zu den Varianten „Gületotalaufbereitung“ und Gülletransport. Ein Verfahren zur Behandlung unvergorener Schweinegülle beschreibt deren mechanisch-mikrobiologische Behandlung durch Fest-Flüssig-Trennung und Belebtschlammverfahren zur Gewinnung einer BSB₅ und Stickstoff abgereicherten Flüssigphase und vergärbarem Überschussschlamm [39]. In der Folge werden nicht nur die Möglichkeiten der Energiegewinnung außer Acht gelassen, sondern auch ein erhöhter Aufwand bei der Abwasserreinigung in Kauf genommen. Die Nutzung von separierter Rindergülle als alternatives Gärsubstrat wurde in einem Verbundvorhaben (FNR, FKZ: 22400512) untersucht. Da hierbei der Trockensubstanz-Gehalt von ursprünglich 5 – 9% nur auf 20 – 25% erhöht wird, erhöht sich die Transportwürdigkeit und damit die Wirtschaftlichkeit nur geringfügig. Im Gegensatz dazu ist im hier abschließend vorgestellten Projekt eine energetische Nutzung von Fest- und Flüssigmist erfolgt und die entstehenden Gärreste (nach Fest-Flüssig-Trennung) wurden mittels biologischer Stickstoffreduzierung behandelt, um so einerseits die Stickstofffracht in der Flüssigfraktion zu reduzieren und damit das Ausbringpotenzial zu vergrößern. Zum anderen entsteht mit der festen Fraktion ein transportwürdiger Dünger.

1 Kurzbericht

Zur biologischen Stickstoffreduzierung existieren Verfahren, die Anwendung in der Abwasserbehandlung finden: Nitrifikation/ Denitrifikation und Deammonifikation. Nitrifikation ist ein zweistufiger, oxidativer Vorgang und wird in Nitritation (Umwandlung von Ammonium zu Nitrit durch Ammonium oxidierende Bakterien) und Nitratation (Umwandlung von Nitrit zu Nitrat durch Nitrit oxidierende Bakterien) unterteilt [30]. Bei der anschließenden Denitrifikation wird Nitrat über Lachgas (N_2O) zu elementarem Stickstoff durch fakultativ anaerobe Bakterien (*Pseudomonas*) unter Anwesenheit einer organischen Kohlenstoffquelle reduziert [16]. Verschiedene Verfahren befassen sich mit der Reduzierung des Stickstoffgehalts von Abwässern, die im Vergleich zu Gärresten durch einen deutlich niedrigeren Gehalt an organischer Substanz gekennzeichnet sind [36], [24]. Eine Anwendung auf Gärreste ist weder vorgesehen noch ausführbar, insbesondere wegen der Unterschiede im Gehalt an organischer Trockensubstanz. Eine Anwendung auf Gülle oder gar einen Gärrest aus einer Biogasanlage ist nicht möglich. Das Patent EP 0 423 889 A1 beschreibt ein Verfahren zur Behandlung von Gülle, fermentierter Flüssiggülle und Abwasser durch Nitrifikation und Denitrifikation in einem UASB-Reaktor [20]. Zur Nitrifikation/ Denitrifikation gibt es Vorgaben aus der Abwassertechnik, die nicht zwangsläufig auf Gärrest zu beziehen sind [2]. Die Verwendung von Gärrest entspricht einer neuen Anwendung.

Für die Deammonifikation ist eine solche Richtlinie noch nicht vorhanden. Auch hier gibt es aber bereits Anwendungen für Abwasserbehandlungen im Industriemaßstab [41]. Weiterhin wurden Anwendungen für Deammonifikation im SBR-Verfahren (Sequencing-Batch-Reactor) für Abwasser beschrieben [22]. Deammonifikation ist ein zweistufiger Prozess, bei dem keine Zufuhr einer organischen Kohlenstoffquelle notwendig ist. In der ersten Stufe, der partiellen Nitritation, werden nur 50 % des vorhandenen Ammoniums durch Ammonium oxidierende Bakterien zu Nitrit umgesetzt (weniger Sauerstoff benötigt als bei Nitrifikation) [33]. Die Umsetzung von Nitrit zu Nitrat wird durch verschiedene Mechanismen unterbunden (niedrige Betriebstemperatur [13] oder unterbrochene Belüftungszyklen [19]). Die zweite Stufe ist die anaerobe Ammoniumoxidation (Anammox), bei der Nitrit und Ammonium unter anaeroben Bedingungen zu elementarem Stickstoff und Nitrat (10 – 12 %) umgesetzt werden [16]. Bislang sind nur fünf Gattungen von Anammox-Bakterien bekannt (*Brocadia*, *Kuenenia*, *Anammoxoglobus*, *Jettenia* und *Scalindua* [18]. Das Patent DE 10 2013 018 833 A1 beschreibt ein Verfahren zur Aufbereitung eines aus einem Biogasreaktor stammenden Reststoffes mittels Deammonifikation [8]. Der Erfinder, Reik Ellmann, war am vorgestellten Vorhaben beteiligt. Eine technische Umsetzung des Verfahrens durch die Ellmann EE Engineering GmbH (EE) ist bereits erfolgt, wobei einige Schwachstellen (vor allem die langen Anfahrzeiten > 1 Jahr) erkennbar wurden. Deammonifikation ist auf Grund der langen Anfahrzeiten des Prozesses nur schwer in der Praxis realisierbar. Ein Ziel dieses Vorhabens ist die Realisierung der Deammonifikation im Pilotmaßstab durch Optimierung von Betriebsbedingungen (Reduzierung der Anfahrzeiten). Die technische Umsetzung des Verfahrens zeigt, dass diese Methode erheblich preiswerter ist verglichen mit anderen Methoden zur Ammoniak-Entfernung, wie Strippung. Die Kosten für eine Strippung betragen $5,43^3 \text{ €/ m}^3$ [11]. Bei der Deammonifikation fallen hingegen nur $3,47 \text{ €/ m}^3 \text{ an}$.

Als optionale Komponente zur anaeroben Gärrestbehandlung wurde die Gärrest-Perkolation über Stroh im Rahmen des Verbundvorhabens untersucht. Perkulationsreaktoren (auch Boxen- oder Garagenfermenter bezeichnet) kommen derzeit hauptsächlich bei der Verwertung von biogenem Abfall zum Einsatz. Das Grundprinzip beruht auf der kreislaufgeführten Perkolat-Berieselung von in einem Behälter aufgeschichtetem Material ([15]; Projekt FermKomp, FKZ: 03KB100C). Die im beschriebenen Verfahren geplante Anwendung in Kombination mit der biologischen Stickstoffreduzierung ist neuartig.

³ Nettokosten inklusive Transport- und Ausbringungskosten, unter Berücksichtigung von Einnahmen durch Nährstoffentzüge

1 Kurzbericht

Die Verwendung der Flüssigphase aus der Gärrest-Separation als Perkolat ist ebenfalls eine neue Anwendung des Verfahrens und ermöglicht bei der Verwendung von Stroh als Strukturmaterial die zusätzliche energetische Nutzung eines weiteren landwirtschaftlichen Reststoffstroms. Eine Option zur Weiterbehandlung ist die Kompostierung des festen Restprodukts. Dabei wird eine zusätzliche Massereduktion erreicht.

1.2 Planung und Ablauf des Vorhabens

Zur Entwicklung von Konzepten zur biologischen Stickstoffreduzierung für bestehende BGA zur vermehrten Nutzung von Wirtschaftsdüngern für die landwirtschaftliche Biogaserzeugung sollten folgende Vorhabensziele erreicht werden:

- Ermittlung und Optimierung der Prozessparameter für Substratkombinationen aus drei Praxisbetrieben (BGA) unter Anwendung des Verfahrens (AiF, FKZ: KF2028021SB4) zur Monovergärung von HTK
- Optimierung der Fest-Flüssig-Trennung unter gegebenen Ausgangsbedingungen im Labormaßstab
- Integration einer Verfahrensstufe zur Gärrest-Stroh-Perkolation zur energetischen Nutzung der zugegebenen Strukturmaterialien wie Stroh und Grünschnitt
- Entwicklung eines Verfahrens zur biologischen Stickstoffreduzierung (20 – 80 %) angepasst an die Substratpotenziale der Praxisbetriebe (BGA) im Labormaßstab
- Anwendung der biologischen Stickstoffreduzierung im Pilotmaßstab
- Dimensionierung von Anlagenkonzepten (Empfehlungen für Stoffstrommanagement und Betriebsführung) für drei ausgewählte Praxisbetriebe (BGA)
- Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der angewandten Verfahren zur biologischen Stickstoffreduzierung
- Bewertung ökologischer und ökonomischer Aspekte des Gesamtverfahrens und Definition zusätzlicher Optimierungsschritte (z.B. Abwärmenutzung, Minimierung des Wasserverbrauchs)

Der Hauptanteil der Projektkoordination (AP 1) lag beim DBFZ. Zum Erreichen der oben genannten Ziele erfolgte die Ermittlung und Optimierung der Prozessparameter für Substratkombinationen aus drei Praxisbetrieben (DBFZ) und die Optimierung der Fest-Flüssig-Trennung (AEV) im Labormaßstab in AP 2. Die Integration einer Verfahrensstufe zur Gärrest-Stroh-Perkolation zur energetischen Nutzung der zugegebenen Strukturmaterialien wurde in AP 3 vorgenommen (DBFZ, AEV). In AP 4 erfolgte die Entwicklung eines Verfahrens zur biologischen Stickstoffreduzierung (20 – 80 %) angepasst an die Substratpotenziale der Praxisbetriebe im Labormaßstab (DBFZ, EE, AEV). Die Anwendung der biologischen Stickstoffreduzierung im Pilotmaßstab war Teil von AP 5 (DBFZ, EE, AEV). In AP 6 erfolgte die Dimensionierung von Anlagenkonzepten (Empfehlungen für Stoffstrommanagement und Betriebsführung) für die drei ausgewählten Praxisbetriebe (AEV, DBFZ, EE). Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der angewandten Verfahren zur biologischen Stickstoffreduzierung war Teil von AP 7 (EE, AEV) und die Bewertung ökologischer und ökonomischer Aspekte des Gesamtverfahrens und Definition zusätzlicher Optimierungsschritte erfolgte in AP 8 (AEV, EE). Eine Übersicht zu den Inhalten und Verknüpfungen der Arbeitspakete ist Abbildung 2 zu entnehmen.

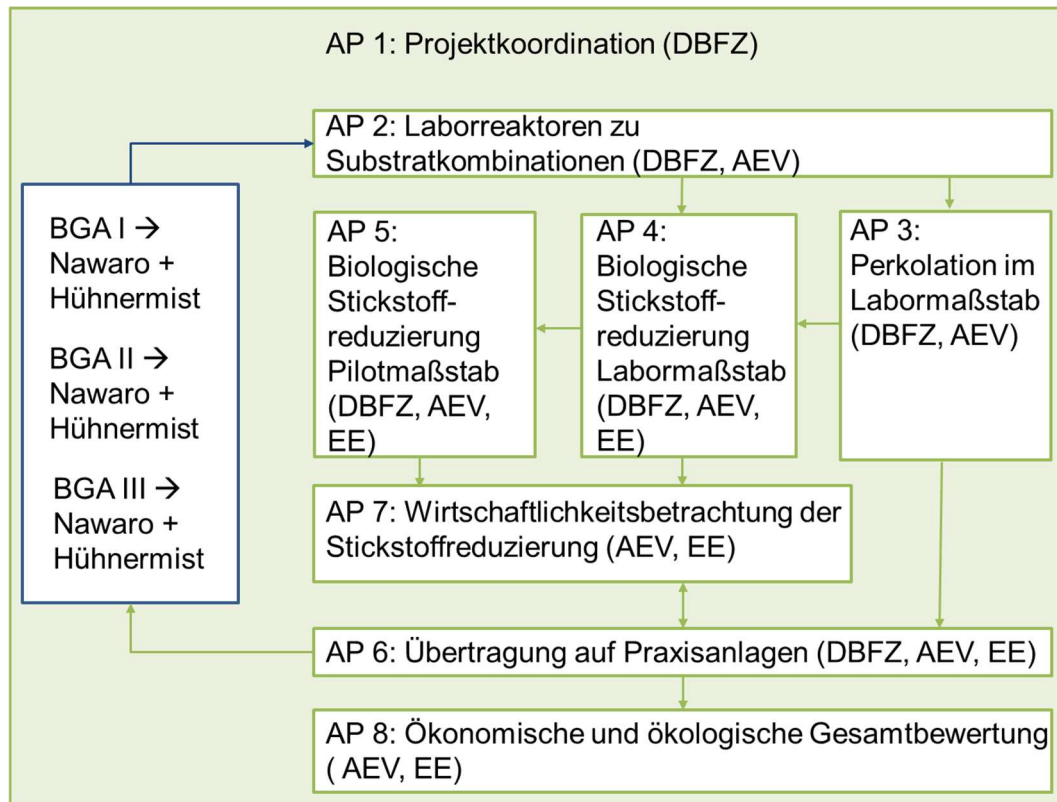


Abbildung 2: Strukturplan zum Verbundvorhaben Nred

Die Umsetzung der Versuche im Labor- und Pilotmaßstab (AP 2, 3, 4 und 5) erfolgte am DBFZ. Bei der Versuchsplanung (Vorgabe Prozessparameter) der Verfahrensschritte und Auswertung war zu großen Anteilen EE beteiligt, bedingt durch praktische Erfahrungen im Pilot- und technischen Maßstab der Deammonifikation. Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der biologischen Stickstoffreduzierung in AP 7 erfolgt von EE und AEV. Zur Umsetzung der Fest-Flüssig-Trennung unter besonderen Anforderungen (hoher Feinkornanteil) wirkte AEV auf Grund ihrer Erfahrungen auf diesem Gebiet im Labor- und Pilotmaßstab (AP 3, 4 und 5) mit. Dazu erfolgten Vorversuche innerhalb von AP 2. Die Ergebnisse wurden auch zur Konzepterstellung in AP 6 verwendet. Die Konzepterstellung erfolgte bezogen auf drei Praxisbetriebe (BGA), die Anlagendaten sowie Substrat für die Versuche im Labormaßstab zur Verfügung gestellt haben. Die Arbeiten zu AP 6 erfolgten auf Basis einer von AEV und DBFZ entwickelten Modellrechnung zur Bewertung von Massenbilanzen und Stoffströmen durch beide Projektpartner gemeinsam. Die Auswertung des gesamten Verfahrens mit dem Ziel der weiteren Optimierung unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten wurde von AEV und EE vorgenommen.

Zur Umsetzung und Bewertung der biologischen Stickstoffreduzierung erfolgte der Erfahrungsaustausch mit einem weiteren Experten auf diesem Gebiet, Prof. Dr. Reinhard Pätz (ehem. Hochschule Anhalt, Köthen). Der Austausch mit dem EVUPlan Projekt: „Aktuelle Entwicklung und Perspektiven der Biogasproduktion aus Bioabfall und Gülle“ (UBA, FKZ: 37EV 17 104 0) wurde umgesetzt. In diesem Projekt wurden neben einer Bestandsanalyse zu Gülle-Kleinanlagen insbesondere strukturelle und förderrechtliche Hemmnisse für den Einsatz von Gülle in Biogasanlagen untersucht. Demgegenüber betrachtete das beschriebene Vorhaben vordergründig die verfahrenstechnische Seite. Es erfolgte ein Austausch besonders bei der ökonomischen Gesamtbewertung des Verfahrens.

1.3 Resümee der wesentlichen Ergebnisse

Den folgenden Kapiteln ist eine tabellarische Übersicht zur Zielerreichung in den bearbeiteten Arbeitspaketen und Meilensteinen (1.3.1) sowie eine kurze Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse des Vorhabens (1.3.2) zu entnehmen.

1.3.1 Arbeitspakete und Meilensteine

Die Übersicht zur Zielerreichung der Arbeitspakete und Meilensteine ist Tabelle 1 und Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 1: Arbeitspakete im Verbundvorhaben Nred

Arbeitspakete (AP) (lt. Planung im Antrag)	Bearbeitungszeitraum (lt. Balkenplan im Antrag)	Zielerreichung
AP 1 Projektkoordination	11/2019 bis 10/2022	<ul style="list-style-type: none">- Kick-off Projekttreffen- Jährlich 3 Projekttreffen- Regelmäßige Telefonkonferenzen zur Versuchsplanung und Auswertung- Anlagenbesichtigung und Fachgespräche in Belgien- Abschlussprojekttreffen zur Vorbereitung des Endberichts- Teilnahme an Fachmessen (AEV) und Tagungen (DBFZ)
AP 2 Vergärung potenzieller Substratkombinationen im Labormaßstab	11/2019 bis 05/2021	<ul style="list-style-type: none">- Substrat- und Gärrestanalysen sind erfolgt.- Anlagendaten (3 BGA) wurden aufgenommen und verarbeitet.- Betrieb von drei Laborreaktoren von Juni 2020 bis Januar 2022.- Massenbilanzierung zur Auswertung der Laborreaktor- und Anlagendaten ist erfolgt.
AP 3 Gärrestperkolatation über Stroh im Labormaßstab	06/2020 bis 05/2021	<ul style="list-style-type: none">- Betrieb von zwei Laborreaktoren (Perkolatoren) von Juni 2021 bis April 2022.- Auswertung der Prozessparameter und der spezifischen Biogasbildung ist erfolgt.
AP 4 Biologische Stickstoffreduzierung im Labormaßstab	06/2020 bis 09/2021	<ul style="list-style-type: none">- Betrieb einer Laborkläranlage von November 2020 bis Januar 2022.- Betrieb eines Anammox-Reaktors von März 2021 bis Oktober 2022- Datenauswertung in Zusammenarbeit mit EE.

1 Kurzbericht

Arbeitspakete (AP) (lt. Planung im Antrag)	Bearbeitungszeitraum (lt. Balkenplan im Antrag)	Zielerreichung
AP 5 Biologische Stickstoffreduzierung im Pilotmaßstab	04/2021 bis 09/2022	<ul style="list-style-type: none"> - Betrieb einer mehrstufigen Pilotanlage analog zu einer der Praxisanlagen von Oktober 2022 bis Juli 2023. - Betrieb eines Anammox-Reaktors im Pilotmaßstab von November 2022 bis Juli 2023. - Bewertung von Gasertrag und Prozessstabilität der Biogasreaktoren. - Bewertung der Prozessparameter und der Stickstoffreduzierung bei der aeroben Behandlung. - Versuche zur Gärrest-Separation im Praxismaßstab (AEV)
AP 6 Massenbilanzierung des gesamten Verfahrens und Übertragungskonzept für Praxisanlagen	12/2021 bis 06/2022	<ul style="list-style-type: none"> - Massen- und Stickstoffbilanzen für Praxisanlagen und Laborreaktoren wurden erstellt. - Massen- und Stickstoffbilanzen für Nitrifikation/Denitrifikation und Anammox-Verfahren wurden erstellt. - Übertragungskonzept für die Praxisanlagen wurde formuliert und den Betreibern der Anlagen vorgestellt.
AP 7 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der Verfahren zur biologischen Stickstoffreduzierung	05/2022 bis 10/2022	<ul style="list-style-type: none"> - Die Wirtschaftlichkeit von Nitrifikation/Denitrifikation und Anammox-Verfahren wurde vergleichend betrachtet.
AP 8 Bewertung ökonomischer und ökologischer Aspekte für das gesamte Verfahren bezogen auf die Praxisanlagen	07/2022 bis 10/2022	<ul style="list-style-type: none"> - Eine ökonomische und ökologische Bewertung des gesamten Verfahrens erfolgte bezogen auf die Praxisanlagen.

Tabelle 2: Meilensteine im Verbundvorhaben Nred

Meilensteine (M) (lt. Planung im Antrag)	Fälligkeit (lt. Balkenplan im Antrag)	Zielerreichung
M 1.1 Kick-off Projekttreffen	11/2019	Ist erfolgt.
M 2.1 Ermittlung und Optimierung der Prozessparameter für 3 Substratkombinationen	02/2021	Ist erfolgt.
M 2.2 Optimierung der Fest-Flüssig-Trennung für 3 Substratkombinationen	05/2021	Ist erfolgt.
M 3.1 Verfahrensentwicklung und Optimierung der Gärrestperkolatation unter Verwendung von Stroh und anderen Strukturmaterialien	05/2021	Ist erfolgt.
M 4.1 Verfahrensangepassung und Optimierung der Prozessparameter für die Nitrifikation/ Denitrifikation	07/2021	Ist erfolgt.
M 4.2 Verfahrensangepassung und Optimierung der Prozessparameter für die Deammonifikation	09/2021	Ist erfolgt.

1 Kurzbericht

Meilensteine (M) (lt. Planung im Antrag)	Fälligkeit (lt. Balkenplan im Antrag)	Zielerreichung
M 5.1 Anwendung der biologischen Stickstoffreduzierung im Pilotmaßstab	09/2022	Ist erfolgt.
M 6.1 Konzepterstellung für Praxisanlagen	06/2022	Ist erfolgt.
M 7.1 Aussagen zur Wirtschaftlichkeit der Nitrifikation/ Denitrifikation	10/2022	Ist erfolgt.
M 7.2 Aussagen zur Wirtschaftlichkeit der Deammonifikation	10/2022	Ist erfolgt.
M 8.1 Energetische und ökonomische Bewertung des Gesamtverfahrens	10/2022	Ist erfolgt.
M 8.2 Definition zusätzlicher Optimierungsschritte (z.B. Abwärmenutzung, Minimierung des Wasserverbrauchs)	10/2022	Ist erfolgt.

1.3.2 Zusammenfassung

Der Betrieb der Laborbiogasanlagen, in Anlehnung an die drei Praxisanlagen, hat gezeigt, dass eine Erhöhung des HTK-Anteils bei gleichzeitiger Senkung der Zufuhr von Maissilage, ggf. unter Einsatz von Stickstoff-reduziertem Gärrestes möglich ist (2.1). Damit wurde ein wesentliches Projektziel erreicht. Die Laborversuche zur biologischen Stickstoffreduzierung der Gärreste haben ergeben, dass ein Ammoniumabbau über das Verfahren Nitrifikation/ Denitrifikation für Rezirkulat aus Biogasanlagen gut funktioniert (2.3.1). Der Ammoniumstickstoff-Gehalt wurde bis zu 99 %, der Gesamtstickstoff-Gehalt bis zu 50 % im Vergleich zum Ausgangssubstrat reduziert. Das Problem mangelnder Verfügbarkeit an leicht abbaubaren organischen Kohlenstoffverbindungen im Substrat konnte durch die Zugabe von Rohgülle als Kohlenstoffquelle kostengünstig gelöst werden. Mittels Anammox-Verfahren wurden bei der Behandlung von Gärresten im Labormaßstab nur 40 % Gesamtstickstoff reduziert (etwas weniger als bei Nitrifikation/ Denitrifikation) (2.3.2). Allerdings konnte bei der Nachrechnung einer Praxisanlage gezeigt werden, dass eine Reduzierung des Gesamtstickstoff von 40 % ausreicht, um den Ammoniumstickstoff-Gehalt im Gesamtprozess von 7,8 auf 5,3 g L⁻¹ zu reduzieren (2.5). Ein Nachteil des Anammox-Verfahrens ist die im Vergleich zu Nitrifikation/ Denitrifikation lange Anlaufzeit des Prozesses (sichtbarer Ammoniumstickstoff-Abbau erst nach 400 Versuchstagen). Vorteile des Anammox-Verfahrens liegen im geringeren Energiebedarf (weniger Sauerstoff notwendig, reduziert Belüftungsintensität) und der Einsparung einer zusätzlichen Kohlenstoff-Quelle.

Die Versuche im Pilotmaßstab haben gezeigt, dass bei den erreichten Ammoniumstickstoff-Konzentrationen (maximal 5,7 g L⁻¹) ein stabiler Biogasprozess möglich ist (2.4.1). Bei höheren Ammoniumstickstoff-Werten wäre eine aktive Stickstoff-Entfernung über die aerobe Behandlung (in diesem Fall Anammox) erforderlich. Dann könnte der stickstoffreiche Substratanteil weiter gesteigert werden, bei gleichzeitiger Reduzierung des Maissilage-Anteils. Im Zeitraum des Versuchs war es leider nicht möglich, einen stabilen Anammox-Prozess im Pilotmaßstab zu etablieren (2.4.2). Es ergab sich ein Ammoniumstickstoff-Abbau von maximal 14 % bezogen auf das Ausgangssubstrat. Folgende Optionen zur Optimierung/ Verkürzung der Anfahrtzeit wären in Anschlussversuchen zu erproben:

- Stabilere Mikrobiologie durch Granula-Bildung (Biomasserückhalt + bessere Bedingungen, Anammox-Bakterien innen → kaum Sauerstoff, Nitrifikanten außen → mehr Sauerstoff) [5], [26]

1 Kurzbericht

- Reduzierung des Ammoniumstickstoff-Gehalts im Substrat durch Wasserzugabe → langsamere Steigerung des Ammoniumstickstoffs ermöglicht Adaptation der Nitrifikanten [32]

Die Auswertung der im Labor- und Pilotmaßstab gewonnenen Daten sowie die Datenbasis der untersuchten Praxisanlagen wurde genutzt um Massenbilanzen zu erstellen (2.5). Mit Hilfe derer wurden Aussagen getroffen, wie sich eine beliebige Erhöhung des Anteils stickstoffreicher Substrate bei gleichzeitiger Verringerung des Anteils von Maisilage auf den Ammoniumstickstoff-Gehalt, den TS-Gehalt im Fermenter und die erzeugte Biogasmenge auswirkt. Zum anderen bildete die Massenbilanzierung die Grundlage für die Auslegung großtechnischer Anlagen und die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung. Für die anlagenspezifische Anpassung des Modellierungstools wurde für Ammoniumstickstoff eine Obergrenze von 5 bis 5,5 g L⁻¹ gesetzt, um mögliche Prozesshemmungen zu vermeiden. Anhand der Analysendaten der Gärreste aus den Praxisanlagen ergab sich für BGA I ein Spielraum von 1,6 g L⁻¹ potenzieller Erhöhung des Ammoniumstickstoff-Gehalts im Gärrest. Bei BGA II und III war der Wert zwischen 5 und 5,5 g L⁻¹ bereits gegeben und eine Reduzierung des Ammoniumstickstoff-Gehalts mittels aerober Behandlung zwingend erforderlich, um den stickstoffreichen Substratanteil weiter zu steigern. Wie stark die stickstoffreichen Substratanteile erhöht werden können, um diesen Wert zu erreichen, konnte mittels Massen- und Stickstoffbilanz nur theoretisch berechnet werden. Die Übertragungskonzepte zu den 3 Praxisanlagen sind Kapitel 2.5 zu entnehmen. Da bislang kein Massenbilanzierungstool für aerobe Verfahren zur Stickstoffentfernung vorhanden war, das mit dem Bilanzierungstool für Biogasanlagen kompatibel ist, wurde im Rahmen dieses Projektes ein entsprechendes Tool entwickelt. Dieses Bilanzierungstool erforderte zusätzliche Komponenten zur Bilanzierung von Nitrit- und Nitratstickstoff sowie des organisch gebundenen Stickstoffs (TKN), auch unter der Annahme, dass Nitrit- und Nitratstickstoff im anaeroben Milieu der BGA sofort wieder zu Ammoniumstickstoff reduziert werden.

Die Betrachtung der Wirtschaftlichkeit der untersuchten aeroben Verfahren zur Stickstoffreduzierung im Gärrest erfolgte auf Basis zum Modell der BGA III (Massenbilanz siehe 2.5.4), deren Substrat bereits in der Laborphase untersucht und auch in der Pilotanlage eingesetzt wurde. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden beide Varianten der Praxisanlage (Nitrifikation/ Denitrifikation und Anammox) auf der Grundlage dieser Massenbilanz ausgelegt, dimensioniert und kalkuliert. Die Investitionskosten für den Anammox Prozess liegen bei ca. 57% im Vergleich zu einer Anlage für die Nitrifikation/ Denitrifikation. Auf Grund der Einsparungen bei den Betriebskosten (weniger Energiebedarf bei Belüftung und Umwälzung), ergeben sich Behandlungskosten für Gärrest pro gereinigtem Kubikmeter für die Nitrifikation/ Denitrifikation von 26,46 €/m³ und für Anammox von 13,30 €/m³.

Für die Auswertung des gesamten Prozesses zur weiteren Optimierung unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten erfolgte eine Energie- und Stoffbilanzierung des Verfahrens anhand der Praxisbeispiele (2.5) und die Bewertung der CO₂-Einsparung und deren ökonomischen und ökologischen Auswirkungen bezüglich RED II (Erneuerbare-Energien-Richtlinie). Es wurden Einsparungspotentiale bezüglich verminderter/ vermiedener Transportkosten für den Transport von Gülle/ Gärrest aus den Überlastgebieten in die Betrachtung der Wirtschaftlichkeit einbezogen. Schließlich erfolgte die Prüfung möglicher Optimierung durch zusätzliche Schritte, um die ökologisch und ökonomisch bestmögliche Lösung zu finden. Die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses konnte anhand der Kosten für die Gärrestseparierung, die Entstickung sowie den gestiegenen Düngewert (Verkaufspreis) des Gärrestes beurteilt werden. Insgesamt belaufen sich die Prozesskosten für den HTK-Einsatz auf etwa 5,6 Cent/kWh. Dem gegenüber stehen die spezifischen Substratkosten von 8,5 Cent/kWh bei Einsatz von HTK und Maissilage. Der Prozess wird also wirtschaftlich sinnvoll, sobald die spezifischen Substratkosten unter

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

2,9 Cent/kWh betragen. Dies entspricht einem absoluten Preis von 6,8 €/t HTK ohne Transportkosten (bei einem TS-Gehalt von 26 %) bzw. 10 €/t (bei einem HTK mit 40 % TS-Gehalt). Die Preise für HTK sind lokal sehr unterschiedlich. Ein Preis von 6,8 €/t ist durchaus vorstellbar. Insofern kann die Wirtschaftlichkeit des Gesamtkonzeptes mit Einschränkungen positiv bewertet werden. Aus ökologischer Sicht ist besonders das Treibhausgas (THG)-Einsparpotential hervorzuheben. Die THG-Emissionen reduzieren sich um etwa 3.000 t/a auf den Anlagen III und II und um über 7.000 t/a auf Anlage 1 (diese hat eine erheblich höhere Leistung als die anderen beiden). Diese THG-Minderung ist eine direkte Folge des verminderten Einsatzes von Nawaro. Aus den gewonnenen Erkenntnissen wurde ein Gesamtkonzept für die Integration der Stickstoffaufbereitung in die Biogaserzeugung erstellt. Technologisch wird dabei nur noch den Ansatz der Nitrifikation/ Denitrifikation verfolgt, da die Ergebnisse aus AP 5 gezeigt haben, dass erreichbare Abbauraten für Stickstoff bei der Anammoxreaktion niedriger sind als bei Nitrifikation/ Denitrifikation (2.4.2). Zudem ist das Verfahren als sehr betriebssicher und stabil einzuschätzen. Das Anammox Verfahren zeichnet sich durch geringere Investitions- und Betriebskosten aus, als Nachteil muss aber die schwer zu etablierende Biologie und die im Vergleich zur Nitrifikation/ Denitrifikation geringere Abbauraten gelten.

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Dem folgenden Kapitel ist eine ausführliche Beschreibung der im Verbundvorhaben erzielten Ergebnisse in den einzelnen Arbeitspaketen zu entnehmen.

2.1 AP 2: Vergärung potenzieller Substratkombinationen im Labormaßstab

Orientierend an drei Praxisanlagen (BGA, Vergärung von Nawaro und Hühnertrockenkot (HTK) und/ oder Rindergülle/ Rindermist) erfolgten in AP 2 Versuche in Laborreaktoren zur Vergärung der dort verwendeten Substratkombinationen. Ziel war die Optimierung der Prozessparameter zur Erhöhung des Festmistanteils in Nawaro-Anlagen sowie die Ermittlung von Kenngrößen (Ammoniumstickstoff-Gehalt, TKN-Umsatz, CSB-Gehalt, TOC-Gehalt, BSB₅-Gehalt) als Grundlage zur Massenbilanzierung für das Stoffstrommanagement an Praxisanlagen und zur Dimensionierung der biologischen Stickstoffreduzierung. Zur Durchführung der Versuche wurden drei Laborreaktoren analog zu jeweils einer Praxisanlage betrieben. Die Fest-Flüssig-Trennung der Gärreste zur Vorbereitung der folgenden Verfahrensschritte wurde im Teilvorhaben des Projektpartners AEV mit den hier generierten Analysenergebnissen und Ausgangsmaterial (Gärrest) bearbeitet. Die Ergebnisse dazu werden in Kapitel 2.4.3 erläutert.

Die Auswahl geeigneter Praxisanlagen erfolgte durch AEV. Die ausgewählten Praxisanlagen verfügten über die Möglichkeit HTK und/oder Rindermist kostengünstig auch in größeren Mengen zu beziehen, was die Erhöhung der Einsatzkonzentration stark stickstoffhaltiger Substrate wirtschaftlich begünstigen würde. Die aufgenommenen Anlagendaten sind Tabelle 3 zu entnehmen.

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Tabelle 3: Übersicht der Anlagendaten der untersuchten Praxisanlagen (A, BGA I; B, BGA II; C, BGA III)

A BGA I					
Behälter	Behältergröße		Input	elektrische Leistung	
Fermenter	Durchmesser	28 m	Zuckerrübenmus	installiert	680 kW el
	Füllhöhe	7,5 m	Rindermist		
	Nettovolumen	4618 m ³	Maissilage		
			HTK		
			Schweinegülle		
Nachfermenter	Durchmesser	28 m	Gärrest Fermenter		
	Füllhöhe	7,5 m			
	Nettovolumen	4618 m ³			

B BGA II					
Behälter	Behältergröße		Input	elektrische Leistung	
großer Fermenter	Nettovolumen	4900 m ³	Maissilage	installiert	900 kW el
			HTK		
			Rezirkulat ¹		
kleiner Fermenter	Nettovolumen	1500 m ³	Rindergülle		
			HTK		
Nachfermenter II	Nettovolumen	3600 m ³	Gärrest Fermenter klein		
			Gärrest Fermenter groß		
Nachfermenter I	Nettovolumen	1000 m ³	Gärrest Nachfermenter II		

¹ Gärrest Nachfermenter II

C BGA III					
Behälter	Behältergröße		Input	elektrische Leistung	
Fermenter	Nettovolumen	600 m ³	Maissilage	570 kW el	
			Getreideschrot		
			Rindermist		
			HTK		
			Rezirkulat ¹		
Nachfermenter	Nettovolumen	2400 m ³	Gärrest Fermenter		
Gärrestlager I	Nettovolumen	3000 m ³	Gärrest Nachfermenter		
Gärrestlager II	Nettovolumen	5700 m ³	Gärrest Gärrestlager I		

¹ Gärrest Gärrestlager II, separiert

Eine Übersicht der Ergebnisse aus den Gärrest- und Substrat-Analysen der beprobten Praxisanlagen ist Tabelle 4 und Tabelle 5 zu entnehmen.

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Tabelle 4: Übersicht der Ergebnisse aus Gärrest- und Substrat-Analysen der Praxisanlagen (TS, Trockensubstanz; oTS, organische Trockensubstanz; FOS, flüchtige organische Säuren; FOS/TAC, Pufferkapazität; NH₄-N, Ammoniumstickstoff; TKN, Gesamtstickstoff)

BGA	Probe	pH	TS	oTS	FOS	FOS/TAC [gFOS gCaCO ₃ ⁻¹]	NH ₄ -N [g L ⁻¹]	NH ₄ -N [g kg FM ⁻¹]	NH ₄ -N [g kg TS ⁻¹]	TKN [g kg TS ⁻¹]
		[-]	[%]	[%TS]	[g L ⁻¹]					
I	Fermenter	8,0	12	78	4,1	0,2	3,9	3,4	27,7	68
	Nachfermenter	8,1	12	76	2,8	0,1	4,7	4,2	34,5	75
	Zuckerrübenmus	-	24	96	-	-	0,0	0,0	0,0	1
	Rindermist	-	24	87	-	-	0,3	0,2	0,8	13
	Maissilage	-	32	96	-	-	0,3	0,2	0,7	15
	Schweinegülle	-	2	55	1,0	0,2	1,7			
	HTK	-	58	87	-	-	2,9	1,1	1,9	50
II	großer Fermenter	8,2	10	72	2,8	0,2	4,8	4,3	44,1	94
	kleiner Fermenter	8,0	8	74	3,7	0,2	2,9	2,6	31,9	81
	Nachfermenter I	-	8	71	-	-	4,9	4,5	54,3	91
	Rindergülle	7,0	5	75	8,2	1,3	1,0	0,9	16,8	55
	Maissilage	-	37	96	-	-	0,3	0,2	0,6	14
	HTK	-	56	80	-	-	2,4	1,1	1,9	54
III	Fermenter	8,1	14	76	30,0	1,0	5,7	4,9	35,0	69
	Nachfermenter	8,6	14	73	6,9	0,3	5,6	4,8	34,7	73
	Gärrestlager	8,7	13	69	3,2	0,2	6,4	5,6	42,3	76
	Gärrest sep. flüssig	8,1	7	66	3,4	0,2	6,1	5,6	74,7	128
	Gärrest sep. fest	-	20	83	-	-	1,3	1,0	5,2	37
	Maissilage	-	34	95	-	-	0,2	0,2	0,4	13
	Getreideschrot	-	83	97	-	-	0,4	0,1	0,1	27
	Rindermist	-	21	78	-	-	0,3	0,2	1,1	31
	HTK	-	29	76	-	-	6,3	4,4	15,4	55

Die Bestimmung des Ammoniumstickstoff-Gehalts bei Feststoffen erfolgte im Eluat.

Die Herstellung der Eluate , die TS-, oTS-, NH₄-N-, FOS- und TKN-Bestimmung erfolgte nach [27].

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Tabelle 5: Ergebnisse der Futtermittelanalytik (FMA) nach Weender und van Soest der untersuchten Substrat-Proben (Angaben in g kg TS⁻¹)

							Van Soest					
		Weender					organische Trockensubstanz					
BGA	Probe	anorganische Trockensubstanz Rohasche	Trockensubstanz				NFC	Kohlenhydrate				
			organische Trockensubstanz					ADF	Hemicellulose			
			Rohprotein	Rohfett	Kohlenhydrate					Cellulose	Lignin	NDF
I	Zuckerrübenschnitzel	36	9	1	46	908	824	76	2	51	130	78
	Rindermist	132	78	10	333	447	88	501	13	179	693	514
	Maissilage	44	89	37	209	621	365	274	4	188	465	277
	HTK	126	304	49	154	367	131	244	7	139	390	251
II	Rindergülle	251	236	49	145	319	82	162	134	86	382	296
	Maissilage	42	87	25	222	624	301	280	47	218	545	327
	HTK	200	325	51	150	274	63	172	72	115	360	245
III	Maissilage	51	79	11	213	647	368	233	43	216	492	276
	Getreideschrot	28	168	24	40	739	442	47	24	266	337	71
	Rindermist	215	187	10	246	342	27	276	231	54	561	506
	HTK	239	247	46	160	308	121	162	84	102	347	246

Rohfaser enthält Lignin, Cellulose und teilweise Hemicellulose

NfE Stickstofffreie Extraktstoffe

enthält Zucker, Stärke, lösliche Reste

NFC Nichtfaser-Kohlenhydrat

enthält Zucker, Fructane, Stärke, Pektine, organische Reste

ADF Faserrückstand nach saurem Aufschluss

enthält Lignin, Cellulose

NDF Faserrückstand nach neutralem Aufschluss

enthält Strukturkohlenhydrate (ADF und Hemicellulose)

Die FMA nach Weender und van Soest erfolgte laut Beschreibung in der Messmethodensammlung Biogas [27].

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Zur Durchführung der Versuche wurden drei Laborreaktoren analog zu jeweils einer Praxisanlage mit den dort verwendeten Substraten betrieben. Als Inokulum kam Gärrest der jeweiligen Anlage zum Einsatz. Nach Einstellung stabiler Prozessbedingungen, die mindestens zwei Verweilzeiten gehalten wurden (Versuchsphase I, Nachbilden der aktuellen Prozessbedingungen der BGA), erfolgte die Erhöhung der stickstoffreichen Substratanteile (HTK, Schweinegülle) in der zweiten Versuchsphase und im Anschluss eine weitere Erhöhung des HTK-Anteils zur Steigerung der Raumbelastung bei Laborreaktor 1 und 2 in der dritten Versuchsphase (Übersicht der Substratzusammensetzung in den Versuchsphasen, Tabelle 6). Bei Laborreaktor 3 wurde in der dritten Versuchsphase das Rezirkulat teilweise durch Stickstoff-reduzierten Klarlauf der aeroben Behandlung im Labormaßstab (Nitrifikation/ Denitrifikation) ersetzt. Auch bei Laborreaktor 2 erfolgte in einer vierten Versuchsphase der teilweise Ersatz des Rezirkulates durch Klarlauf der aeroben Behandlung. Zur Prozessüberwachung erfolgte eine regelmäßige Analyse der Prozessparameter (pH-Wert, Ammoniumstickstoff-Gehalt, FOS (flüchtige organische Säuren)- und FOS/TAC-Gehalt (Pufferkapazität), Säurespektrum, Trockensubstanz (TS)-, organische Trockensubstanz (oTS)-Gehalt) wie in [27] beschrieben. Das Biogasvolumen wurde mittels Trommelgaszähler (Ritter TG 05, Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH & Co KG, Bochum) erfasst und die Biogas-Zusammensetzung mittels Gasanalyse-System (AwifLEX, AWITE Bioenergie GmbH, Langenbach). Die Analyse von Parametern aus der Abwassertechnik (CSB-Gehalt, chemischer Sauerstoffbedarf (LCK-Küvettest, Hach-Lange); TOC-Gehalt, gesamter organischer Kohlenstoff (nach DIN EN 1484 (3): 1997-08); BSB₅-Gehalt, biochemischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen (nach DIN EN ISO 5815-1 (H50) (2020-11)) diente der Vorbereitung für die biologische Stickstoffreduzierung im Labormaßstab (AP 4).

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Tabelle 6: Substratzusammensetzung in den Laborreaktoren in den Versuchsphasen

Substratmischung im Laborreaktor	Versuchsphase I	Versuchsphase II	Versuchsphase III	Versuchsphase IV
1 (BGA I)				
Zuckerrübenmus (g d ⁻¹)	64	64	64	
Rindermist (g d ⁻¹)	26	26	30	
Maissilage (g d ⁻¹)	105	90	90	
HTK (g d ⁻¹)	30	38	46	
Schweinegülle (g d ⁻¹)	54	60	60	
OLR (g oTS L ⁻¹ d ⁻¹)	6,1	6,3	6,5	
HRT (d)	36	36	36	
2 (BGA II)				
Maissilage (g d ⁻¹)	26	19	19	19
HTK (g d ⁻¹)	28	35	45	45
Rezirkulat ¹ (g d ⁻¹)	306	306	293	193
Klarlauf ² (g d ⁻¹)	-	-	-	100
OLR (g oTS L ⁻¹ d ⁻¹)	2,4	2,5	2,7	2,9
HRT (d)	28	28	28	28
3 (BGA III)				
Maissilage (g d ⁻¹)	40	32	32	
Getreideschrot (g d ⁻¹)	10	10	10	
Rindermist (g d ⁻¹)	25	25	25	
HTK (g d ⁻¹)	15	25	25	
Rezirkulat ¹ (g d ⁻¹)	83	71	35	
Wasser (g d ⁻¹)	10	23	-	
Klarlauf ² (g d ⁻¹)	-	-	59	
OLR (g oTS L ⁻¹ d ⁻¹)	3,1	3,2	3,2	
HRT (d)	55	55	55	

¹ Rezirkulat entspricht dem Gärrest aus dem Nachgärer der jeweiligen BGA

² Klarlauf aus der aeroben Behandlung mittels Nitrifikation/ Denitrifikation im Labormaßstab

OLR, organic loading rate (Raumbelastung)

HRT, hydraulic retention time (Verweilzeit)

Laborreaktor 1 wurde bei einer Raumbelastung von 6,3 g oTS L⁻¹ d⁻¹ und einer Verweilzeit von 36 d betrieben (Substratmischung siehe Tabelle 6). In Versuchsphase II erfolgte die Reduzierung der Menge an Maissilage um 14 % und die Erhöhung der Zugabe von HTK um 29 % und Schweinegülle um 4 % (bezogen auf die Frischmasse). Der Ammoniumstickstoff-Gehalt im Gärrest erhöhte sich nach der Umstellung von 2,8 ± 0,4 auf 4,5 ± 0,2 g L⁻¹, die spezifische Methanproduktion ist von 291 ± 8 auf 283 ± 8 mL g oTS⁻¹ leicht zurückgegangen (Abbildung 3). Die Gaszusammensetzung ist in Versuchsphase II relativ stabil bei einem Methan-Gehalt von 53 % (Abbildung 4). Ab Versuchstag 257 wurden allerdings auch Schwankungen im Methangehalt festgestellt. Der FOS-Gehalt schwankte relativ stark (von 5 bis 7 g L⁻¹), was die Anfälligkeit für Prozessstörungen zeigt (Abbildung 3). Im Säurespektrum wird die Prozessinstabilität auf Grund des im Verhältnis zur Essigsäure stark ansteigenden Propionsäure-Gehalts in beiden Versuchsphasen deutlich (Abbildung 5, Versuchstag 110 und 210). Im Zeitraum von Versuchstag 340 bis 360 stand kein Rübenmus zur Verfügung. Die Veränderung in der Substratzusammensetzung bewirkte einen deutlichen Rückgang der spezifischen Methanproduktion bis auf 225 mL g oTS⁻¹ (Abbildung 3). Der zeitgleiche Anstieg im FOS-Gehalt auf 7,9 g L⁻¹ und Anstieg im Propionsäure zu Essigsäure-Verhältnis waren Anzeichen für eine erneute Prozessstörung (Abbildung 5).

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Nach Stabilisierung der Parameter (Rückgang FOS-Gehalt und Anstieg der spezifischen Methanproduktion) wurde in einer abschließenden Versuchsphase die HTK-Menge erhöht, um die Raumbelastung auf $6,5 \text{ g oTS L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ zu steigern. Vermutlich war der Prozess, bedingt durch den relativ hohen Ammoniumstickstoff-Gehalt von 5 g L^{-1} und die Störung durch das Fehlen von Rübenmus in der Substratmischung, bereits instabil, so dass die Erhöhung der Raumbelastung eine weitere massive Prozessstörung bewirkte. Nach einer deutlichen Reduzierung der spezifischen Methanproduktion bis auf $215 \text{ mL g oTS}^{-1}$ und einer FOS-Akkumulation bis auf $12,8 \text{ g L}^{-1}$ wurde der Versuch abgebrochen.

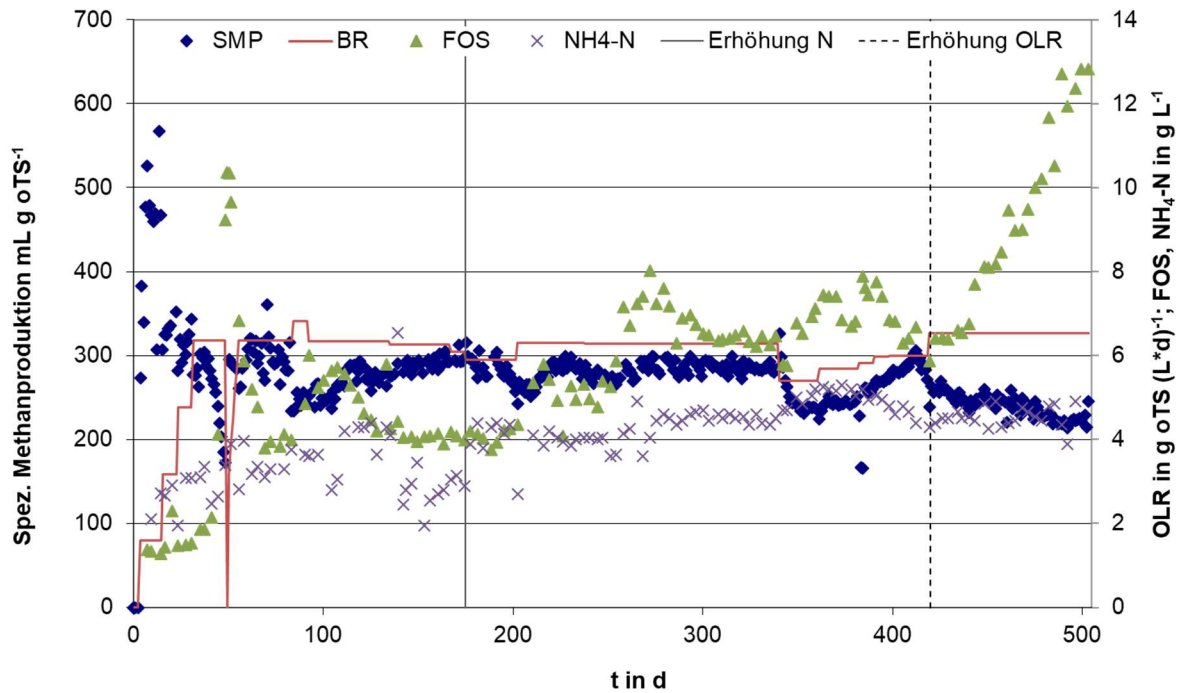


Abbildung 3: Spezifische Methanproduktion, FOS-Gehalt, Ammoniumstickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$)-Gehalt und Raumbelastung (OLR) in Laborreaktor 1

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

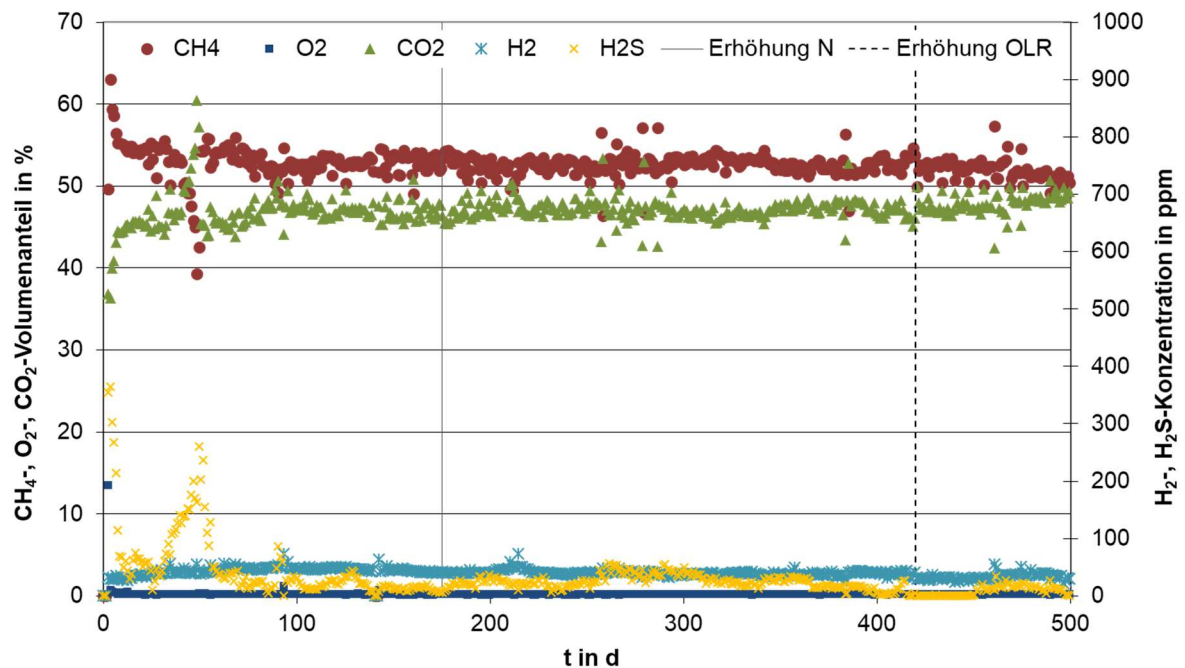


Abbildung 4: Gaszusammensetzung in Laborreaktor 1, Stickstoff (N); Raumbelastung (OLR)

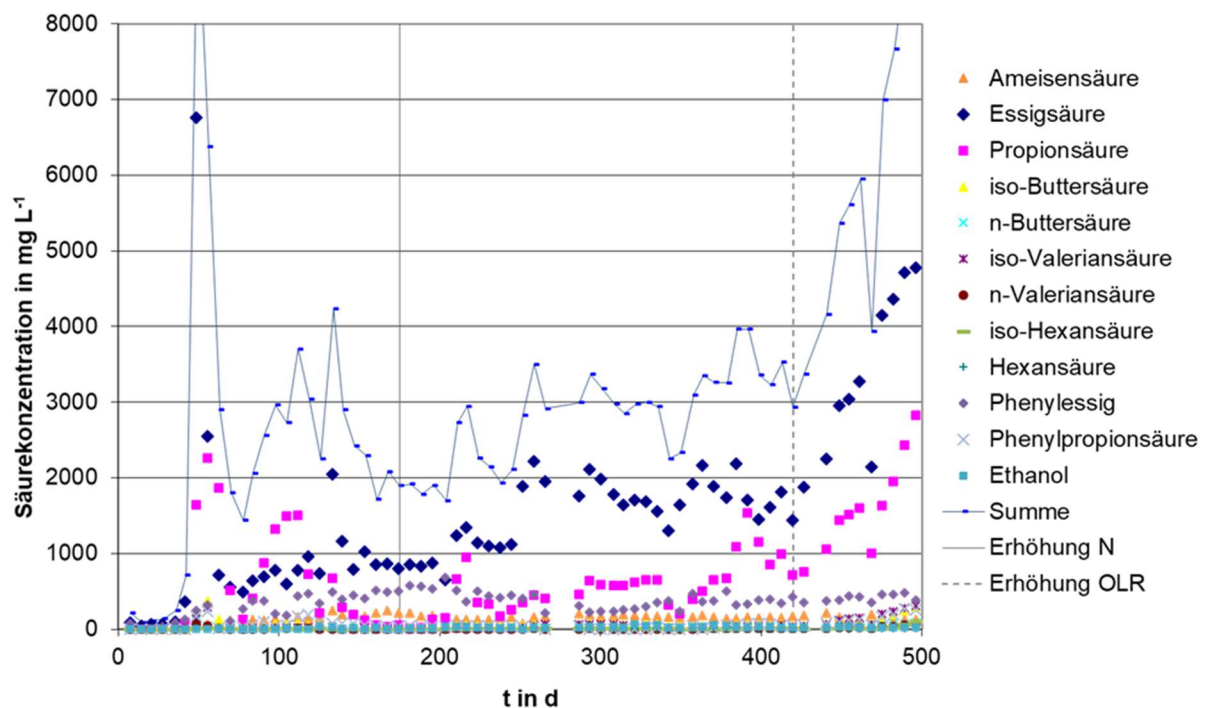


Abbildung 5: Säurespektrum in Laborreaktor 1, Stickstoff (N); Raumbelastung (OLR)

Der Betrieb von Laborreaktor 2 erfolgte bei einer Raumbelastung von $2,5 \text{ g oTS L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ und einer Verweilzeit von 28 d (Substratmischung siehe Tabelle 6). In Versuchsphase II wurde die Menge an Maissilage um 16 % reduziert und die Zugabe von HTK um 25 % erhöht (bezogen auf die Frischmasse).

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Der Ammoniumstickstoff-Gehalt im Gärrest erhöhte sich nach der Umstellung von $5,2 \pm 0,5$ auf $6,7 \pm 0,5 \text{ g L}^{-1}$, die spezifische Methanproduktion war von 308 ± 9 auf $253 \pm 7 \text{ mL g oTS}^{-1}$ zurückgegangen (Abbildung 6). Die Gaszusammensetzung war in Versuchsphase II relativ stabil bei einem Methan-Gehalt von 54 % (Abbildung 7). Die Erhöhung des HTK-Anteils und damit der proteinreichen Substratfraktion bewirkte eine Erhöhung der Schwefelwasserstoff-Konzentration bis auf 1.200 ppm. Durch Erhöhung der Spurenelement-Dosierung wurde die Schwefelwasserstoff-Konzentration auf 200 ppm reduziert (Bindung von Schwefel in Form von Sulfiden durch enthaltene Eisensalze). Der FOS-Gehalt stabilisierte sich in dieser Phase bei 5 g L^{-1} , was als Zeichen einer Prozessstabilisierung zu deuten war (Abbildung 6). Das Säurespektrum zeigte stabile Werte für Essigsäure sowie Propionsäure und unterstützte diese Feststellung (Abbildung 8). In Versuchsphase III wurde die Raumbelastung durch Erhöhung des HTK-Anteils zunächst auf 2,7 und nach 70 Tagen auf $2,9 \text{ g oTS L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ gesteigert. Nach der ersten Steigerung wurde eine leichte Verbesserung der spezifischen Methanproduktion auf bis zu $259 \text{ mL g oTS}^{-1}$ gemessen (Abbildung 6). Eine weitere Erhöhung der Raumbelastung bewirkte allerdings eine leichte Reduzierung in der spezifischen Methanproduktion verbunden mit einem steigenden FOS-Gehalt ($>7 \text{ g L}^{-1}$). Der Ammoniumstickstoff-Gehalt lag in dieser Versuchsphase bei $6,4 \pm 0,3 \text{ g L}^{-1}$. In Versuchsphase IV wurde durch teilweisen Ersatz des Rezykulates mit Klarlauf der aeroben Behandlung der Ammoniumstickstoff-Gehalt im Gärrest deutlich gesenkt ($5,2 \pm 0,5 \text{ g L}^{-1}$). Die spezifische Methanproduktion erhöhte sich auf $282 \pm 8 \text{ mL g oTS}^{-1}$. Der FOS-Gehalt sank auf 6 g L^{-1} , so dass von einer Prozessstabilisierung auszugehen war.

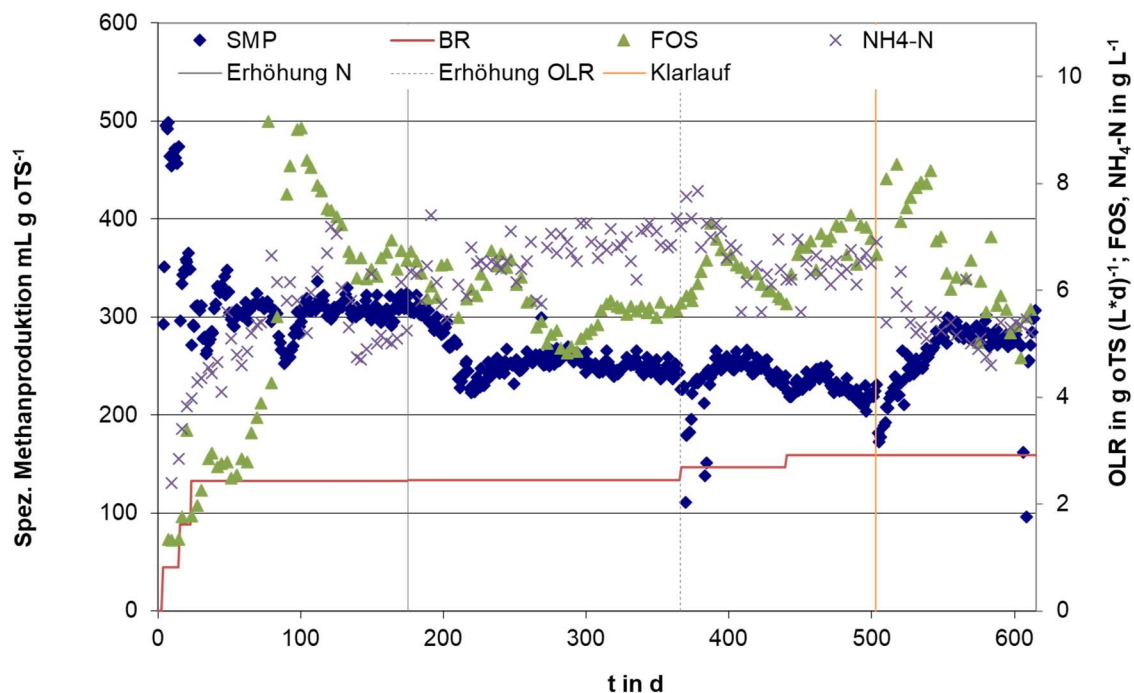


Abbildung 6: Spezifische Methanproduktion, FOS-Gehalt, Ammoniumstickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$)-Gehalt und Raumbelastung (OLR) in Laborreaktor 2

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

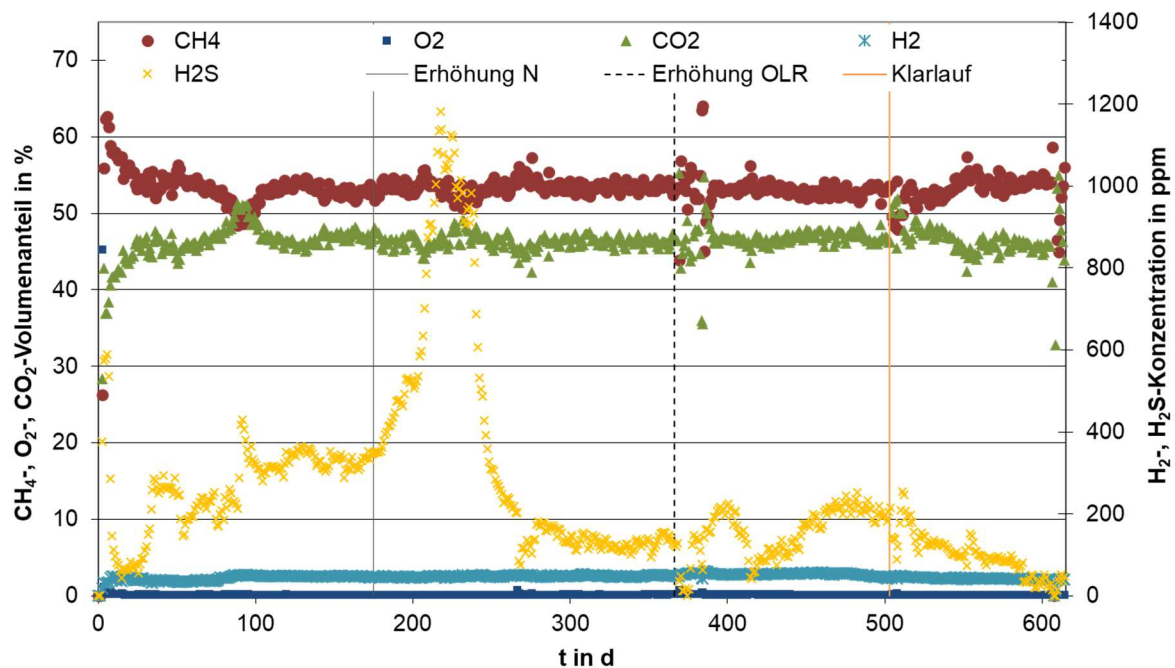


Abbildung 7: Gaszusammensetzung in Laborreaktor 2, Stickstoff (N); Raumbelastung (OLR)

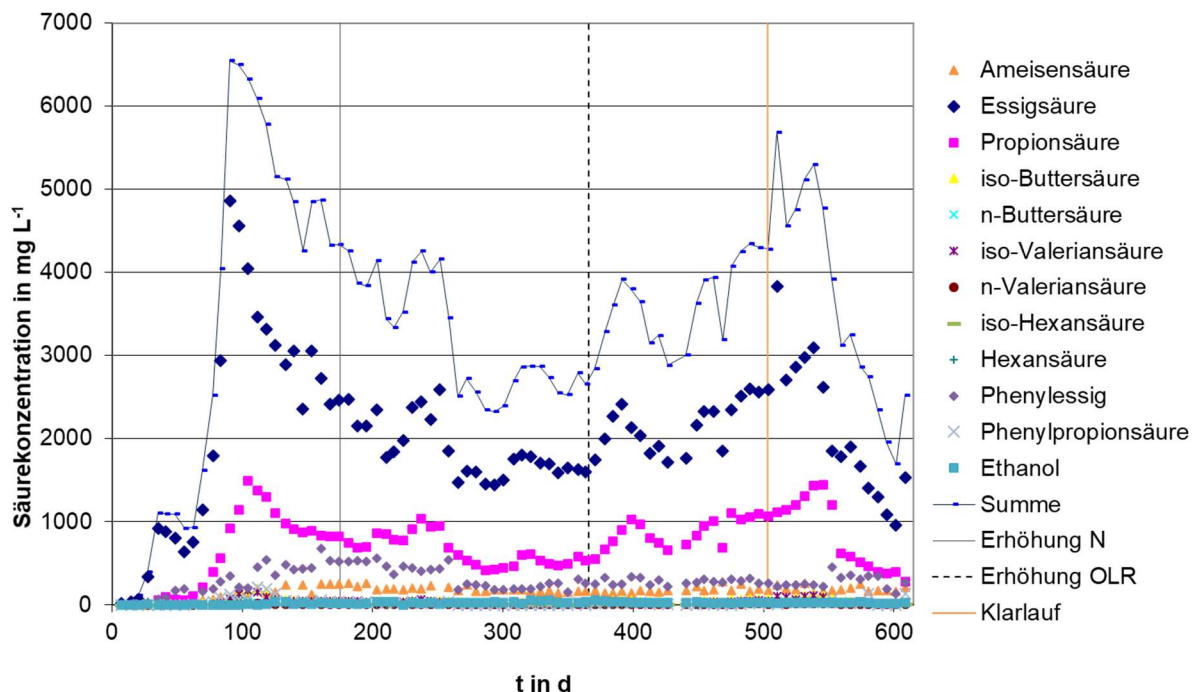


Abbildung 8: Säurespektrum in Laborreaktor 2, Stickstoff (N); Raumbelastung (OLR)

Der Betrieb von Laborreaktor 3 erfolgte bei einer Raumbelastung von $3,2 \text{ g oTS L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ und einer Verweilzeit von 55 d (Substratmischung siehe Tabelle 6). In Versuchsphase II wurde die Menge an Maissilage um 29 % reduziert und die Zugabe von HTK um 67 % erhöht (bezogen auf die Frischmasse).

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Der Ammoniumstickstoff-Gehalt im Gärrest erhöhte sich nach der Umstellung von $6,2 \pm 0,6$ auf $7,4 \pm 0,9 \text{ g L}^{-1}$, die spezifische Methanproduktion war von 259 ± 5 auf $230 \pm 6 \text{ mL g oTS}^{-1}$ leicht zurückgegangen (Abbildung 9). Die Gaszusammensetzung war in Versuchsphase II relativ stabil bei einem Methan-Gehalt von 53 % (Abbildung 10). Der FOS-Gehalt schwankte zwischen 9 und 10 g L^{-1} (Abbildung 9). Ein hoher FOS-Gehalt bei stabiler aber verminderter Biogasproduktion tritt häufig bei hohen Ammoniumstickstoff-Gehalten auf und deutet auf einen stabilen Prozess unter leicht gehemmten Bedingungen hin (festgestellt von Angelidaki & Ahring (1993) [1] und in eigenen Laborversuchen). Das Säurespektrum zeigte stabile, leicht erhöhte Werte für Essigsäure sowie Propionsäure und unterstützte diese Feststellung (Abbildung 11). Ursache für den leichten Rückgang der Biogasproduktion könnte auch die Verringerung der fermentierbaren oTS durch die Erhöhung des HTK-Anteils sein. In der dritten Versuchsphase wurde das Rezikulat teilweise durch Stickstoff-reduzierten Klarlauf der aeroben Behandlung im Labormaßstab ersetzt. Dadurch konnte der Ammoniumstickstoff-Gehalt auf $5,8 \pm 0,4 \text{ g L}^{-1}$ reduziert werden (Abbildung 9). Die spezifische Methanproduktion stieg auf $279 \pm 8 \text{ mL g oTS}^{-1}$ bei sinkendem FOS-Gehalt (5 g L^{-1}).

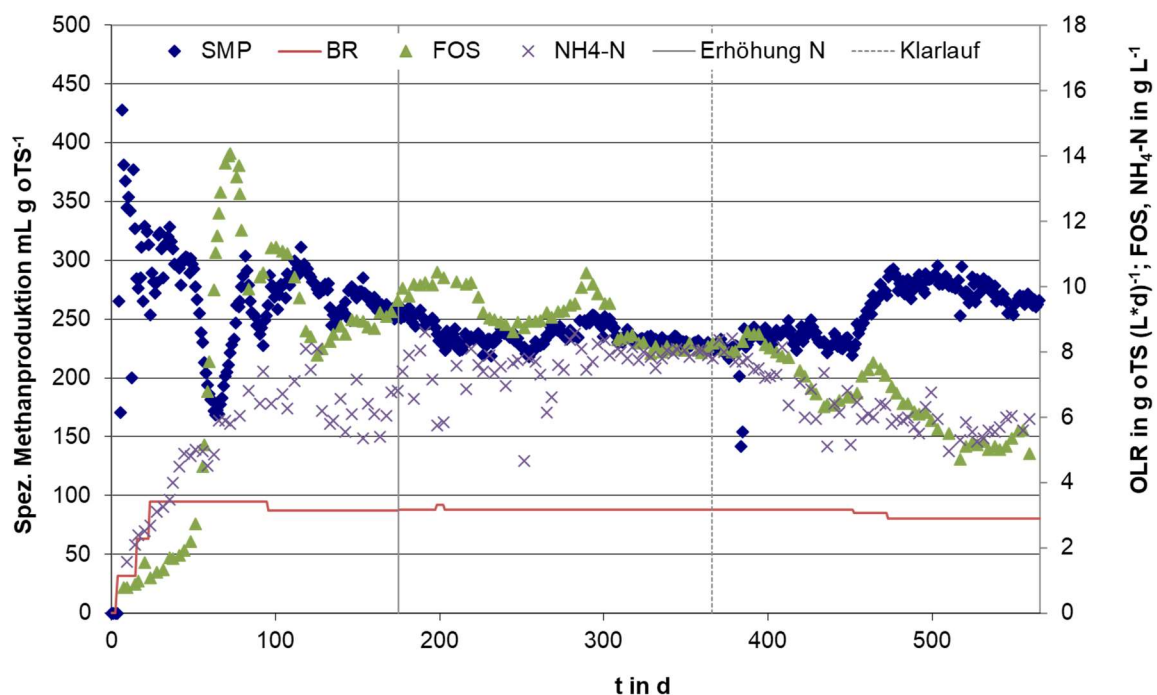


Abbildung 9: Spezifische Methanproduktion, FOS-Gehalt, Ammoniumstickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$)-Gehalt und Raumbelastung (OLR) in Laborreaktor 3

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

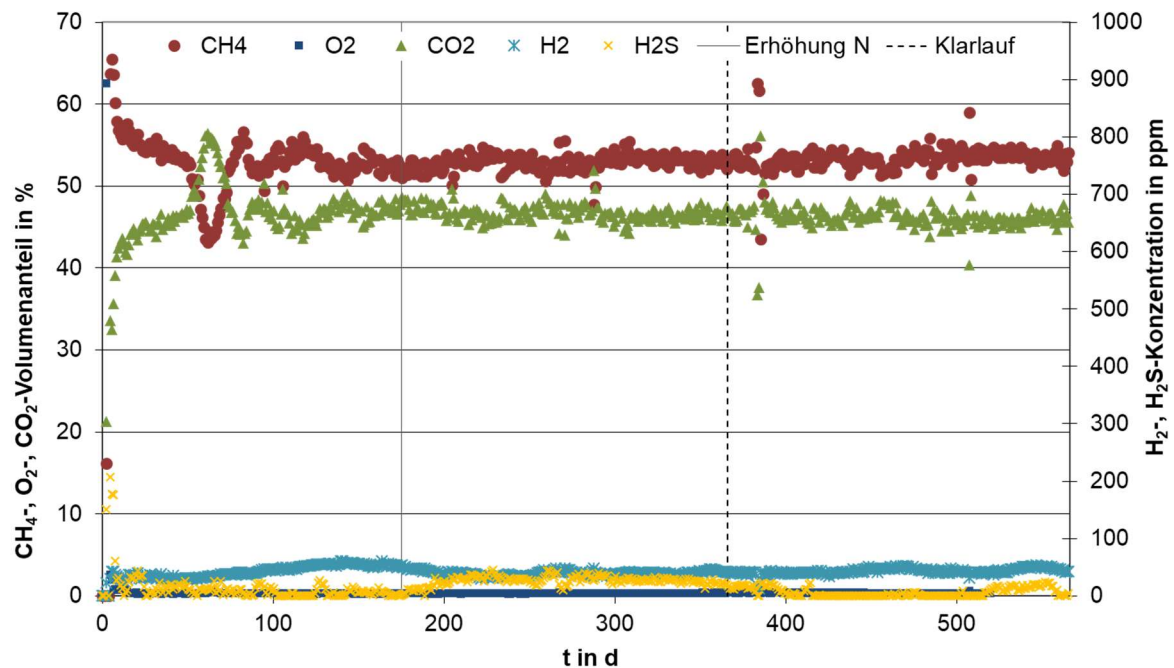


Abbildung 10: Gaszusammensetzung in Laborreaktor 3, Stickstoff (N)

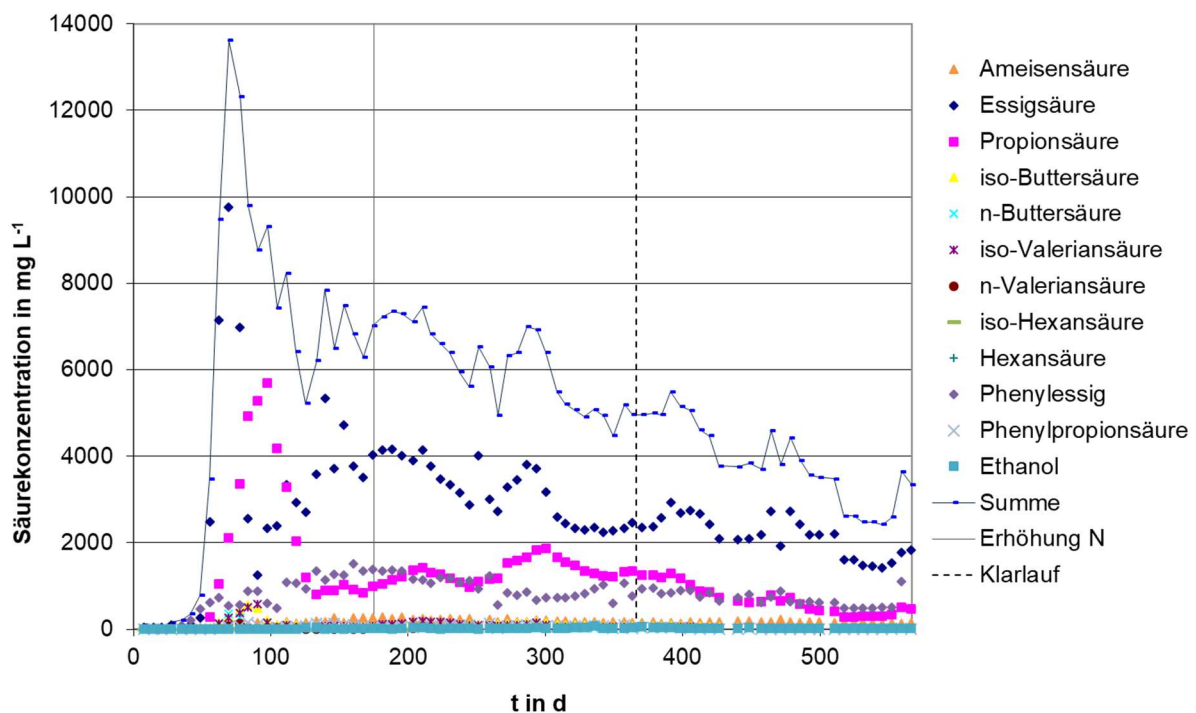


Abbildung 11: Säurespektrum in Laborreaktor 3, Stickstoff (N)

Die Erhöhung der stickstoffreichen Substratanteile bei gleichzeitiger Reduzierung des Maissilage-Anteils in der Substratmischung der Laborreaktoren bewirkte, wie erwartet, einen Anstieg des Ammoniumstickstoff-Gehalts in den Gärresten (um 1 – 2 g L⁻¹) verbunden mit einem leichten Rückgang

der spezifischen Methanproduktion bei allen drei Laborreaktoren (bzw. Substratmischungen der drei Biogasanlagen). Bereits bei einem Ammoniumstickstoff-Gehalt von 5 g L^{-1} im Laborreaktor 1 wurde deutlich, dass der Prozess wesentlich anfälliger auf Störungen/ Veränderungen in der Betriebsführung (in diesem Fall das Fehlen des Rübenmus-Anteils) reagiert. In Absprache mit den Projektpartnern wurde für das entwickelte Verfahren eine Obergrenze für Ammoniumstickstoff von $5,5 \text{ g L}^{-1}$ festgelegt. Bei Laborreaktor 2 und 3, die bereits einen sehr hohen Ammoniumstickstoff-Gehalt aufwiesen, konnte dieser durch Zugabe von Stickstoff-reduziertem Klarlauf der aeroben Behandlung deutlich (um $1 - 2 \text{ g L}^{-1}$) reduziert werden. Als Folge dessen verbesserte sich die spezifische Methanproduktion. Vermutlich ist dies auch auf einen positiven Effekt bedingt durch eine weitere Komponente im Klarlauf zurückzuführen. Dieser Effekt kann aus patentrechtlichen Gründen nicht detaillierter dargestellt werden.

Der Betrieb der Laborbiogasanlagen, in Anlehnung an die drei Praxisanlagen, hat gezeigt, dass eine Erhöhung des HTK-Anteils bei gleichzeitiger Senkung der Zufuhr von Maissilage, ggf. unter Einsatz von Stickstoff-reduziertem Gärrest möglich ist. Damit wurde ein wesentliches Projektziel erreicht.

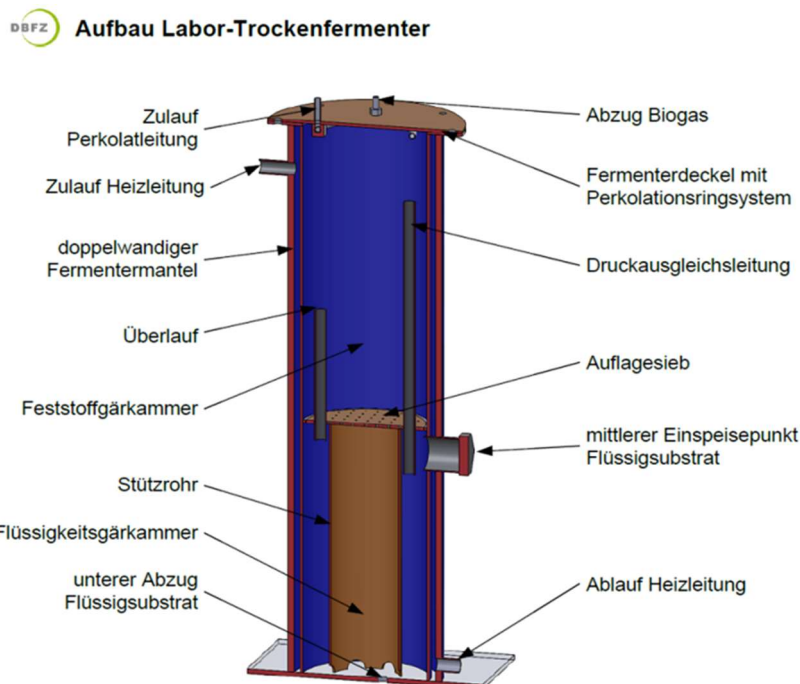
2.2 AP 3: Gärrestperkolat über Stroh

Ziel dieses Arbeitspaketes war die Optimierung der Perkolat von Gärresten aus einer der in AP 2 betrachteten BGA unter Verwendung von Stroh oder anderen Strukturmaterialien. Das Perkolat wurde im Hinblick auf die im Verfahren geplante Weiterverwendung zur biologischen Stickstoffreduzierung (Grundlage für Massenbilanzierung/ Stoffstrommanagement, AP 7) charakterisiert. Die Gärrest-Stroh-Perkolat wurde als zusätzliche Verfahrenskomponente geprüft, zur energetischen Nutzung der zugegebenen Strukturmaterialien wie Stroh oder Grünschnitt (Beitrag zur Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens) und als Senke für flüssigen Gärrest (Erzeugung eines transportwürdigen, festen Düngers). Eine weitere wichtige Funktion der zusätzlichen Verfahrensstufe wäre die Anreicherung organischer Säuren, die als leicht verfügbare Kohlenstoffquelle für die Denitrifikationsstufe bei anschließender aerober Behandlung genutzt werden könnten.

Für die Durchführung der Perkolations-Versuche wurden 6 Batch-Ansätze mit einer Mindestdauer von jeweils 45 Tagen durchgeführt. Dabei wurde die Verweilzeit von Feststoff (Stroh) bzw. Perkolat (Flüssigphase Gärrest, aus dem Nachgärer der BGA) variiert, um optimale Bedingungen (möglichst hohe Biogasproduktion bzw. Anreicherung organischer Säuren) zu ermitteln. Dazu erfolgte die regelmäßige Analyse von Gasbildung (Trommelgaszähler, Ritter TG 05, Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH & Co KG, Bochum), Gaszusammensetzung (Gasanalyse-System, AwiFLEX, AWITE Bioenergie GmbH, Langenbach) und Prozessparametern (pH-Wert, FOS-Gehalt wie in [27] beschrieben). Der als Perkolat verwendete Gärrest wurde vor Versuchsbeginn gesiebt (Maschenweite 1 mm), um grobe Feststoffe abzutrennen. Die Strohproben wurden in Gazebeuteln eingewogen und mit Gärrest getränkt. Anschließend erfolgte der Einbau der Beutel in die Perkolationsfermenter über dem Auflagesieb (siehe Abbildung 12).

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

A)



B)



Abbildung 12: A) Schematischer Aufbau eines Trockenfermenters (Stur, DBFZ); B) Versuchsstand mit zwei baugleichen Trockenfermentern

Während der Versuche hat sich gezeigt, dass 1 kg Stroh etwa 8 - 10 L Gärrest aufnehmen kann. Aufgrund der großen Oberfläche und des Porenvolumens von Stroh werden Flüssigkeiten wie von einem Schwamm aufgenommen. Um eine funktionierende Gärrestperkolatation zu gewährleisten, wurden jeweils ca. 12 L Gärrest und 0,5 kg Stroh eingesetzt. Eine Übersicht der Versuchsserien ist Tabelle 7 zu entnehmen. Der Gärrest für die Versuchsserie B1a und B1b stammte aus BGA III (2.1). Für die Versuchsserien B2 bis 4 wurde Gärrest der BGA II (2.1) verwendet. In den ersten drei Versuchsserien ist eine einheitliche Perkolationsrate von $0,66 \text{ L h}^{-1}$ bzw. $36 \text{ L kg TS}^{-1} \text{ d}^{-1}$ eingestellt worden, in Versuchsserie B4 wurde diese auf $1,32 \text{ L h}^{-1}$ bzw. $72 \text{ L kg TS}^{-1} \text{ d}^{-1}$ verdoppelt.

Tabelle 7: : Beschreibung der Strohperkolationsversuche

Versuchs- serie	Gärrest	Perkolations- rate (L h^{-1})	Versuchs- dauer	Spezifischer Biogasertrag		Spezifischer Methanertrag	
				(mL g oTS^{-1})	(mL g FM^{-1})	(mL g oTS^{-1})	(mL g FM^{-1})
B1a	BGA III	0,66	40	297	257	129	112
B1b				287	248	118	102
B2a	BGA II	0,66	57	479	414	242	209
B2b				492	426	253	219
B3a	BGA II	0,66	96	564	488	313	271
B3b				527	456	276	238
B4a	BGA II	1,32	55	459	397	229	198
B4b				456	394	232	201

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass eine Biogasproduktion aus Stroh mittels Gärrestperkolations stabil möglich war und bei geeigneter Gärrestqualität Methanbildungspotenziale im Bereich von ca. 229 und 313 mL g oTS⁻¹ erzielt werden konnten (Tabelle 7). Die Gasbildung war in den Versuchen auch nach 96 Tagen nicht abgeschlossen. Eine mögliche Ursache hierfür ist der schwerabbaubare Faseranteil des Weizenstrohs. Die Ergebnisse der Versuchsserie B1 haben verdeutlicht, dass das eingesetzte Gärrestmaterial einen wesentlichen Einfluss auf den Gärverlauf hat. Im Gegensatz zu den Versuchsserien B2 bis 4, die mit einem anderen Gärrestmaterial durchgeführt wurden, stiegen die FOS Gehalte der beiden Fermenter der Serie B1 in den ersten 14 Tagen bis auf ca. 10 g L⁻¹ und sanken erst langsam danach ab (Abbildung 13). Der verzögerte Säureabbau zeigte allerdings keinen Einfluss auf den pH-Wert, weshalb nicht von einer Säureinhibierung auszugehen ist (Abbildung 14). Die Gasbildung der Versuchsserie B1 setzte verzögert ein und nahm erst nach 14 Tagen zu (Abbildung 15). In den Serien B2 bis 4 zeigte sich ein für Batchgärversuche typischer Gasbildungsverlauf mit einer geringen spezifischen Methanproduktion in den ersten Versuchstagen, gefolgt von einer stärkeren Methanproduktion in den ersten drei Wochen. In den verbleibenden Tagen bis zum Versuchsende war eine geringe Methanproduktion zu verzeichnen, was auf eine langsame Umsetzung schwer abbaubarer Substratbestandteile hindeutet.

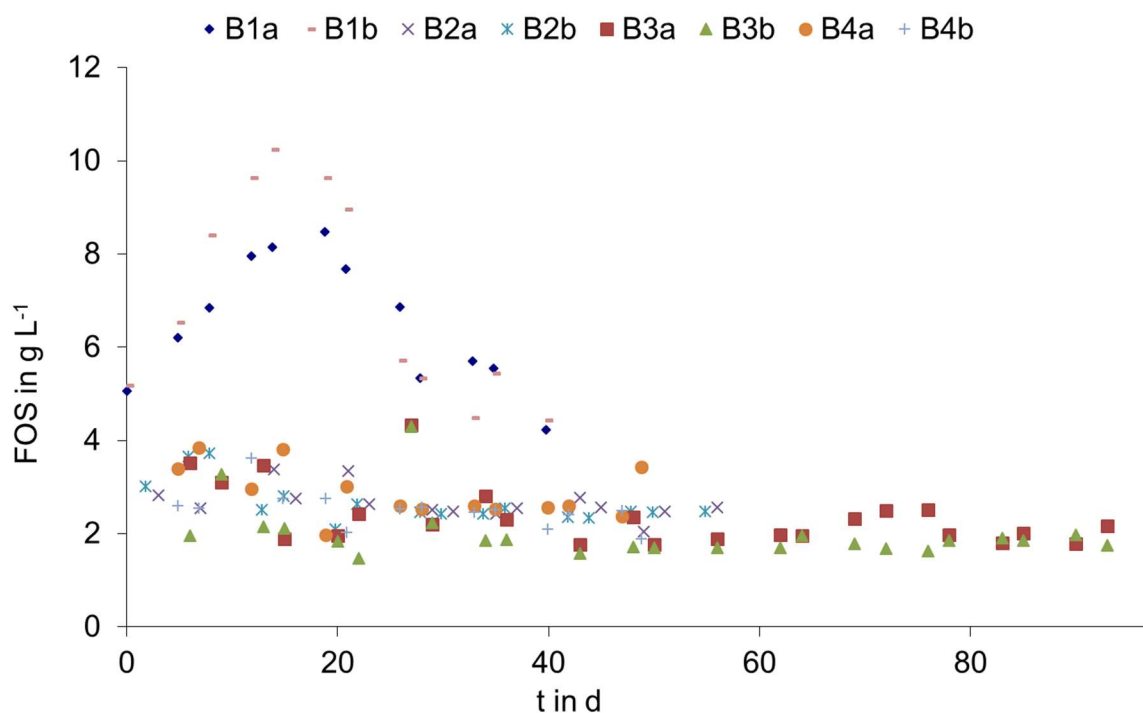


Abbildung 13: FOS Gehalte der einzelnen Versuchsserien

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

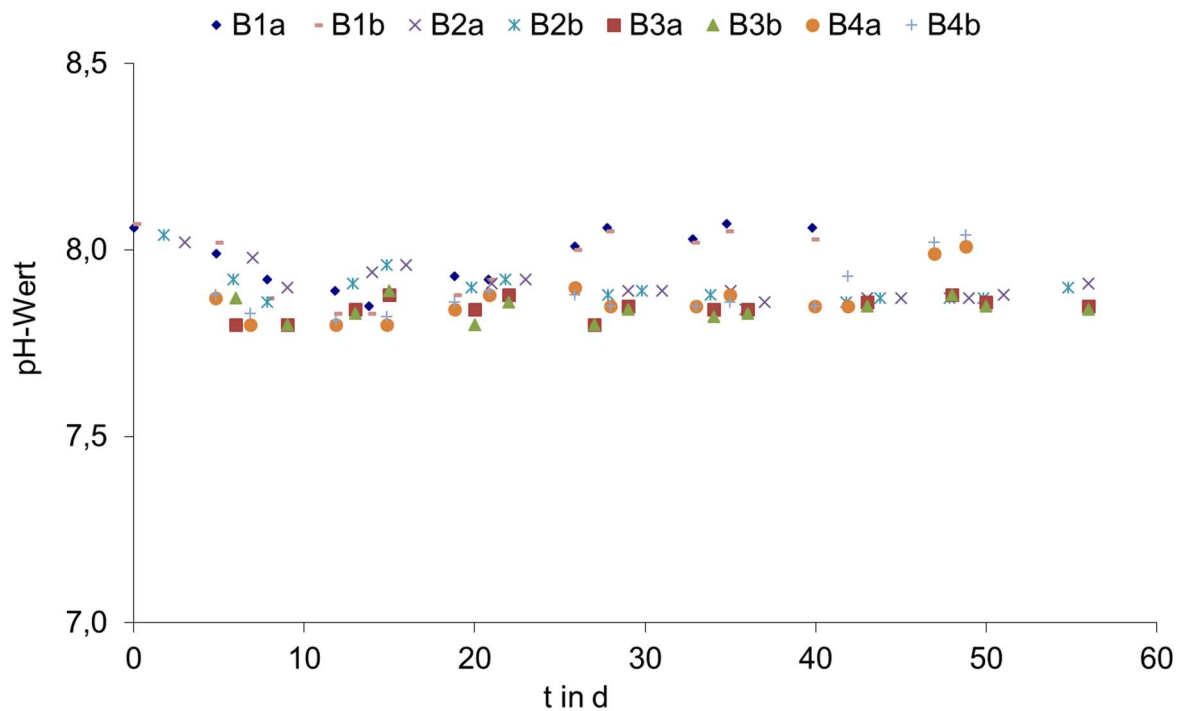


Abbildung 14: pH-Werte der einzelnen Versuchsserien

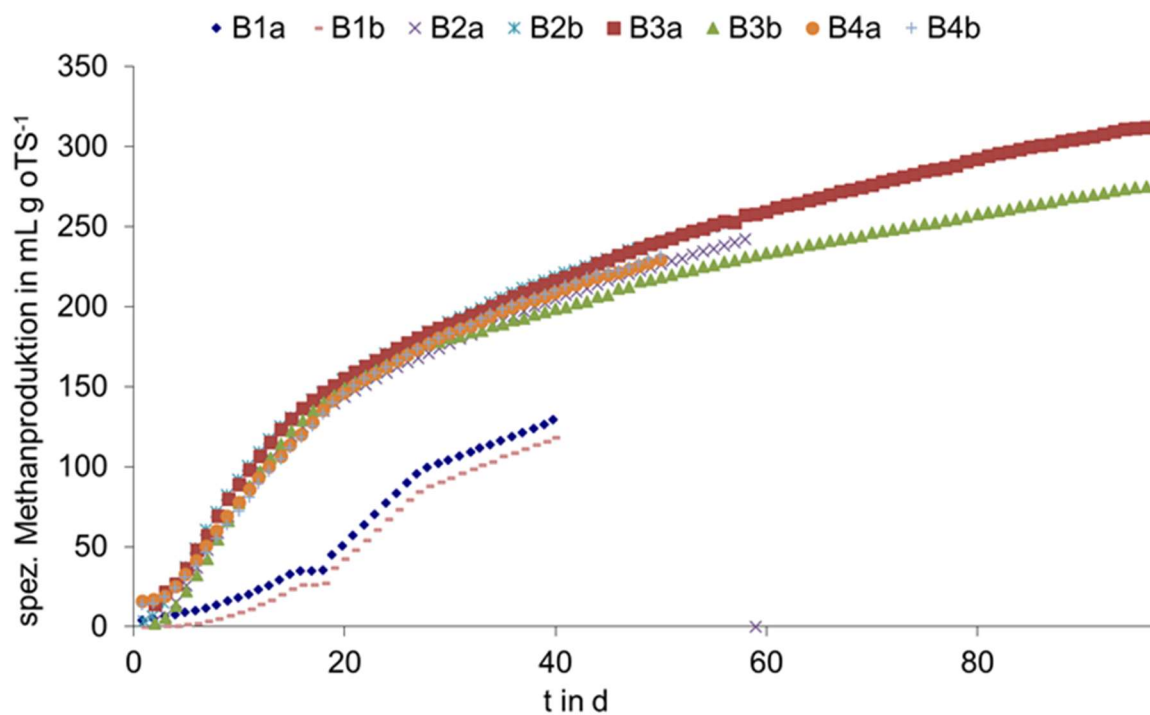


Abbildung 15: Spezifische Methanproduktion (kumuliert) der einzelnen Versuchsserien

Die Auswertung der Säurekonzentrationen der einzelnen Versuchsserien, die mit Gärrest der BGA III betrieben wurden, hat zu keinem Zeitpunkt deutliche Konzentrationszunahmen der organischen Säuren gezeigt. Demnach wurden diese umgehend in der acetogenen und methanogenen Stufe des

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Biogasbildungsprozesses umgesetzt. Eine Anreicherung organischer Säuren, als leicht verfügbare Kohlenstoffquelle für die Denitrifikationsstufe für eine anschließende aerobe Behandlung scheint im Fall der langsam abbaubaren Substratquelle Stroh bei Verwendung der Gärrestquelle BGA III nur schwer möglich. In der ersten Versuchsserie konnte bei Verwendung des Gärrestmaterials der BGAll in den ersten zwei Wochen des Versuchs eine deutliche Konzentrationszunahme der organischen Säuren beobachtet werden. In diesem Fall ist die Anreicherung organischer Säuren gelungen. Der Feststoffgärrest könnte einen Wirtschaftsdünger mit Humusreproduktionsleistung darstellen.

2.3 AP 4: Biologische Stickstoffreduzierung im Labormaßstab

Ziel des Arbeitspaketes 4 war die Realisierung der biologischen Stickstoffreduzierung von Gärrest der betrachteten Biogasanlagen im Labormaßstab. Dazu wurden zwei Verfahren, Nitrifikation/ Denitrifikation und das Anammox-Verfahren, gegenübergestellt.

2.3.1 Gärrest-Behandlung mittels Nitrifikation/ Denitrifikation

Die Versuche zur Nitrifikation/ Denitrifikation wurden in einer Laborkläranlage durchgeführt (Abbildung 16). Versuchsplanung und Auswertung der Versuche erfolgte in enger Zusammenarbeit mit dem Projektpartner EE.

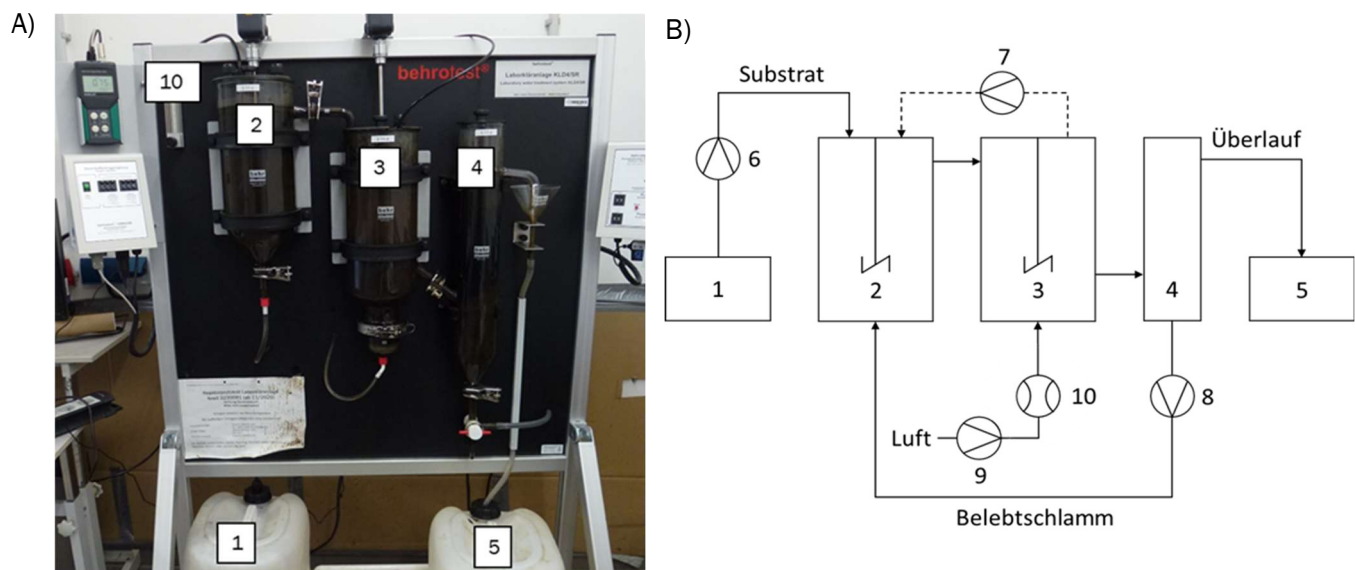


Abbildung 16: A) Laborkläranlage; B) Schematischer Aufbau (Schurzmann, DBFZ); (1) Vorratsbehälter, (2) Denitrifikation, (3) Nitrifikation, (4) Nachklärung, (5) Sammelbehälter, (6 bis 8) Schlauchpumpen, (9) Belüftungspumpe und (10) Durchflussmesser

Die Laborkläranlage wurde 2-stufig mit jeweils 4 L Arbeitsvolumen in Nitrifikation und Denitrifikation bei Raumtemperatur betrieben. Die Nachklärung hatte ein Volumen von 2 L (Sediment = Schlamm, Überstand = Klarlauf). Als Inokulum kam Impfschlamm aus dem Klärwerk AZV Parthe zum Einsatz (jeweils aus Nitrifikations- und Denitrifikations-Becken). Die Flüssigphase von separiertem Gärrest der BGA II (2.1) wurde als Substrat (zu Versuchsbeginn im Verhältnis 2:1 mit Wasser später mit Klarlauf gemischt) eingesetzt. Es wurde eine hydraulische Verweilzeit von 25 d und eine Schlamm-Verweilzeit von 23 d (Schlammrückführung von $1,6 \text{ L d}^{-1}$) eingestellt. Um die Verfügbarkeit leicht abbaubarer Organik für die Denitrifikation zu erhöhen, wurde die Anlage mit einer Denitrifikations-Vorstufe betrieben. Der Austausch

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

zwischen Denitrifikation und Nitrifikation wurde über einen internen Kreislauf realisiert ($0,6 \text{ L h}^{-1}$, ab Versuchstag 190). In der Nitrifikation wurde ein Sauerstoff-Gehalt von $0,7 - 0,9 \text{ mg L}^{-1}$ (ab Versuchstag 335 $0,9 - 1 \text{ mg L}^{-1}$) eingestellt. Zur Prozessüberwachung wurden folgende Parameter analysiert: Ammoniumstickstoff, TKN, TS, oTS wie in [27] beschrieben; Nitritstickstoff, Nitratstickstoff, CSB, nach Herstellerprotokoll (LCK-Küvettestests, Hach Lange); TOC (nach DIN EN 1484 (3): 1997-08), BSB₅ (nach DIN EN ISO 5815-1 (H50) (2020-11) nur 1 x pro Versuchsphase, Lachgas (mittels Gaschromatographie mit Elektronen-Einfang-Detektor (ECD), Säule: HP – PLOT/Q ($30 \text{ m} \times 0,53 \text{ mm} \times 40 \text{ }\mu\text{m}$)).

Abbildung 17 bis Abbildung 19 sind die Ergebnisse der Stickstoff-Parameter über den Versuchsverlauf zu entnehmen. Es wurde eine Reduzierung des Ammoniumstickstoff-Gehalts auf teilweise $< 0,05 \text{ g L}^{-1}$ erreicht (Abbildung 17). Da zum Animpfen Belebtschlamm einer nitrifizierenden kommunalen Kläranlage verwendet wurde, musste die Biologie zunächst an den an die hohen Ammoniumgehalte des Gärrestes angepasst werden. Folglich war in den ersten 40 Versuchstagen ein nur sehr geringes Nitrifikationsergebnis zu erkennen. Ab dem 90. Versuchstag wurde eine zunehmende Wirksamkeit der Nitrifikation deutlich. Der Ammoniumstickstoff-Gehalt im Substrat wurde von $> 3 \text{ g L}^{-1}$ auf $< 0,5 \text{ g L}^{-1}$ in Nitrifikation und Nachklärung reduziert. Ab Versuchstag 76 wurde Essigsäure als zusätzliche, leicht-verfügbare Kohlenstoff-Quelle zur Denitrifikation zugegeben ($10 \text{ }\%$ ige Essigsäure, $1,3 \text{ mL d}^{-1}$), um die Denitrifikationsleistung zu unterstützen. Im verwendeten Substrat (Flüssigphase von separiertem Gärrest) war zwar ausreichend Organik vorhanden ($\text{CSB} = 20,7 \pm 9,4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{TOC} = 5,9 \pm 1,2 \text{ g L}^{-1}$), allerdings wurden im Biogasprozess die leicht-verfügbaren Kohlenstoffe bereits abgebaut. Die Ammoniumstickstoff-Werte in der Denitrifikation schwankten teilweise bis zu 2 g L^{-1} Ammoniumstickstoff. Dies könnte auf Verstopfungen in Verbindungs-Schläuchen/ Pumpen zwischen den einzelnen Anlagenkomponenten zurückzuführen sein (GR auch separiert für diesen Maßstab schwer handhabbar). Zudem war bei der nicht beheizten Anlage von Temperatur-Einflüssen bedingt durch den jahreszeitlichen Temperatur-Umschwung auszugehen. Ein Rückgang der Außentemperatur kann sich hemmend auf die Denitrifikation auswirken [14]. Bei einer Hemmung von Nitrifikation/ Denitrifikation bleibt Stickstoff hauptsächlich in Form von Nitrit und Nitrat liegen. Das ist auch in Abbildung 18 und Abbildung 19 ersichtlich. Bei Betrachtung des pH-Wertes wurde ebenfalls eine Störung der Denitrifikation deutlich (Abbildung 20). Bei der Umsetzung von Ammonium zu Nitrat in der Nitrifikation wird Säure (H^+) freigesetzt, was den pH-Wert absenkt. Bei der Denitrifikation wird das durch die Produktion von Basen (OH^-) neutralisiert. Dadurch lassen sich die relativ niedrigen pH-Werte im Versuchszeitraum 100 bis 150 durch eine Hemmung der Denitrifikation erklären. Das pH-Optimum für die Nitrifikation befindet sich in einem Bereich von pH 7,6 bis pH 9,4 [14]. Im Versuchszeitraum Tag 100 bis Tag 150 war der pH-Wert in allen Prozessstufen vergleichsweise niedrig. Vor allem in der Nitrifikation ist der pH-Wert teilweise bis auf pH 6,5 gefallen. Zur Verbesserung wurde ein zusätzlicher Kreislauf zum Austausch der Medien zwischen Denitrifikation und Nitrifikation ab Versuchstag 190 eingebaut. Bedingt durch die Durchmischung mit hohem Volumenstrom ($0,6 \text{ L h}^{-1}$) waren Nitritstickstoff- und Nitratstickstoff-Werte in beiden Stufen fast gleich. Ab Versuchstag 351 wurde die Zugabe von Essigsäure durch Rindergülle (10 mL d^{-1} , entsprechend der Säuremenge) als Kohlenstoff-Quelle ersetzt. Damit können im späteren Einsatz auf Praxisanlagen Betriebskosten gespart werden. Direkt nach der Umstellung ist der Ammoniumstickstoff-Gehalt in allen drei Stufen leicht angestiegen (von $< 0,5$ auf etwa 1 g L^{-1} , Abbildung 17). Nach einer kurzen Adaptationsphase, konnten mit der Zugabe von Gülle allerdings die gleichen positiven Effekte wie mit der Zugabe von Essigsäure erzielt werden.

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

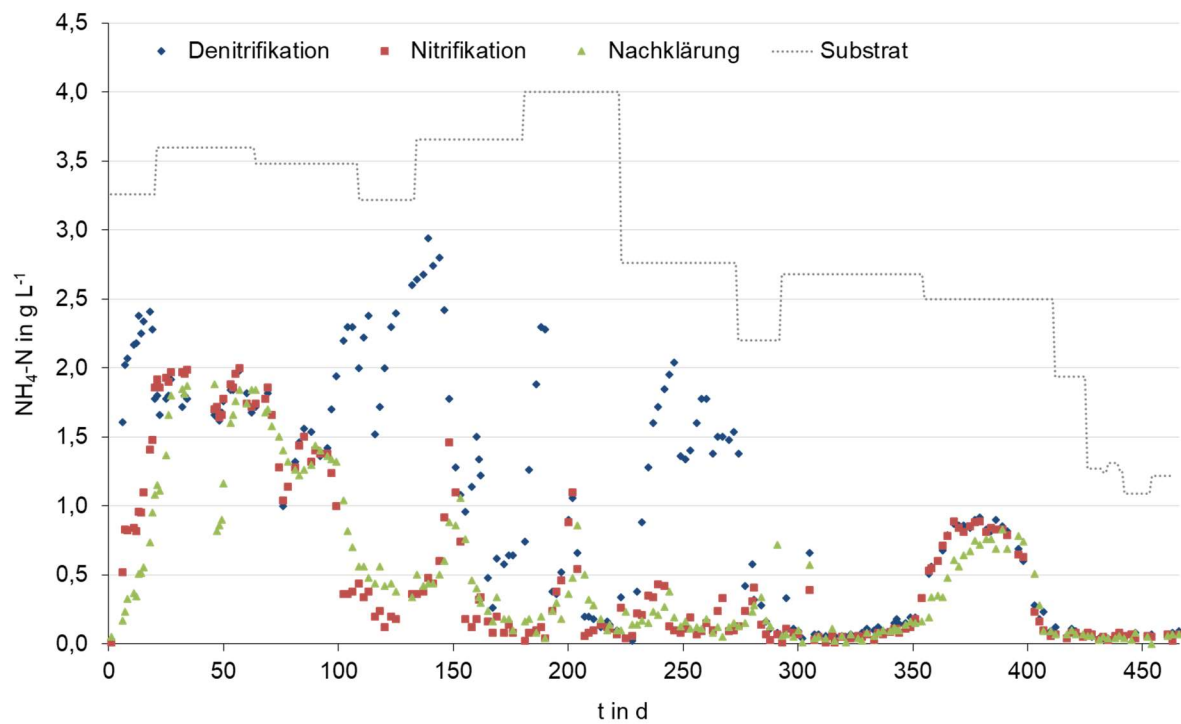


Abbildung 17: Ammoniumstickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$)-Gehalt im Substrat und den einzelnen Stufen der Laborkläranlage

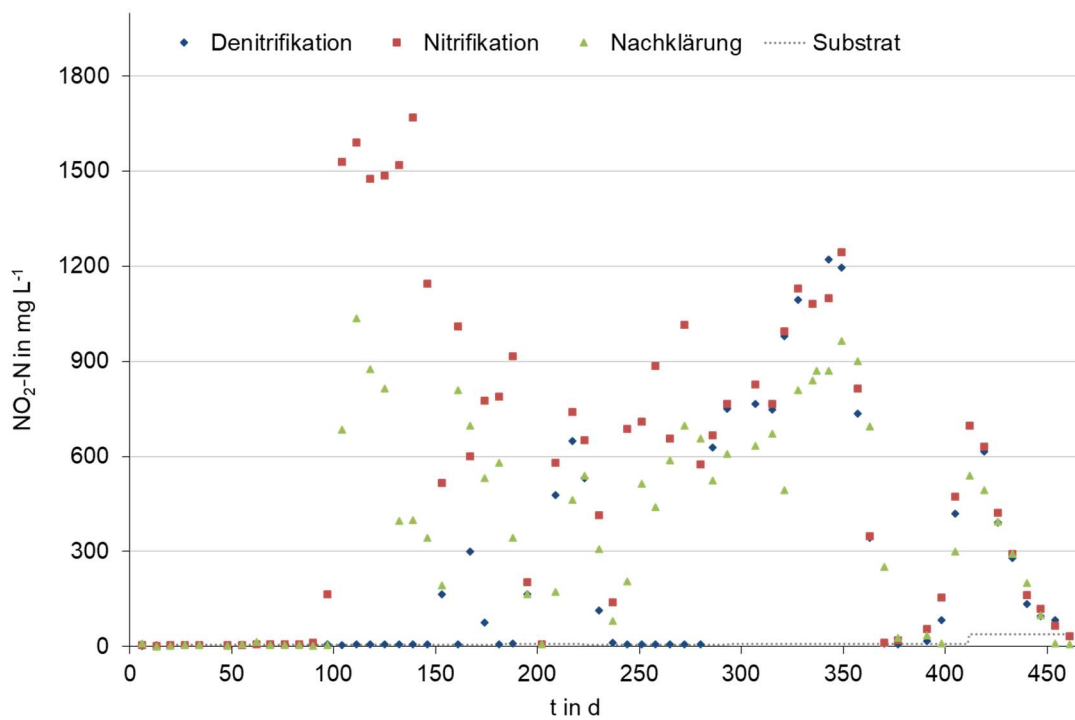


Abbildung 18: Nitritstickstoff ($\text{NO}_2\text{-N}$)-Gehalt im Substrat und den einzelnen Stufen der Laborkläranlage

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

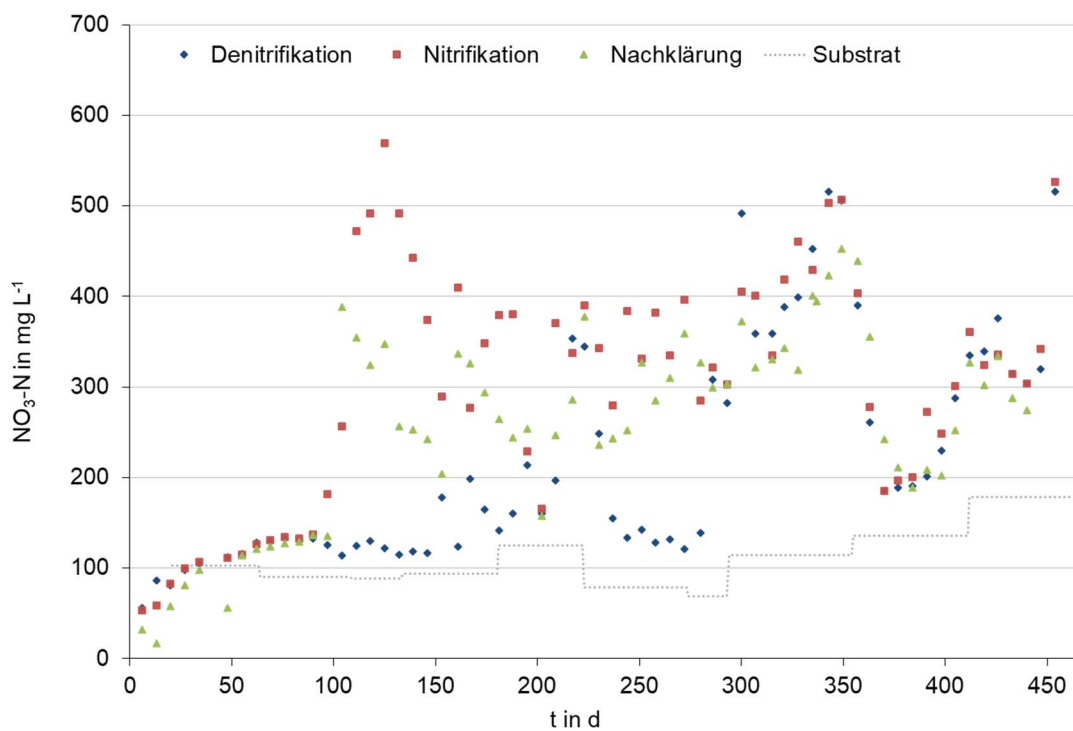


Abbildung 19: Nitratstickstoff (NO₃-N)-Gehalt im Substrat und den einzelnen Stufen der Laborkläranlage

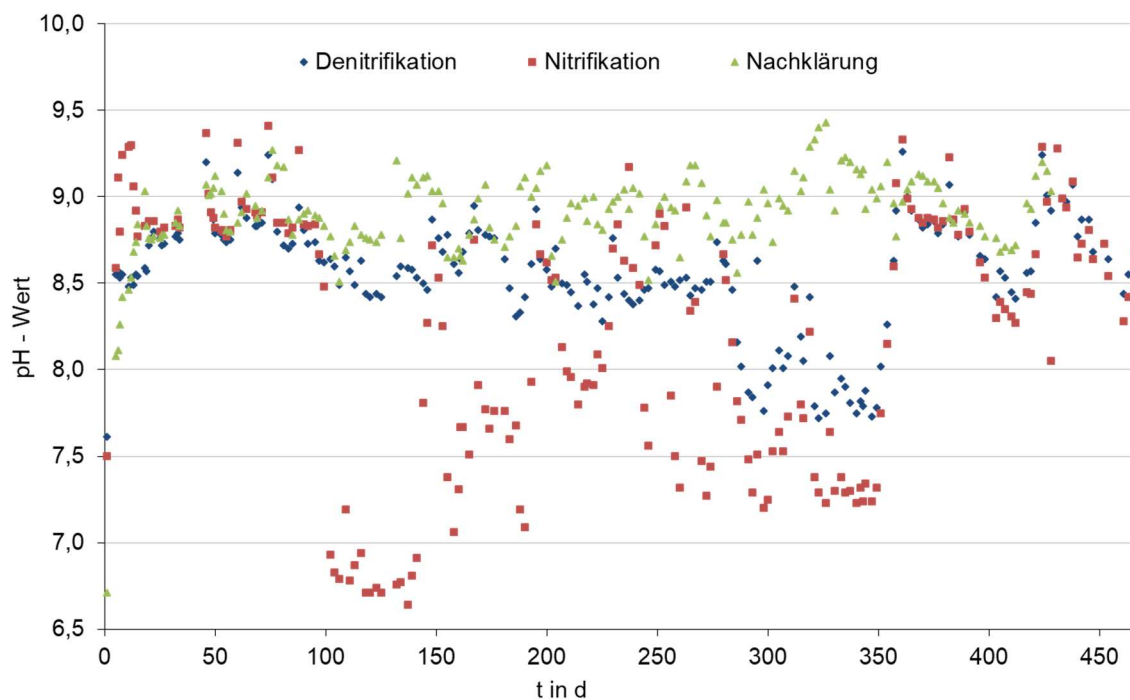


Abbildung 20: pH-Wert in den einzelnen Stufen der Laborkläranlage

Während der Behandlung von Gärrest durch die Laborkläranlage wurde der Ammoniumstickstoff-Gehalt bis zu 99 %, der Gesamtstickstoff-Gehalt bis zu 50 % (Mittelwert Versuchstag 200 bis 450) im Vergleich zum Ausgangssubstrat reduziert (Abbildung 21). Die umgesetzte Menge an Ammoniumstickstoff war

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

tatsächlich sogar noch größer, da der in der Denitrifikation gebildete Ammoniumstickstoff (Stickland-Reaktion) ebenfalls abgebaut wurde. Eine Hemmung der Denitrifikation kann dazu führen, dass Stickstoff in Form von Nitrat liegen bleibt. Für einen späteren Einsatz von Klarlauf oder Überschussschlamm im Biogasprozess ist das nicht nachteilig. Im Biogasprozess wird unter anaeroben Bedingungen Nitrat und Nitrit sofort wieder zu Ammonium reduziert, so dass die eigentliche Ammoniumstickstoff-Entfernung niedriger ausfällt. Laut Sheng et al. wirkt sich Nitrat bis zu einer Konzentration von $1,5 \text{ g L}^{-1}$ sogar positiv auf den Biogasprozess aus Abbildung 21 [35].

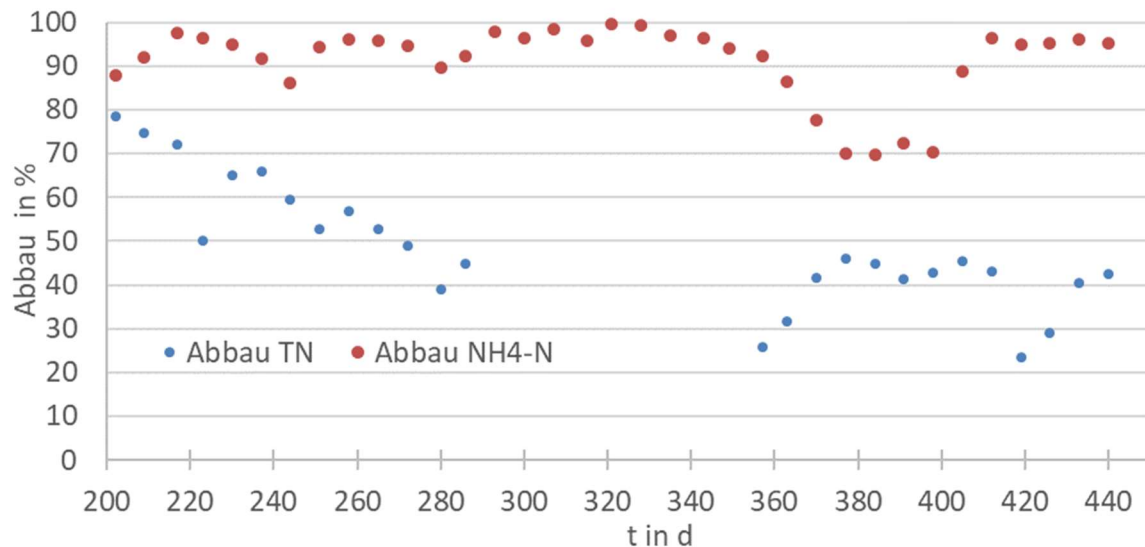


Abbildung 21: Prozentualer Abbau des Gesamtstickstoffs (TN, Summe aus TKN, $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$) und des Ammoniumstickstoffs ($\text{NH}_4\text{-N}$) in der Nachklärung im Vergleich zum Substrat

Die Lachgas-Konzentration in der Gasphase der einzelnen Stufen der Laborkläranlage ist Abbildung 22 zu entnehmen. Die bei der Nitrifikation gemessenen Werte sind relativ stabil $< 200 \text{ ppm}$. Die Lachgas-Konzentrationen in Denitrifikation und Nachklärung schwanken relativ stark in einem Bereich von < 5 bis $> 1.000 \text{ ppm}$. Ein direkter Zusammenhang zur Prozessführung im jeweiligen Versuchszeitraum war nicht erkennbar.

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

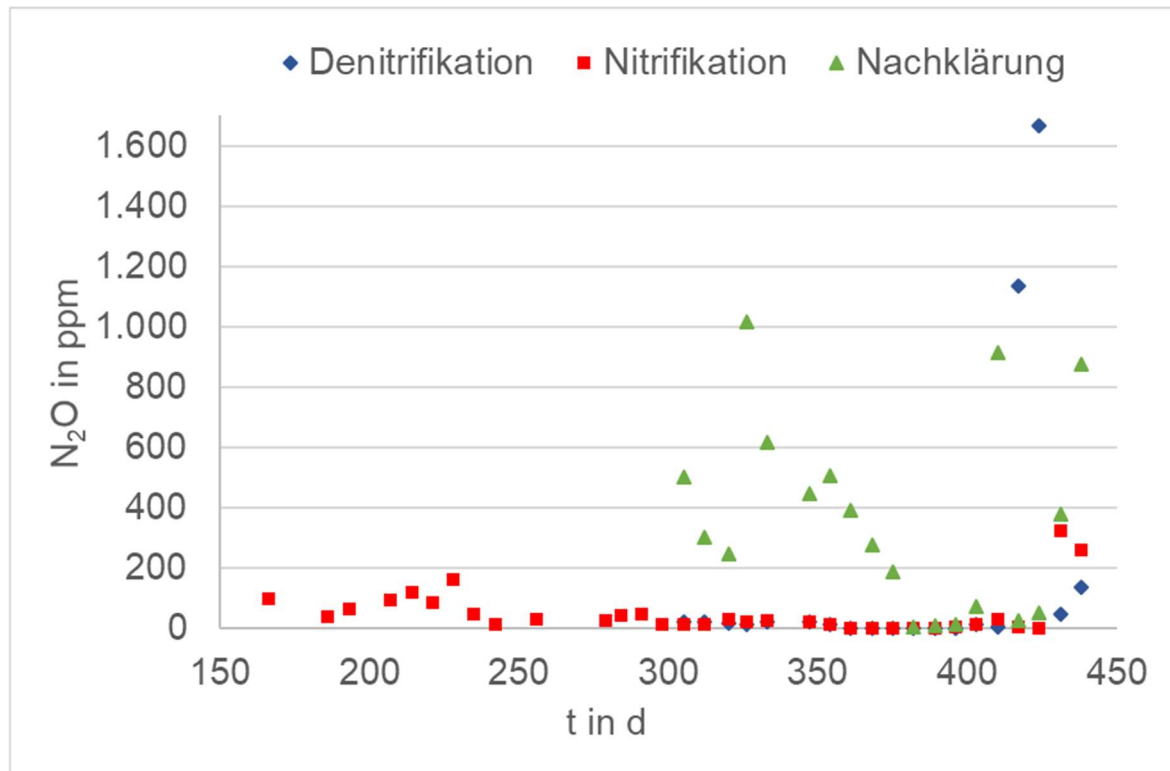


Abbildung 22: Lachgas (N₂O)-Gehalt in der Gasphase der einzelnen Stufen der Laborkläranlage

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Laborversuche gezeigt haben, dass ein Ammoniumabbau über das Verfahren Nitrifikation/ Denitrifikation für Rezirkulat aus Biogasanlagen gut funktioniert. Das Problem mangelnder Verfügbarkeit an leicht abbaubaren organischen Kohlenstoffverbindungen im Substrat kann durch die Zugabe von Rohgülle als Kohlenstoffquelle kostengünstig gelöst werden.

2.3.2 Gärrest-Behandlung mittels Anammox-Verfahren

Zur Umsetzung des Anammox-Verfahrens im Labormaßstab wurde am DBFZ ein Versuchstand aufgebaut (Abbildung 23). Ein geeigneter Impfschlamm (Anammox-Verfahren) wurde von einem regionalen Klärwerk (Klärwerk Rosental) zur Verfügung gestellt. Versuchsplanung und Auswertung der Versuche erfolgte in enger Zusammenarbeit mit dem Projektpartner EE.

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

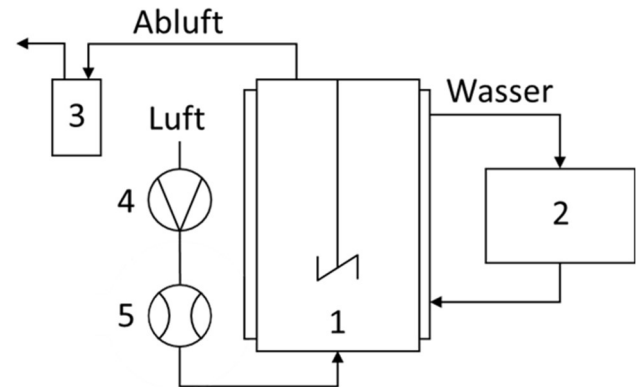
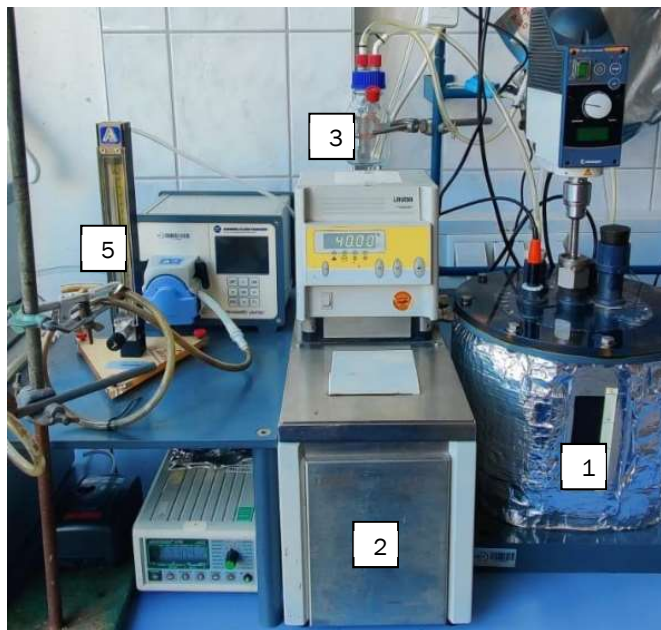


Abbildung 23: A) Anammox-Reaktor; B) Schematischer Aufbau (Schurzmann, DBFZ); (1) Rührkessel-Reaktor mit Doppelmantel, 2) Thermostat, 3) Flasche zur Gasprobenahme, 4) Belüftungspumpe, 5) Durchflussmesser

Der Anammox-Reaktor wurde als SBR (Sequencing Batch Reactor) mit einem Arbeitsvolumen von 5 L bei 40°C betrieben. Die Flüssigphase von separiertem Gärrest der BGA II (2.1) wurde als Substrat (im Verhältnis 2:1 mit Wasser gemischt) eingesetzt. Belüftung und Durchmischung erfolgten in folgendem Zyklus: 5 min Belüftung, 15 min Pause, 5 min Rühren, 15 min Pause. Es wurden anfangs aller 2 – 3 d, später ab Versuchstag 320 einmal wöchentlich, 1/3 des Arbeitsvolumens mit frischem Substrat getauscht. Dazu wurden mindestens 1 h vor Ablauf-Entnahme Belüftung und Rührwerk abgestellt, um die Sedimentation des Schlammes zu ermöglichen und so einen Austrag an Anammox-Biomasse zu verhindern. eingestellt. An den Versuchstagen 129 und 370 erfolgte eine Nachinokulation mit Klärschlamm (Anammox-Verfahren, Klärwerk Rosental) bzw. Hochleistungsnitrifikanten (Firma NOVA Q LTD, Dublin). Zur Prozessüberwachung wurden folgende Parameter analysiert: Ammoniumstickstoff, TKN, Nitritstickstoff, Nitratstickstoff, Hydrazin-Gehalt, CSB, TS, oTS, (TOC, BSB₅ nur 1 x pro Versuchsphase), Lachgas wie für die Laborkläranlage beschrieben.

Da Anammoxbakterien dafür bekannt sind, sich sehr langsam zu vermehren, musste von einer Adaptionszeit von mehreren Monaten ausgegangen werden (Praxiserfahrung EE, [17]). In den ersten 80 Versuchstagen wurde Substrat mit einem Ammoniumstickstoff-Gehalt von 3,5 – 4 g L⁻¹ eingesetzt. In dieser Zeit konnte keine signifikante Reduzierung des Ammoniums beobachtet werden (Abbildung 24). Deshalb wurde von Versuchstag 80 bis 120 die Ammoniumbelastung des Ausgangssubstrates durch Verdünnung auf 1 g L⁻¹ reduziert, um die Biologie in der Anfahrphase nicht zu überlasten. In den folgenden 100 Versuchstagen wurde die Ammoniumkonzentration auf 2,2 g L⁻¹ im Ausgangssubstrat eingestellt, auch hier konnte keine Aktivität der Anammoxbakterien festgestellt werden. Durch erneutes Absenken der Ammonium-Belastung des Ausgangssubstrates auf 1,2 g L⁻¹, konnte ein langsamer Abbau von Ammonium ab Versuchstag 340 festgestellt werden. Ein erneutes Animpfen mit Hochleistungsnitrifikanten verstärkte den Effekt. Ab diesem Zeitraum wurde ein mittlerer Ammoniumstickstoff-Abbau von 41 % und Gesamtstickstoff-Abbau von 43 % ermittelt (Abbildung 25). Nitritstickstoff und Nitratstickstoff blieben über den gesamten Versuchszeitraum weitgehend konstant und entsprachen den im Substrat gemessenen Werten (Abbildung 26).

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

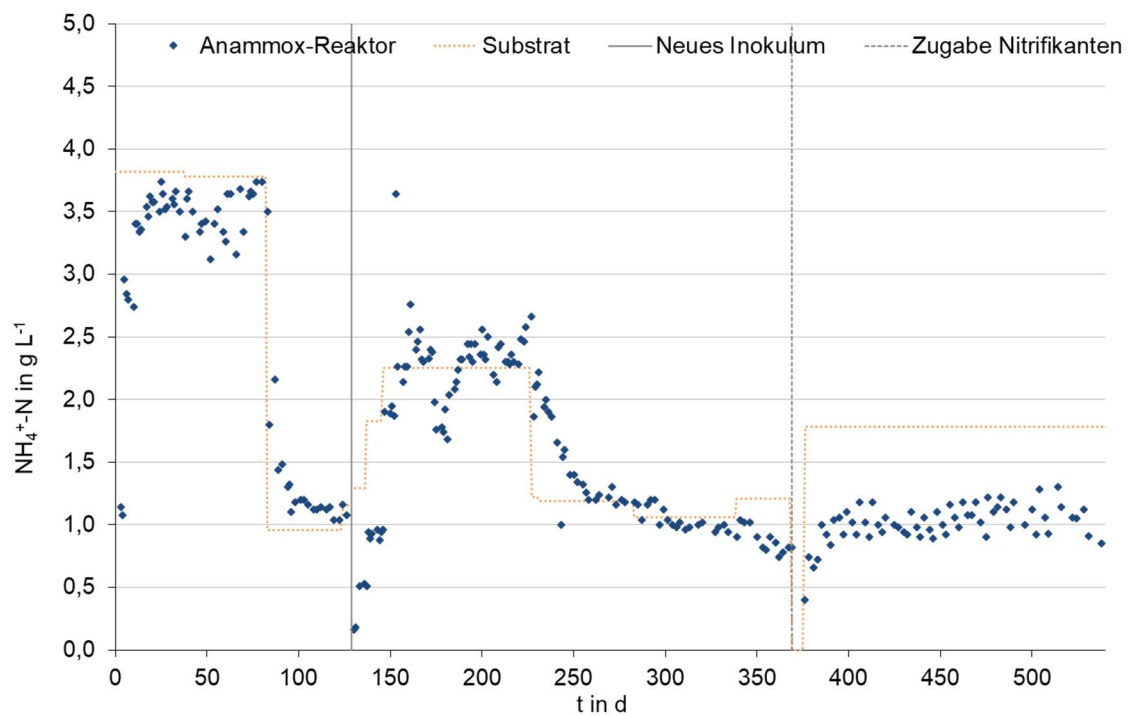


Abbildung 24: Ammoniumstickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$)-Gehalt im Substrat und im Anammox-Reaktor

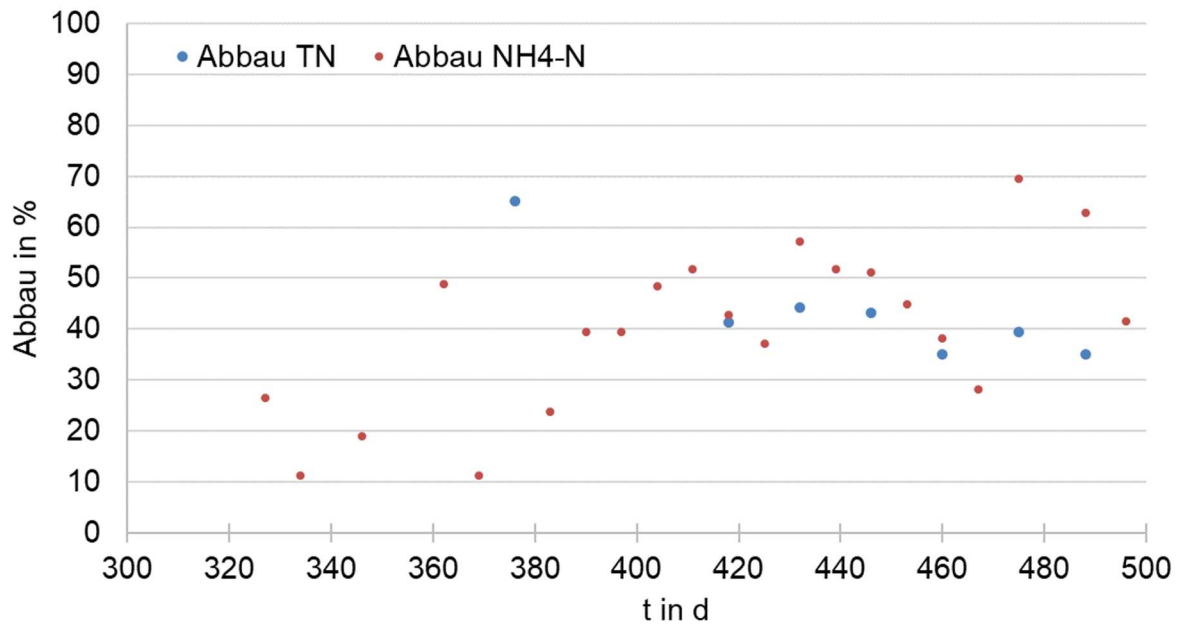


Abbildung 25: : Prozentualer Abbau des Gesamtstickstoffs (TN, Summe aus TKN, $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$) und des Ammoniumstickstoffs ($\text{NH}_4\text{-N}$) im Anammox-Reaktor im Vergleich zum Substrat

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

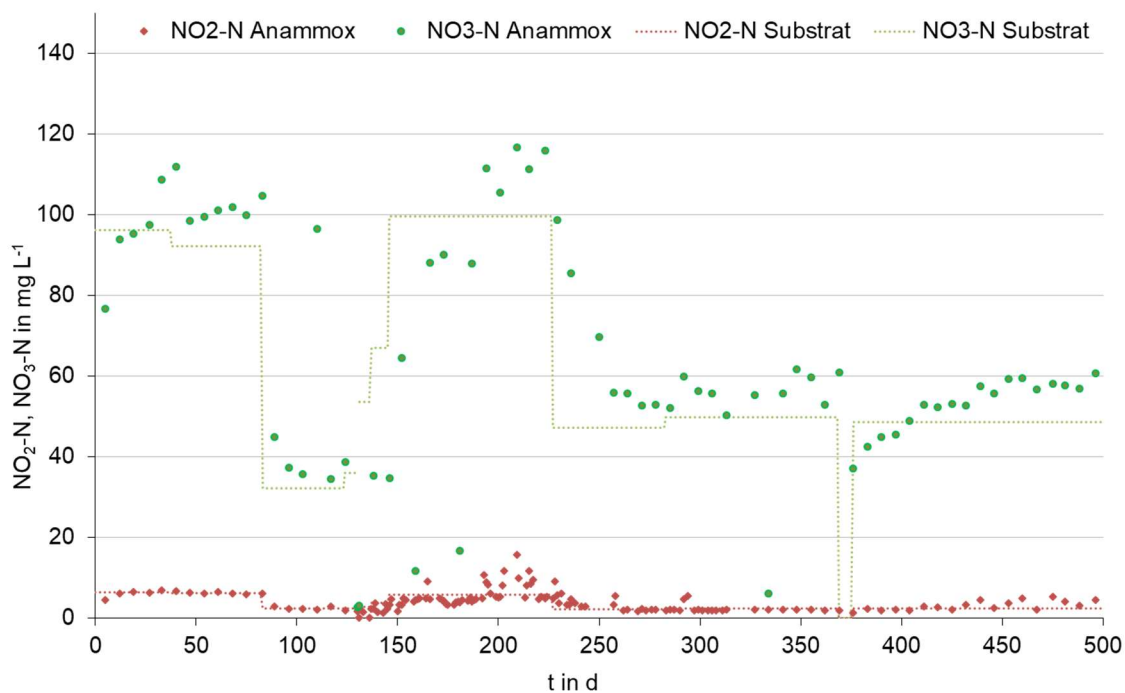


Abbildung 26: Nitritstickstoff (NO₂-N)- und Nitratstickstoff (NO₃-N)-Gehalt im Substrat und im Anammox-Reaktor

Ein Nachteil des Anammox-Verfahrens ist die im Vergleich zu Nitrifikation/ Denitrifikation lange Anlaufzeit des Prozesses. Insgesamt ist der Gesamtstickstoff-Abbau mit 40 % etwas schlechter als bei Nitrifikation/ Denitrifikation. Allerdings konnte bei der Nachrechnung einer Praxisanlage gezeigt werden, dass eine Reduzierung des Gesamtstickstoff von 40 % ausreicht, um den Ammoniumstickstoff-Gehalt im Gesamtprozess von 7,8 auf 5,4 g L⁻¹ zu reduzieren (2.5). Vorteile des Anammox-Verfahrens liegen im geringeren Energiebedarf (weniger Sauerstoff notwendig, reduziert Belüftungsintensität) und der Einsparung einer zusätzlichen Kohlenstoff-Quelle.

2.4 AP 5: Biologische Stickstoffreduzierung im Pilotmaßstab

In diesem Arbeitspaket wurde das Upscaling der biologischen Stickstoffreduzierung vom Labor- in den Pilotmaßstab umgesetzt. Dazu wurden in Zusammenarbeit mit allen Projektpartnern Behältergrößen für die einzelnen Prozessstufen und Betriebsparameter festgelegt. Die Grundlage für die Berechnung und Auslegung des Verfahrens lieferten Daten einer bei EE betriebenen Anammox-Pilotanlage. Der schematische Aufbau der Pilotanlage ist Abbildung 27 und Abbildung 28 zu entnehmen. Der Biogasteil setzt sich aus 3 Behältern zusammen: Hydrolyse, Hauptfermenter und Nachgärer, die im mesophilen Bereich (39 °C) quasi-kontinuierlich betrieben wurden (2.4.1). Der Gärrest aus dem Nachgärer wurde separiert und die Flüssigphase im Anammox-Reaktor aerob behandelt, um den Ammoniumstickstoff-Gehalt im Gärrest zu reduzieren. Der Anammox-Reaktor wurde im mesophilen Bereich (40 °C) im SBR-Verfahren betrieben (2.4.2). Der Ablauf aus dem Anammox-Reaktor wurde als Rezirkulat zum Anmischen der festen Substratkomponenten dem Hydrolyse-Reaktor zugeführt. Ziel der Versuche war die Bewertung und Optimierung der Betriebsparameter im Pilotmaßstab als Grundlage für das Konzept im technischen Maßstab und als Datenbasis für eine wirtschaftliche Betrachtung.

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Die Fest-Flüssig-Trennung der Gärreste wurde im Teilvorhaben des Projektpartners AEV mit den in AP 2 generierten Analysenergebnissen und mit den Ergebnissen aus einem Versuch im technischen Maßstab an BGA I bearbeitet (2.4.3).

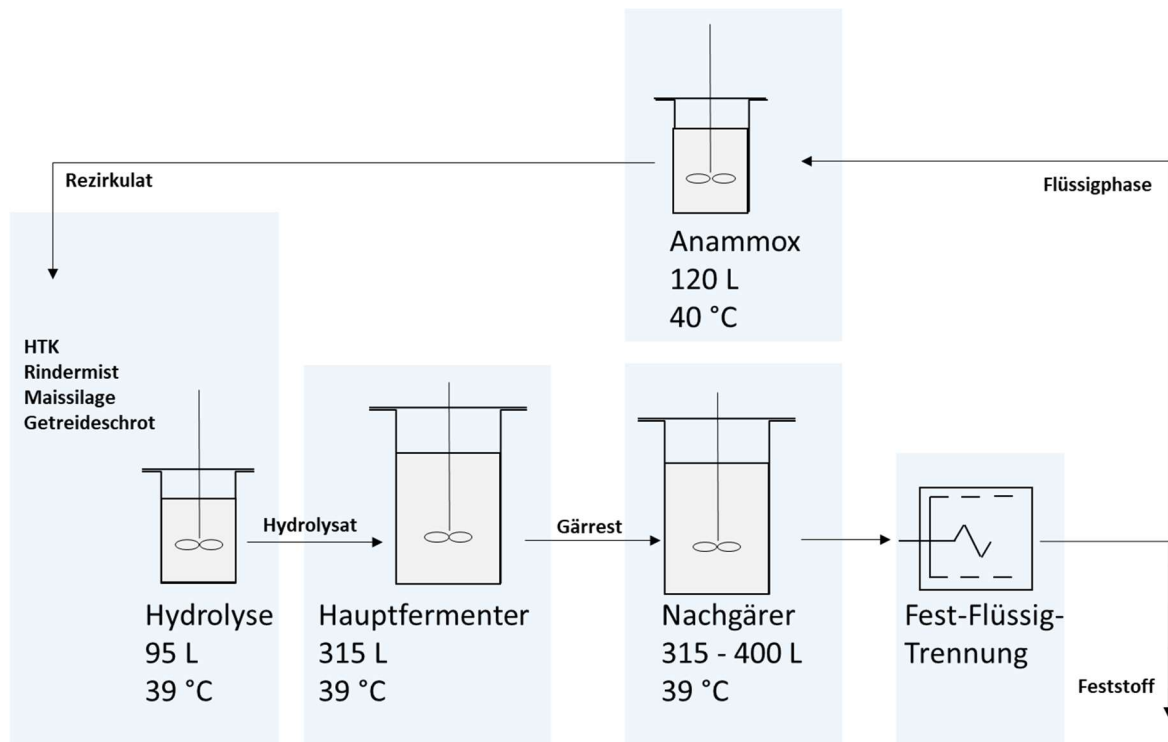


Abbildung 27: Schematischer Aufbau der Nred Pilotanlage



Abbildung 28: Nred Pilotanlage, P. Trainer (DBFZ)

2.4.1 Biogas-Reaktoren

Die Versuche im Pilotmaßstab wurden auf Basis der in BGA III eingesetzten Substratmischung und der in AP 2 im Labormaßstab (Laborreaktor 3) eingestellten Betriebsparameter durchgeführt (2.1). Die Substratzusammensetzung und Betriebsparameter der jeweiligen Prozessstufe der Pilotanlage sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Während der Anfahrphase (bis Versuchstag 46) wurde zur Substratmischung für den Hydrolyse-Reaktor Wasser statt Rezirkulat aus dem Anammox-Reaktor eingesetzt. Die Raumbelastung im Hauptfermenter wurde in der Anfahrphase von 1 auf 3,3 g oTS L⁻¹ d⁻¹ gesteigert. Das Reaktionsvolumen im Nachgärer schwankte in Abhängigkeit der Gärrest-Entnahme für die Separation, die einmal wöchentlich erfolgte. Als Inokulum für Hydrolyse und Hauptfermenter wurde gesammelter Gärrest aus den Versuchen im Labormaßstab (AP 2) verwendet, der an höhere Ammoniumstickstoff-Konzentrationen adaptierte Mikroorganismen enthielt. Dieser wurde zu gleichen Teilen mit aktivem Gärrest aus einer Maissilage-Rindergülle-Vergärung der DBFZ Forschungsbiogasanlage und Rindergülle gemischt. ~~Der Nachgärer wurde zu Versuchsbeginn mit 280 L Wasser befüllt.~~ Zur Prozessüberwachung erfolgte eine regelmäßige Analyse der Prozessparameter (pH-Wert, Ammoniumstickstoff-Gehalt, FOS- und FOS/TAC-Gehalt (Pufferkapazität), Säurespektrum, TS-, oTS-Gehalt wie in Liebetrau et al. (2015) beschrieben [27]. Das Biogasvolumen wurde mittels Trommelgaszähler (Ritter TG 05, Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH & Co KG, Bochum) erfasst und die Biogas-Zusammensetzung via Biogas-Analysator (BM2000, Ansyco GmbH).

Tabelle 8: Substratzusammensetzung und Betriebsparameter der Biogasreaktoren der Nred Pilotanlage (OLR, Raumbelastung; HRT, Verweilzeit)

		Hydrolyse		Hauptfermenter		Nachgärer	
V	L	95		315		315 - 400	
OLR	g oTS L ⁻¹ d ⁻¹	13		3,3		1,2 - 1	
HRT	d	11		40		47 - 60	
Substrat	g d ⁻¹	HTK	800	Hydrolysat	7800	Gärrest	6731
		Rindermist	800				
		Maissilage	1350				
		Getreideschrot	400				
		Rezirkulat ¹	5000				
Additive	mL d ⁻¹	Deuto-Clear ²	2				
		Spurenelemente ³	10				

¹ Rezirkulat aus dem Anammox-Reaktor

² Deuto-Clear® Sulfo (Lukeneder GmbH), Metallsalze zur internen Entschwefelung

³ Spurenelement-Lösung, Zusammensetzung siehe Anhang 6.4

Die Gasproduktion der Gesamtanlage betrug nach Abschluss der Anfahrphase (Versuchstag 66 bis 275) 623 ± 45 L d⁻¹, die spezifische Gasproduktion im selben Versuchszeitraum betrug 517 ± 38 mL g oTS⁻¹ (Abbildung 29). Diese Menge entspricht in etwa dem auf Basis der Literaturwerte der Biogaspotenziale berechneten Gasproduktion [21]. Der Hauptanteil der täglichen Biogasproduktion (etwa 90 %) war auf den Hauptfermenter zurückzuführen. Die Biogaszusammensetzung der jeweiligen Reaktoren ist Abbildung 30 zu entnehmen. Das Hydrolysegas bestand vorwiegend aus Kohlendioxid bei Methan-Gehalten von < 0,5 % (Abbildung 30, A). Hier wurden relativ hohe Wasserstoff-Gehalte gemessen (> 1.000 ppm), was typisch für den Hydrolyse-Prozess ist. Während der Anfahrphase wurden relativ hohe Schwefelwasserstoff-Gehalte (> 6.000 ppm) festgestellt. Durch regelmäßige Zugabe von Metallsalzen zur internen Entschwefelung, reduzierte sich der Schwefelwasserstoff-Gehalt dauerhaft auf < 1.000 ppm. Im

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Hauptfermenter wurde ein durchschnittlicher Methangehalt von $62 \pm 2 \%$, im Nachgärer von $58 \pm 2 \%$ gemessen (Abbildung 30 B + C).

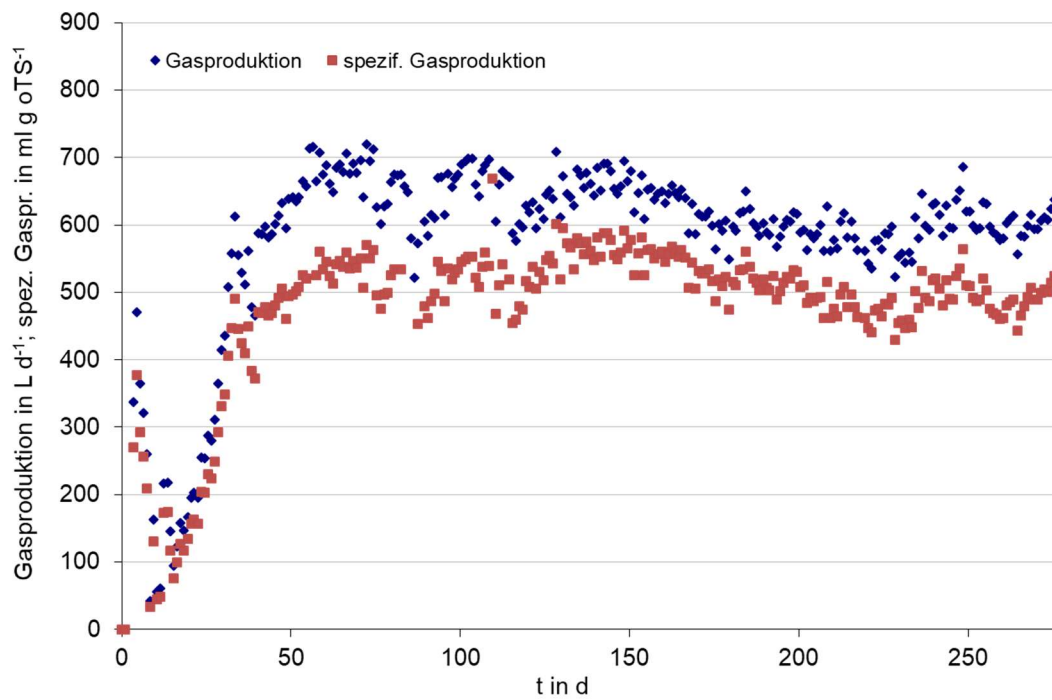


Abbildung 29: Gasproduktion und spezifische Gasproduktion (spez. Gaspr.) der Gesamtanlage (Pilotanlage Nred)

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

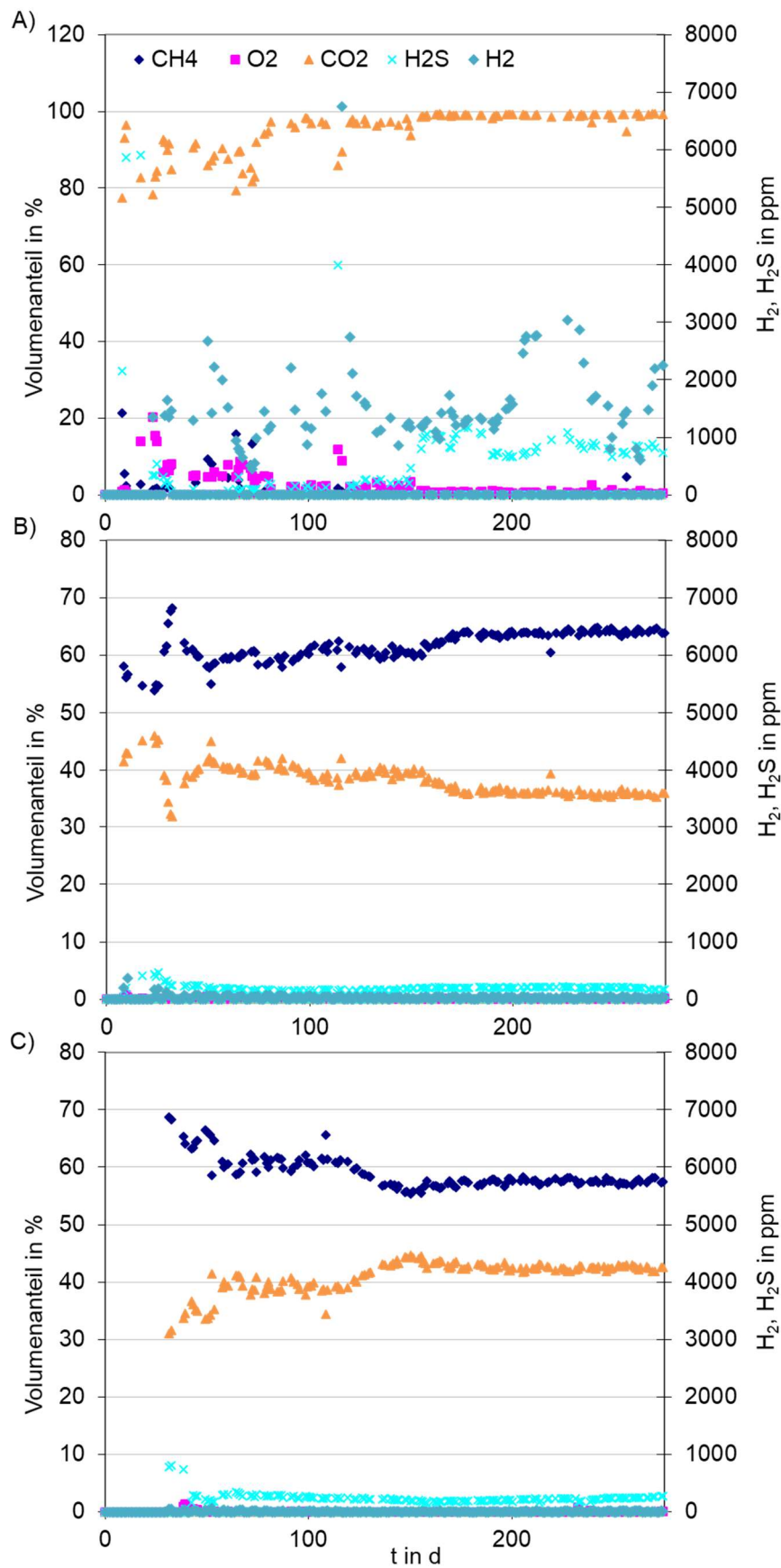


Abbildung 30: Biogaszusammensetzung in Hydrolyse (A), Hauptfermenter (B) und Nachgärer (C) der Nred Pilotanlage

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

In der Hydrolyse hat sich ab Versuchstag 92 ein pH-Wert von $4,5 \pm 0,1$ eingestellt (Abbildung 31). Mit zunehmendem Ammoniumstickstoff-Gehalt wurden Werte zwischen 4,6 und 4,8 gemessen. Der pH-Wert entsprach Hydrolyse-typischen Messwerten [37]. Im Säureprofil des Hydrolyse-Reaktors dominierten Milchsäure (bis zu 36 g L^{-1}) und Essigsäure (bis zu 35 g L^{-1}) (Abbildung 32, A). Auf Grund der niedrigen pH-Werte fand hier keine Methanogenese statt, da Methanbildner ein höheres pH-Optimum ($6,8 - 8,3$; [25]) aufweisen. Die pH-Werte in Hauptfermenter und Nachgärer waren auf Grund des relativ hohen Ammoniumstickstoff-Gehalts (Ammonium-Ammoniak-Puffer) $> 7,5$ (Abbildung 31). Die in der Hydrolyse gebildeten Säuren wurden im Hauptfermenter zu Methan umgesetzt, so dass hier weniger Säuren gemessen wurden (Summe der organischen Säuren lag bei $247 \pm 57 \text{ mg L}^{-1}$ im Versuchszeitraum 38 – 234) (Abbildung 32, B). Hier war hauptsächlich Essigsäure nachweisbar. Im Nachgärer wurde eine noch geringere Säurekonzentration gemessen ($124 \pm 32 \text{ mg L}^{-1}$).

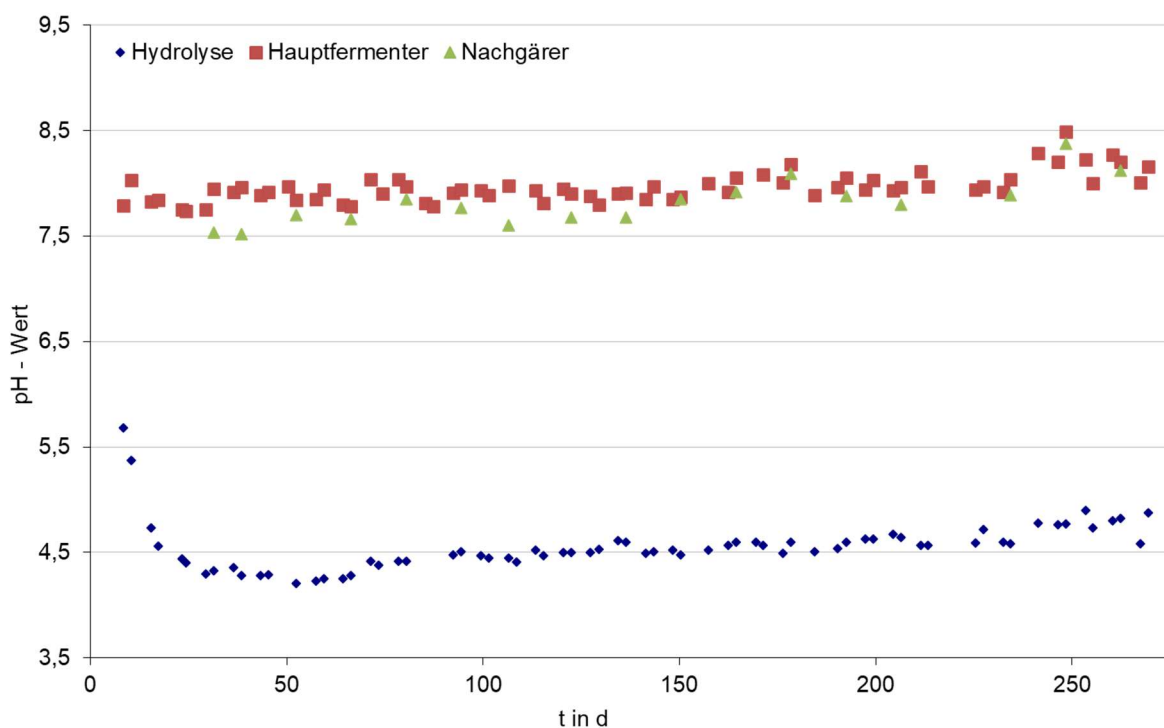


Abbildung 31: pH-Wert in den einzelnen Stufen der Nred Pilotanlage

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

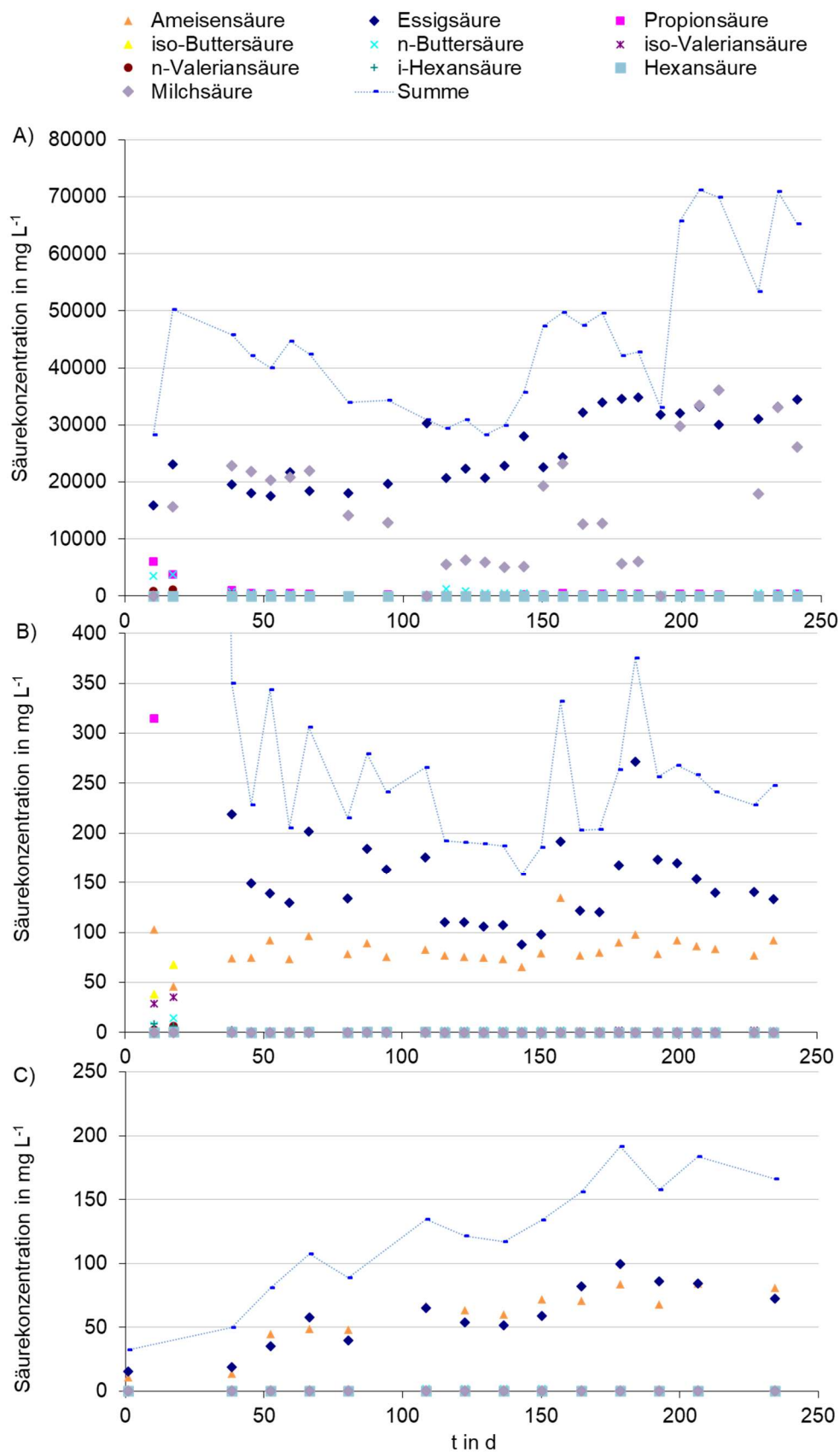


Abbildung 32: Säurespektrum in den einzelnen Stufen der Nred Pilotanlage (Headspace-Gaschromatographie, 7890 A Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (FID), DB-FFAP Säule (60 m x 0.25 mm x 0.5 μm), Agilent Technologies)

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Der Ammoniumstickstoff-Gehalt im Hauptfermenter ging in der Anfahrphase (bis Versuchstag 71) von 3,8 auf 2,1 g L⁻¹ zurück (Abbildung 33). Das ist auf Verdünnungseffekte durch Rezirkulation des Gärrestes (Nachgärer zu Versuchsbeginn mit Wasser befüllt) zurückzuführen. Ab Versuchstag 74 war durch die Zugabe von stickstoffreichem Substrat eine Steigerung des Ammoniumstickstoff-Gehalts auf bis zu 5,7 g L⁻¹ messbar. Im Nachgärer wurden ähnlich hohe Konzentrationen gemessen (bis zu 5 g L⁻¹). Im Hydrolyse-Fermenter war die Ammoniumstickstoff-Konzentration im gesamten Versuchszeitraum deutlich niedriger (bis zu 3,9 g L⁻¹). Dies ist vermutlich mit einem schlechteren Umsatz von organisch-gebundenem Stickstoff zu Ammoniumstickstoff bei der hier realisierten kurzen Verweilzeit von 11 d zu begründen. Trotz der relativ hohen Ammoniumstickstoff-Werte wurde keine Prozesshemmung im Hauptfermenter festgestellt. Der FOS-Gehalt nach Abschluss der Anfahrphase lag bei $2,2 \pm 0,1$ g L⁻¹ (Versuchstag 59 – 178). Ab Versuchstag 184 war eine leicht steigende Tendenz der Ammoniumstickstoff-Konzentration bis auf 3,1 g L⁻¹ messbar. Innerhalb eines Bereichs von 1 – 3 g L⁻¹ FOS ist von einem stabilen Biogasprozess auszugehen [40]. Auch die gemessene Pufferkapazität (FOS/TAC-Verhältnis) lag mit 0,18 – 0,19 g FOS g CaCO₃⁻¹ nach Abschluss der Anfahrphase (ab Versuchstag 59) in einem Bereich, der auf einen stabilen Biogasprozess hindeutet ($\leq 0,3$ g FOS g CaCO₃⁻¹ [10]).

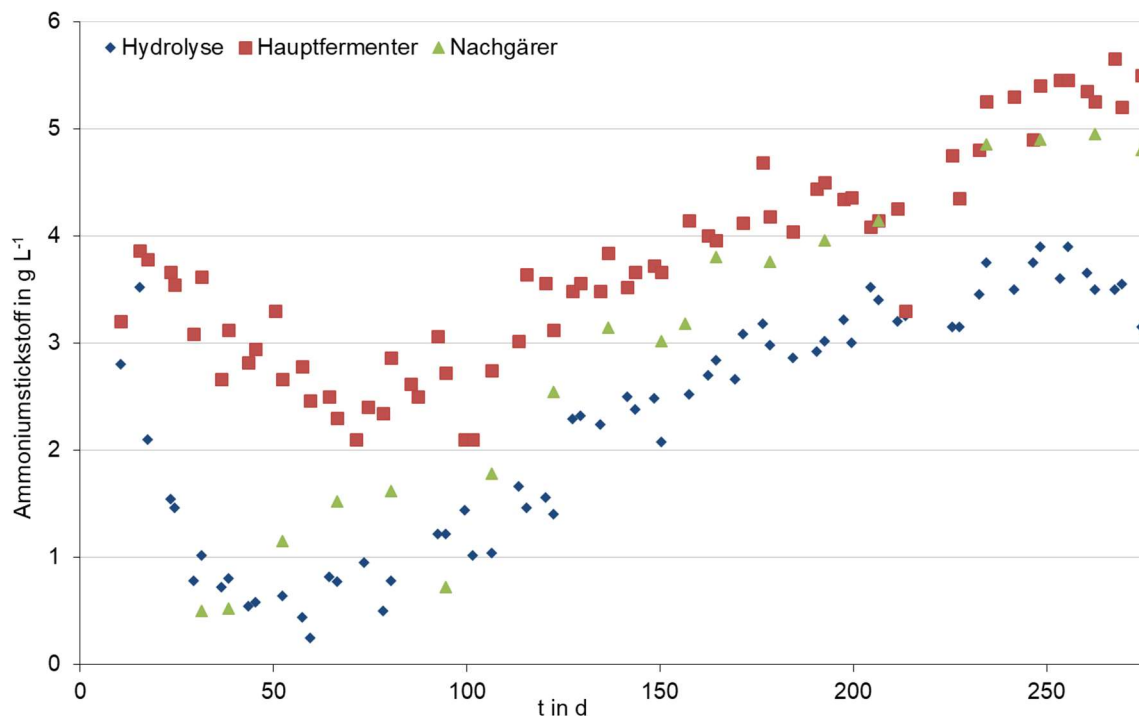


Abbildung 33: Ammoniumstickstoff-Gehalt in den einzelnen Stufen der Nred Pilotanlage

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

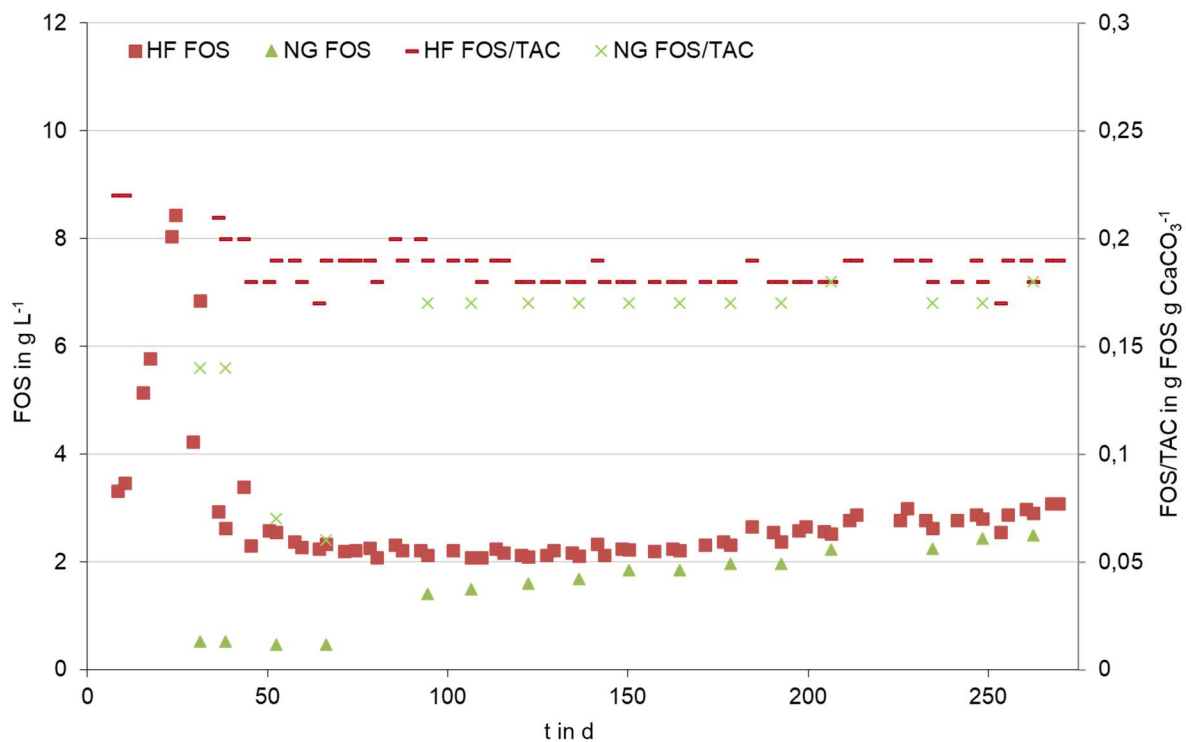


Abbildung 34: FOS-Gehalt und FOS/TAC-Verhältnis bei Hauptfermenter (HF) und Nachgärer der Nred Pilotanlage

Zusammenfassend wird deutlich, dass bei den erreichten Ammoniumstickstoff-Konzentrationen (maximal 5,7 g L⁻¹) ein stabiler Biogasprozess möglich ist. Bei höheren Ammoniumstickstoff-Werten wäre eine aktive Stickstoff-Entfernung über die aerobe Behandlung (in diesem Fall Anammox) erforderlich. Dann könnte der stickstoffreiche Substratanteil weiter gesteigert werden, bei gleichzeitiger Reduzierung des Maissilage-Anteils. Im Zeitraum des Versuchs war es leider nicht möglich, einen stabilen Anammox-Prozess zu etablieren. Daher konnten die Versuche dazu nicht umgesetzt werden.

2.4.2 Anammox-Reaktor

Zur Umsetzung des Anammox-Verfahrens im Pilotmaßstab wurde am DBFZ ein Versuchstand analog zum Labormaßstab aufgebaut (Abbildung 23). Ein geeigneter Impfschlamm (Nitrifikation/ Denitrifikation mit hohem Schlammalter) wurde von einem Klärwerk in Freyburg (Wasser- und Abwasserverband Saale-Unstrut-Finne) zur Verfügung gestellt. Versuchsplanung und Auswertung der Versuche erfolgte in enger Zusammenarbeit mit dem Projektpartner EE. Der Anammox-Reaktor wurde als SBR (Sequencing Batch Reactor) mit einem Arbeitsvolumen von 120 L bei 40°C betrieben. Die Flüssigphase von separiertem Gärrest aus dem Nachgärer wurde als Substrat eingesetzt. Belüftung und Durchmischung erfolgten in folgendem Zyklus: bis Versuchstag 97: 5 min Belüftung und Rühren, 35 min Pause; ab Versuchstag 98: 10 min Belüftung und Rühren, 30 min Pause. Es wurden alle 2 – 3 d 18 L des Reaktorinhalts (entspricht 15 % des Reaktorinhalts) mit frischem Substrat getauscht. Dazu wurden mindestens 1 h vor Ablauf-Entnahme Belüftung und Rührwerk abgestellt, um die Sedimentation des Schlammes zu ermöglichen und so einen Austrag an Anammox-Biomasse zu verhindern. Am Versuchstag 156 erfolgte eine Nachinokulation mit Klärschlamm (Labormaßstab Gärrest-Behandlung, EE) bzw. Teichschlamm (privat). Zur Prozessüberwachung wurden folgende Parameter analysiert: Ammoniumstickstoff, TKN, TS, oTS wie in [27] beschrieben; Nitritstickstoff, Nitratstickstoff, CSB, Hydrazin nach Herstellerprotokoll (LCK-

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Küvettentests, Hach Lange); TOC (nach DIN EN 1484 (3): 1997-08), BSB₅ (nach DIN EN ISO 5815-1 (H50) (2020-11) nur 1 x pro Versuchsphase, Lachgas (mittels Gaschromatographie mit Elektronen-Einfang-Detektor (ECD), Säule: HP – PLOT/Q (30 m x 0,53 mm x 40 µm). Redoxpotential, Sauerstoff-Gehalt und Leitfähigkeit wurden kontinuierlich gemessen (Sensoren, Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG).

Der Ammoniumstickstoff-Gehalt in Zu- und Ablauf des Anammox-Reaktors ist Abbildung 35 zu entnehmen. Hier wird deutlich, dass der Ammoniumstickstoff-Gehalt im Anammox-Reaktor parallel zum Zulauf anstieg (Abbildung 35). Der Ammoniumstickstoff-Gehalt im Substrat stabilisierte sich bei $4,6 \pm 0,4 \text{ g L}^{-1}$ und im Ablauf des Anammox-Reaktors bei $4,1 \pm 0,2 \text{ g L}^{-1}$ (Versuchstag 193 - 240). Somit war im Versuchszeitraum nur ein sehr geringer Abbau an Ammoniumstickstoff messbar. Allerdings wurde über die Messung von Hydrazin (Stoffwechselprodukt Anammox-Bakterien) Anammox-Aktivität nachgewiesen. Der Hydrazin-Gehalt stieg während der Anfahrphase bis auf $1,7 \text{ mg L}^{-1}$ und blieb im gesamten Versuchszeitraum auf diesem Niveau (Abbildung 35). Somit waren zwar Anammox-Bakterien vorhanden, aber scheinbar nicht in ausreichender Menge bzw. nicht aktiv genug. Ein möglicher Grund für den relativ schlechten Umsatz von Ammoniumstickstoff ist neben dem langsamen Wachstum der Anammox-Bakterien [17] eine Hemmung der Nitrifikation durch hohe Ammoniumstickstoff-Konzentrationen in Kombination mit einem hohen pH-Wert (gemessene pH-Werte $> 8,5$). Eine Hemmung der Nitrifikation (Teilreaktion der Nitrifikation) kann bei unzureichender Adaptation der Mikroorganismen bereits ab 1 g L^{-1} Ammoniumstickstoff erfolgen [32]. Der Ammoniumstickstoff-Gehalt in diesem Versuchsansatz war weitaus höher (ab Versuchstag 36, $> 1 \text{ g L}^{-1}$). Eine Nachinokulation mit an hohe Ammoniumstickstoff-Konzentrationen adaptierten Nitrifikanten erzielte keinen deutlichen Effekt. Der Nitritstickstoff-Gehalt von $10 \pm 4 \text{ mg L}^{-1}$ entsprach in etwa den Werten im Zulauf (Abbildung 36). Der Nitratstickstoff-Gehalt stieg parallel zum Zulauf von 17 auf 306 mg L^{-1} (Abbildung 36).

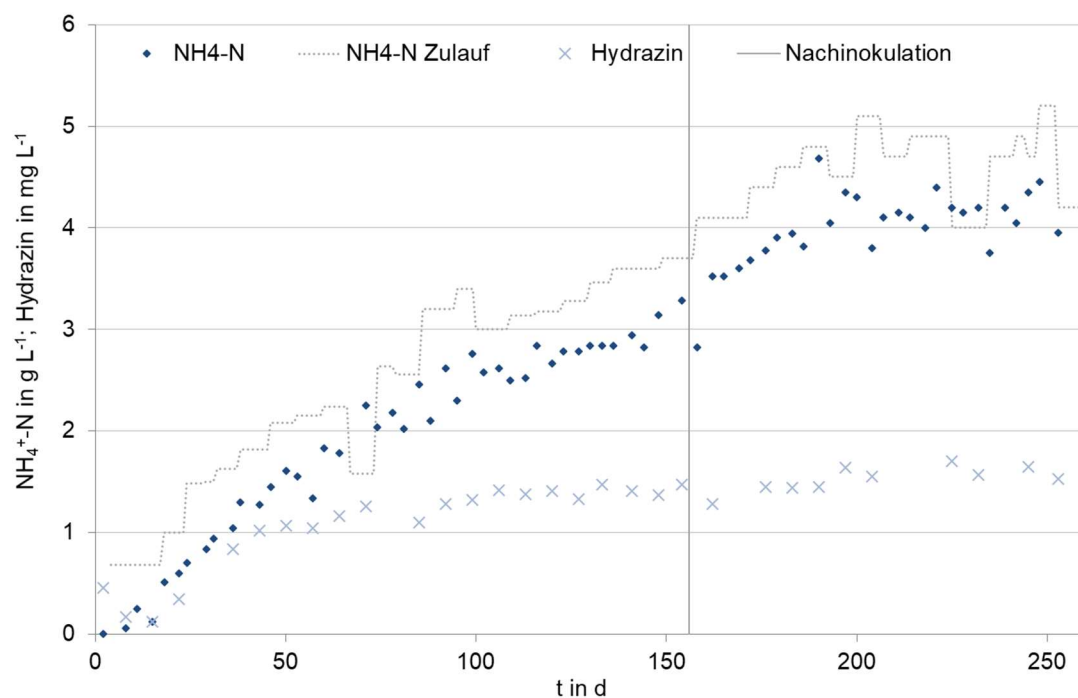


Abbildung 35: Ammoniumstickstoff (NH₄-N)-Gehalt im Zulauf und im Anammox-Reaktor, Hydrazin-Gehalt im Anammox-Reaktor zur Gärrest-Behandlung im Pilotmaßstab

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

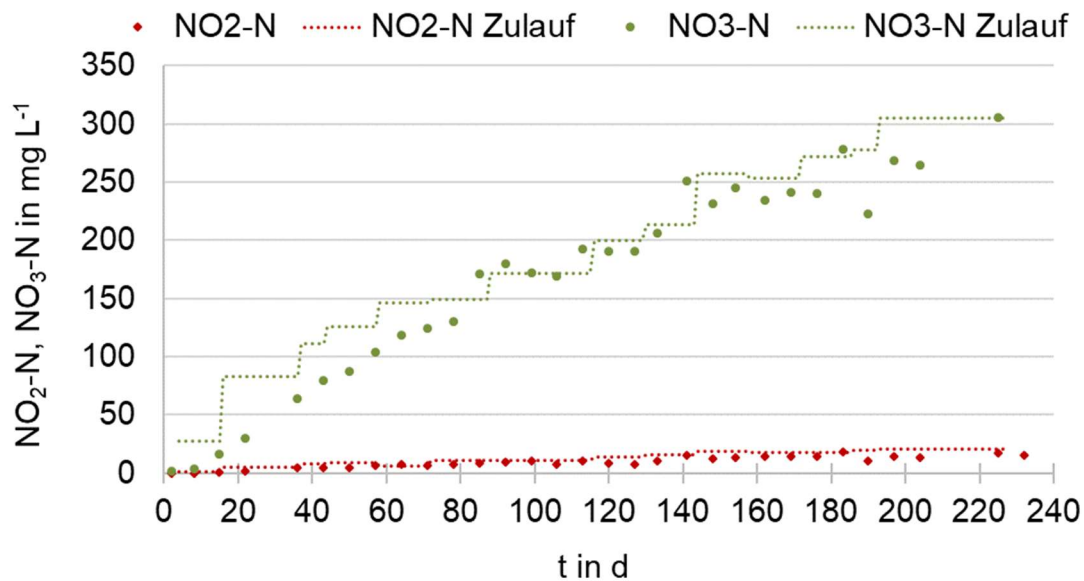


Abbildung 36: Nitritstickstoff ($\text{NO}_2\text{-N}$)- und Nitratstickstoff ($\text{NO}_3\text{-N}$)-Gehalt im Zulauf und im Anammox-Reaktor zur Gärrest-Behandlung im Pilotmaßstab

Das Redoxpotential im Anammox-Reaktor wurde zur Prozessüberwachung kontinuierlich gemessen. Die Messergebnisse sind in Abbildung 37 exemplarisch für einen Zeitraum von 17 h dargestellt. Entsprechend der Belüftungsphase ergab sich ein Redoxpotential von -450 mV (ohne Belüftung) bis -300 mV (während der Belüftung). Der Sauerstoff-Gehalt während der Belüftung lag zwischen $0,5$ und $0,9 \text{ g L}^{-1}$. Laut Yang et al. (2016) ist für den Anammox-Prozess ein Redox-Bereich von -59 bis $+59 \text{ mV}$ optimal [42].

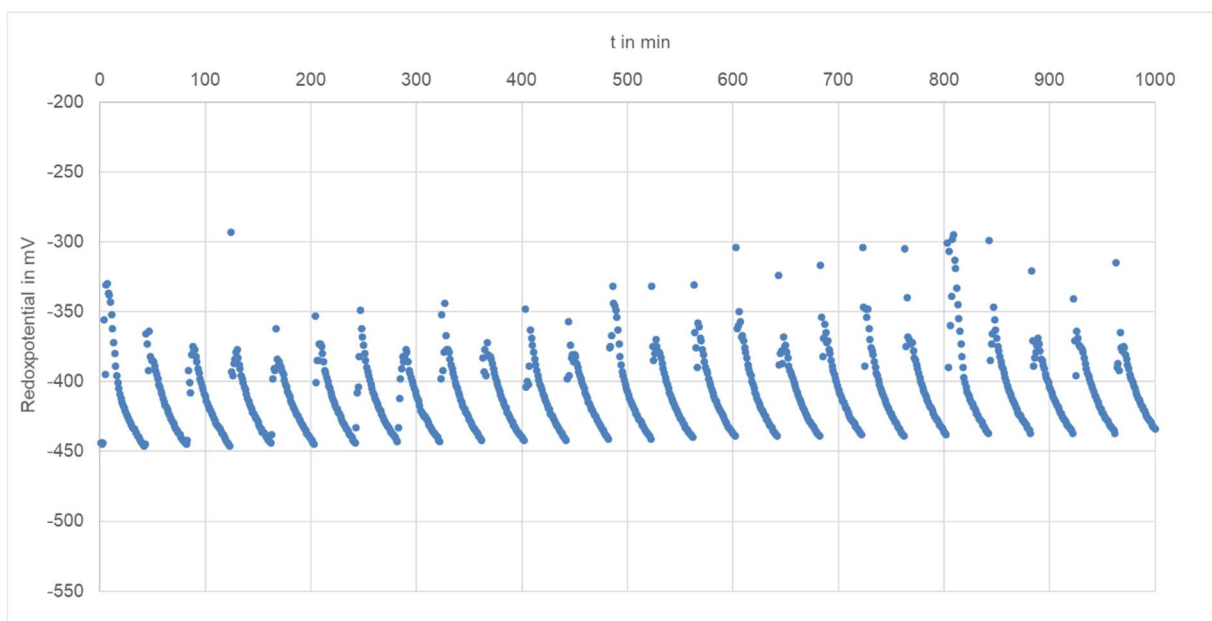


Abbildung 37: Redoxpotential im Anammox-Reaktor zur Gärrestbehandlung im Pilotmaßstab

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Es ergab sich ein Ammoniumstickstoff-Reduktion von maximal 14 % bezogen auf das Ausgangssubstrat (Abbildung 38). Auf Grund der langen Anfahrzeiten für den Anammox-Prozess, war im Labormaßstab erst nach 400 d ein deutlicher Abbau messbar. Auf Grund der begrenzten Projektlaufzeit war dies im Pilotmaßstab nicht umsetzbar. Folgende Optionen zur Optimierung/ Verkürzung der Anfahrzeit wären in Anschlussversuchen zu erproben:

- Stabilere Mikrobiologie durch Granula-Bildung (Biomasserückhalt + bessere Bedingungen, Anammox-Bakterien innen → kaum Sauerstoff, Nitrifikanten außen → mehr Sauerstoff) [5], [26]
- Reduzierung des Ammoniumstickstoff-Gehalts im Substrat durch Wasserzugabe → langsamere Steigerung des Ammoniumstickstoffs ermöglicht Adaptation der Nitrifikanten [32]

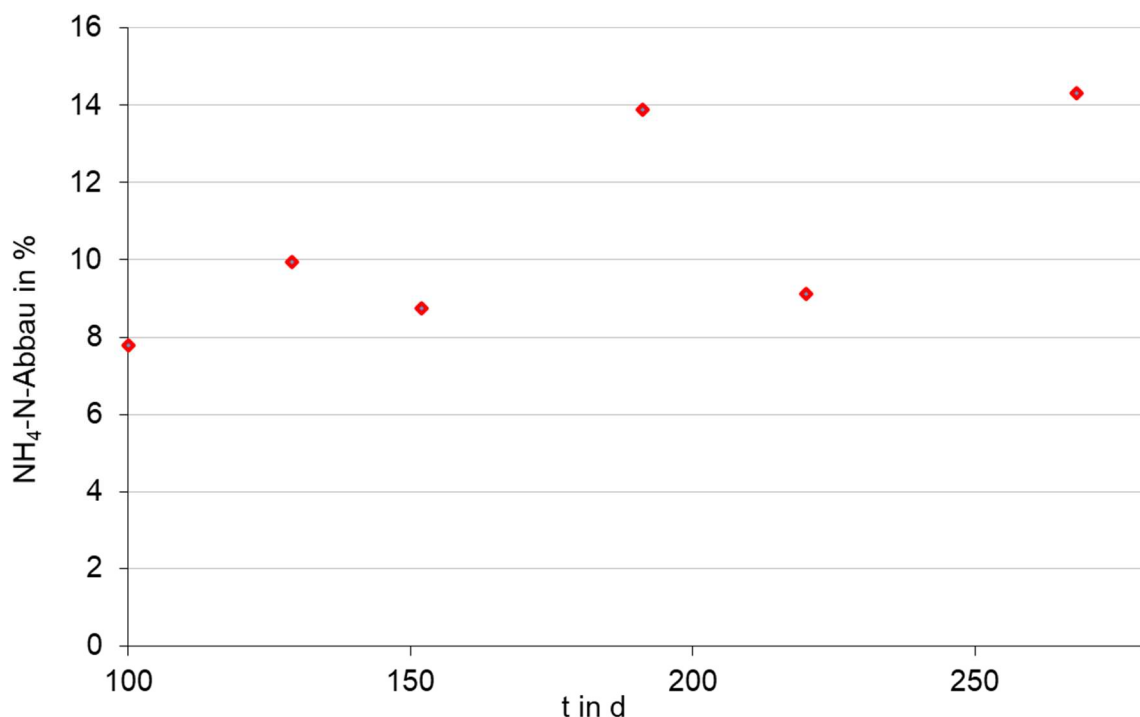


Abbildung 38: Abbau des Ammoniumstickstoffs (NH₄-N) im Anammox-Reaktor

2.4.3 Gärrest-Separation

Eine wichtige Verfahrensstufe der Stickstoffreduzierung ist die Separation von Gärrest, um eine hoch stickstoffhaltige flüssige Phase zu erhalten die dann auch in einer biologischen Verfahrensstufe behandelt werden kann. Wegen der relativ großen Menge an anorganischen Feststoffen, die aus der Geflügelhaltung in den HTK und letztlich auch in den Gärrest gelangen und dem geringen TS-Gehalt, den die biologische Stickstoffreduzierung voraussetzt, ist die Separation verhältnismäßig anspruchsvoll. Übliche Separatoren in der Landwirtschaft benötigen Strukturmaterialien im Ausgangsmaterial (unverdaute Pflanzenfasern) um einen Filterkuchen aufzubauen und so die Funktion zu gewährleisten. Da diese bei HTK und folglich auch im Gärrest aus HTK Monovergärung nicht ausreichend vorhanden sind, sollte der Gärrest mit Flockungsmitteln vorbehandelt werden. Es wurden zunächst Flockungsmittel verschiedener Hersteller in Vorversuchen getestet um das am besten geeignete zu identifizieren. Grund hierfür war, dass die Hersteller keine Abgaben zur Anwendung an Gärresten machen. Hierzu wurden je 500 mL Gärrest nach Herstellerangabe mit Flockungsmittel versetzt und jeweils 1 min bei

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde auf ein Sieb mit einer Maschenweite von 1 mm gleichmäßig verteilt und mit einem Druck von ca. 3,1 kPa (5 kg Gewicht auf einer Kunststoffplatte von 40 cm Durchmesser als Pressung) 5 min entwässert. Untersucht wurden folgende Flockungsmittel: Polychemie CP66C, Biolog Heppix 1A, Separchemie CFL 25, Separchemie PK14H und Separchemie DM 80. Die besten Ergebnisse wurden mit Separchemie DM 80 erzielt. Es entstanden stabile Flocken. Der entstandene Filterkuchen war stichfest und das entstandene Filtrat wies nur noch sehr wenige Feststoffe auf. Im Anschluss wurde nach geeigneter technischer Ausrüstung gesucht. Hierzu wurden zahlreiche Firmen angeschrieben und im In- und Ausland Anlagen mit ähnlichen Ansätzen besichtigt. Als potenziell am geeignetsten erschien der Ovalplatteneindicker der Firma Kugler. Dieser ist speziell für die Separierung von strukturarmen Gemischen entwickelt und verfügt zudem über eine integrierte Vorbehandlung mit Flockungsmitteln. Um die Eignung zu verifizieren, wurden je 5 L Gärrest von jeden der drei Laborreaktoren am DBFZ und der drei untersuchten Biogasanlagen auf ihr Separationsverhalten hin untersucht. Bei den Versuchen sollte zudem die optimale Konzentration an Flockungsmitteln ermittelt werden. Die Versuche wurden bei der Firma Kugler in Auftrag gegeben, um das Verhalten im Ovalplatteneindicker simulieren zu können. Die Untersuchungen ergaben zum einen, dass sich sowohl die Gärreste der Laborreaktoren untereinander als auch die Gärreste der Biogasanlagen kaum voneinander unterschieden. Alle zeigten in etwa dasselbe Verhalten bei der Entwässerung und ließen sich mit Hilfe von Flockungsmitteln sehr gut separieren. Von den eingesetzten Flockungsmitteln zeigte wiederum das polymere Flockungsmittel DM 80 von Separchemie, in Verbindung mit einer Vorbehandlung mit FeCl_3 die besten Ergebnisse. Die beste Wirkung zeigte eine Vorbehandlung mit 10 L/m³ gesättigter FeCl_3 -Lösung mit anschließender Flockung durch 400 L/m³ 0,5% Flockungsmitteldispersion. Im Anschluss wurde durch weitere Versuche die Konzentration an Flockungsmitteln weiter optimiert und der Einsatz von FeCl_3 zur Vorbehandlung bewertet. Dafür wurden nach dem oben beschriebenen Versuchsaufbau Entwässerungsversuche mit verschiedenen Konzentrationen Flockungsmittel und FeCl_3 durchgeführt.

Erwartungsgemäß verlief die Separation mit höheren Konzentrationen an Flockungsmittel besser als mit niedrigen. Das zeige sich daran, dass der TS-Gehalt der gewonnenen festen Phase höher war. Überraschenderweise scheint die Wirkung auf die Separation nur auf der Polymerlösung zu beruhen. Die Ergebnisse der Versuche mit FeCl_3 -Zugabe unterschieden sich kaum von denen ohne FeCl_3 -Zugabe, sowohl die erreichten TS-Gehalte als auch den Abscheidegrad (Verhältnis TS-Menge im Gärrest zu TS-Menge in der festen Phase) betreffend (Abbildung 39, Abbildung 40). Bei den Versuchen, bei denen nur FeCl_3 und keine Polymerlösung zugegeben wurde, waren die Ergebnisse ähnlich zur Behandlung ohne Hilfsstoffe.

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

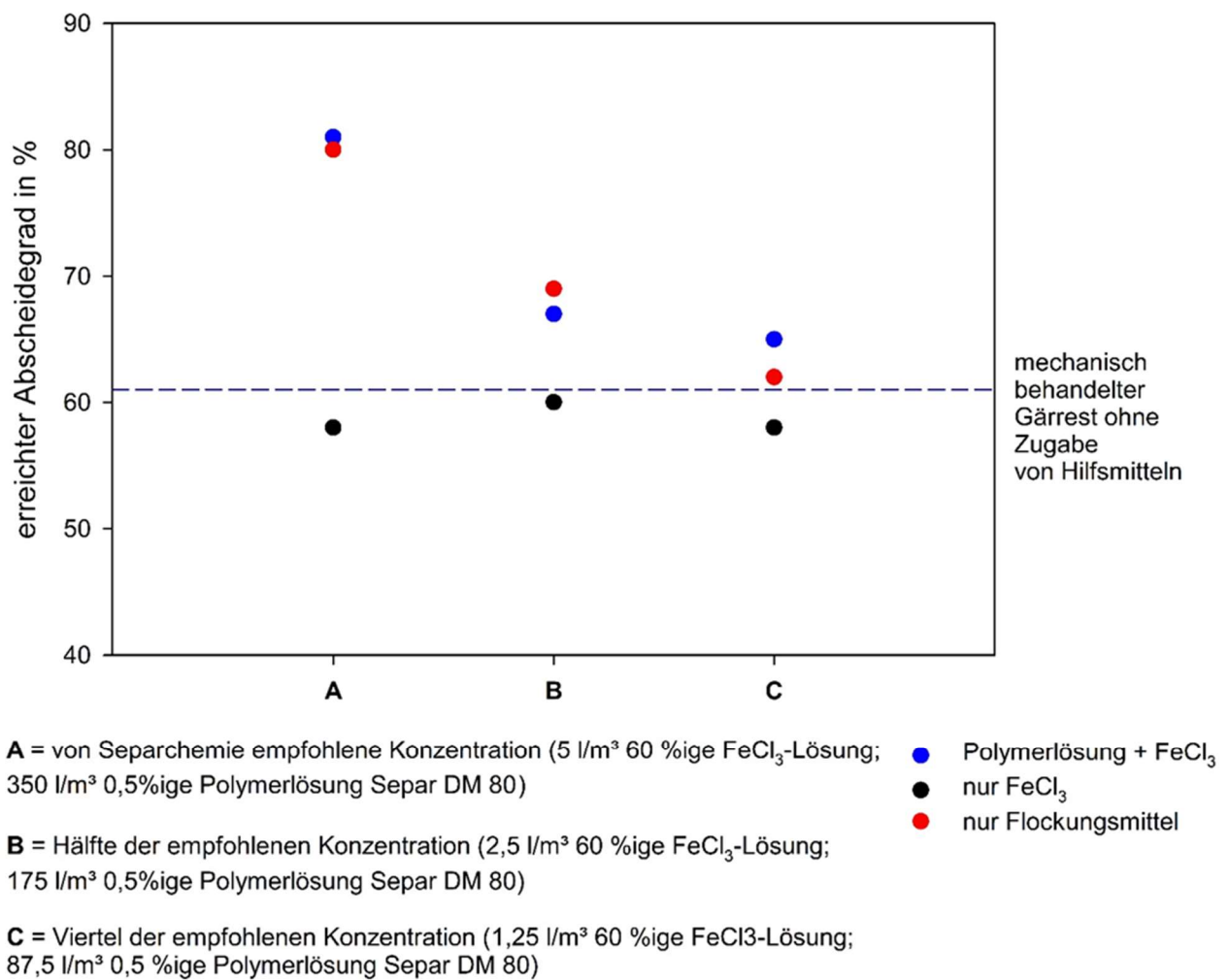
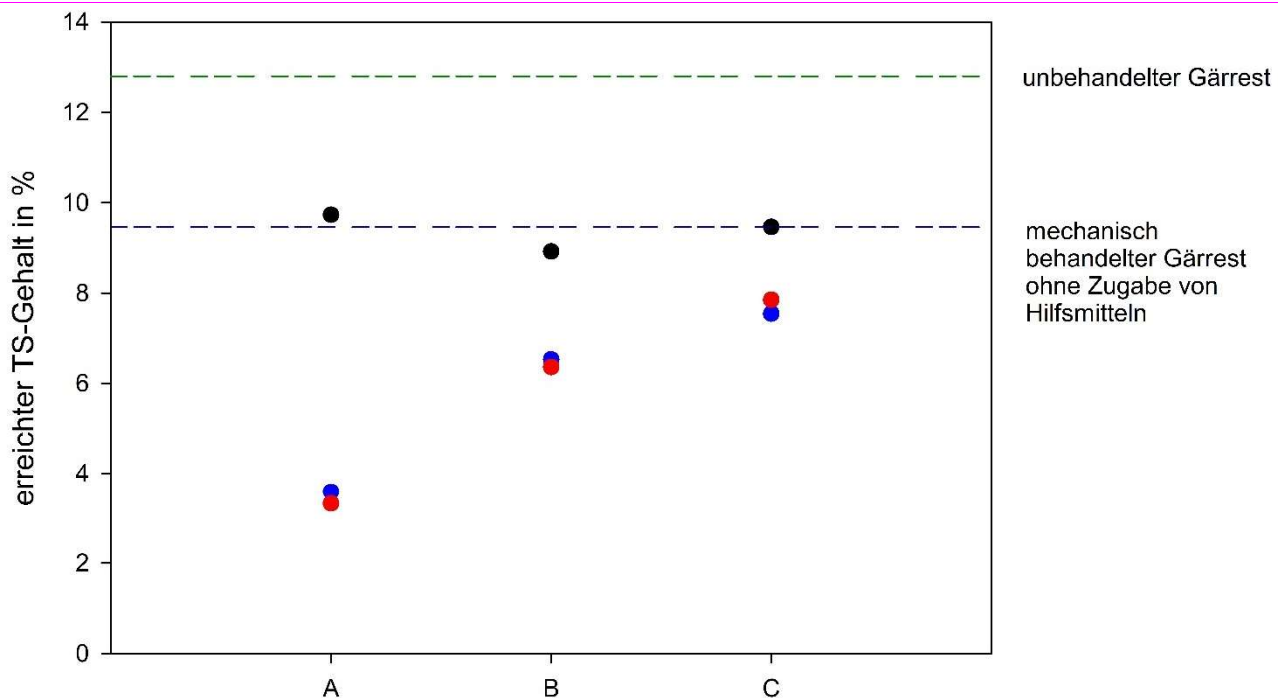


Abbildung 39: Vergleich der erreichten Abscheidegrade in Abhängigkeit von Art und Menge der verwendeten Hilfsstoffe

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse



A = von Separchemie empfohlene Konzentration (5 l/m³ 60 %ige FeCl₃-Lösung; 350 l/m³ 0,5%ige Polymerlösung Separ DM 80)

B = Hälfte der empfohlenen Konzentration (2,5 l/m³ 60 %ige FeCl₃-Lösung; 175 l/m³ 0,5%ige Polymerlösung Separ DM 80)

C = Viertel der empfohlenen Konzentration (1,25 l/m³ 60 %ige FeCl₃-Lösung; 87,5 l/m³ 0,5 %ige Polymerlösung Separ DM 80)

- Polymerlösung + FeCl₃
- nur FeCl₃
- nur Polymerlösung

Abbildung 40: Vergleich der Erreichten TS-Gehalte im behandelten Gärrest, in Abhängigkeit von Art und Menge der verwendeten Hilfsstoffe

Zuletzt wurde die Separation im Pilotmaßstab getestet. Hierzu wurde mit einem eigens hierfür aufgebauten Versuchsstand gearbeitet (Abbildung 41). Die Versuche wurden von AEV organisiert und vorbereitet und in Zusammenarbeit mit der Firma Kugler auf einer der drei Praxisanlagen durchgeführt. Dazu wurde der Ovalplatteneindicker auf die Anlage transportiert und einen Tag von Mitarbeitern der Firma Kugler betrieben. Die Beschickung erfolgte mit Gärrest aus einem Güllefass. Die ausgewählte Anlage setzt bereits größere Mengen HTK als Substrat ein und verfügt zusätzlich über eine Ultraschallhomogenisierung. Dadurch war der anfallende Gärrest besonders arm an Struktur- und Faserstoffen. Der TS-Gehalt im unbehandelten Gärrest betrug ca. 12 %. Prinzipiell konnte der getestete Separator seine Eignung unter Beweis stellen. Durch die Flockungsmittel kann das fehlende Strukturmaterial kompensiert werden. Der erreichte TS-Gehalt in der flüssigen Phase, lag zwischen 1,16 % und 3,07 %, je nach Konzentration der eingesetzten Flockungsmittel. Im Pilotversuch zeigte sich eine Konzentration an Flockungsmitteln von 1,1 L/m³ (bezogen auf das Konzentrat (Handelsform), entspricht 220 L/m³ bei einer 0,5 %igen Lösung (Anwendungsform)) als am besten geeignet. Hierbei wurden TS-Gehalte in der Flüssigphase von 1,61 % erreicht. Interessanterweise konnte beim Pilotversuch eine deutliche positive Wirkung der FeCl₃-Zugabe beobachtet werden. Bei der Verwendeten Konzentration an Flockungsmitteln ergeben sich Kosten von 4,19 € pro m³ Gärrest (nur Kosten für das Polymer).



Abbildung 41: Links) Versuchsaufbau für Test im Pilotmaßstab, Rechts) durch Flockungsmittel entstandene Aggregate im ansonsten homogenen Gärrest

Zusammenfassend erscheint die Separation von Gärrest mittels Scheibenseparator und Flockungsmittel als technisch praktikable Lösung eine flüssige Phase zu gewinnen, welche geeignet ist, um einer biologischen Entstickung zugeführt zu werden. Nachteilig sind die hohen Anschaffungskosten (im Vergleich zu einem konventionellen Separator gleicher Leistung) und der finanzielle Aufwand für die Flockungsmittel. Auch die Umweltverträglichkeit muss beachtet werden. Zwar ist der mit Flockungsmitteln behandelte Gärrest zur Ausbringung auf landwirtschaftlichen Flächen zugelassen, jedoch liegen vom Hersteller keine Angaben zur Abbaubarkeit der polymeren Bestandteile vor.

2.5 AP 6: Massenbilanzierung des gesamten Verfahrens und Übertragungskonzept für Praxisanlagen

Im vorliegenden Projekt war eine Massenbilanzierung erforderlich, um Aussagen treffen zu können, wie sich eine beliebige Erhöhung des Anteils stickstoffreicher Substrate bei gleichzeitiger Verringerung des Anteils von Maisilage auf den Ammoniumstickstoff-Gehalt, den TS-Gehalt im Fermenter und die erzeugte Biogasmenge auswirkt. Zum anderen bildete die Massenbilanzierung die Grundlage für die Auslegung großtechnischer Anlagen und die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.

2.5.1 Vorgehensweise bei der Bilanzierung

Bei der Erstellung der Massenbilanzen zu den Anlagen im Labor-, Pilot- und Praxismaßstab wurde wie folgt vorgegangen:

1. Aufnahme eines Verfahrensfließbildes der BGA
2. Ermittlung aller relevanten Daten zur Anlage (Reaktorvolumina, BHKW-Leistung, Methanaufbereitung,...) und Prozessführung, idealerweise Einsicht in Betriebstagebuch
3. Ermittlung von Daten zu den Substraten und Gärresten, wann und wie lange wurden welche Substrate mit welcher Qualität eingesetzt

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

4. Festlegung der Probenahmestellen, Beprobung, Analyse und Auswertung der gesammelten Proben
5. Vereinfachung des Verfahrensfliessbildes zum Massenbilanzierungstool, Zusammenfassung von Anlagenkomponenten, Grundlage des Massenbilanzierungstools: Methodenhandbuch [27]
6. Ermittlung des Biogasertrages auf Basis des Biogaspotentials der einzelnen Substrate bzw. Anpassung der Potentiale bei Validierung der einzelnen BGA
7. Parametereingabe in das Massenbilanzierungstool, Abschätzung nicht messbarer Parameter und Startwerte anhand von Erfahrungswerten
7. Konvergenzkontrolle, ggf. sequenzielle Berechnung (erforderlich bei Kreislaufprozessen)
8. Validierung der Massenbilanz, Anpassung bestimmter Prozessparameter an gemessene Werte (z.B. Parameter der Separation)

2.5.2 Massenbilanz für Stickstoffentfernung nach dem Prinzip der Nitrifikation/ Denitrifikation

Da bislang kein Massenbilanzierungstool für aerobe Verfahren zur Stickstoffentfernung vorhanden war, das mit dem Bilanzierungstool für Biogasanlagen kompatibel ist, wurde im Rahmen dieses Projektes ein entsprechendes Tool entwickelt. Dieses Bilanzierungstool erforderte zusätzliche Komponenten zur Bilanzierung von Nitrit- und Nitratstickstoff sowie des organisch gebundenen Stickstoffs (TKN), auch unter der Annahme, dass Nitrit- und Nitratstickstoff im anaeroben Milieu der BGA sofort wieder zu Ammoniumstickstoff reduziert werden. Für die Massenbilanzierung der Nitrifikation/ Denitrifikation wurden folgende Stoffwechselprozesse berücksichtigt:

- oTS Oxidation zu CO_2 und Ammoniumstickstoff
- Nitrifikation (Nitritation): Oxidation von Ammoniumstickstoff zu Nitritstickstoff
- Nitrifikation (Nitratation): Oxidation von Nitritstickstoff zu Nitratstickstoff
- Denitrifikation: Reduktion von Nitratstickstoff zu N_2

Die oTS-Oxidation zu CO_2 und Ammoniumstickstoff findet bei der Bilanzierung von Kläranlagen kaum Berücksichtigung. Aus bilanztechnischen Gründen wurde dieser Prozess der Nitrifikation/ Denitrifikation vorgeschaltet. Die Modellierung aller Stoffwandlungsprozesse erfolgte als Reaktion nullter Ordnung. Die Umsätze der einzelnen Prozesse wurden auf Basis der mittels Laborkläranlage ermittelten Daten (2.3.1) durch Parameteranpassung validiert. Das Prinzipschema zur Massenbilanzierung der Nitrifikation/ Denitrifikation von Gärrest mittels Laborkläranlage ist Abbildung 42 zu entnehmen. Der berechnete Abbau an Gesamtstickstoff betrug 46,3 %, der gemessene 41,9 %.

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

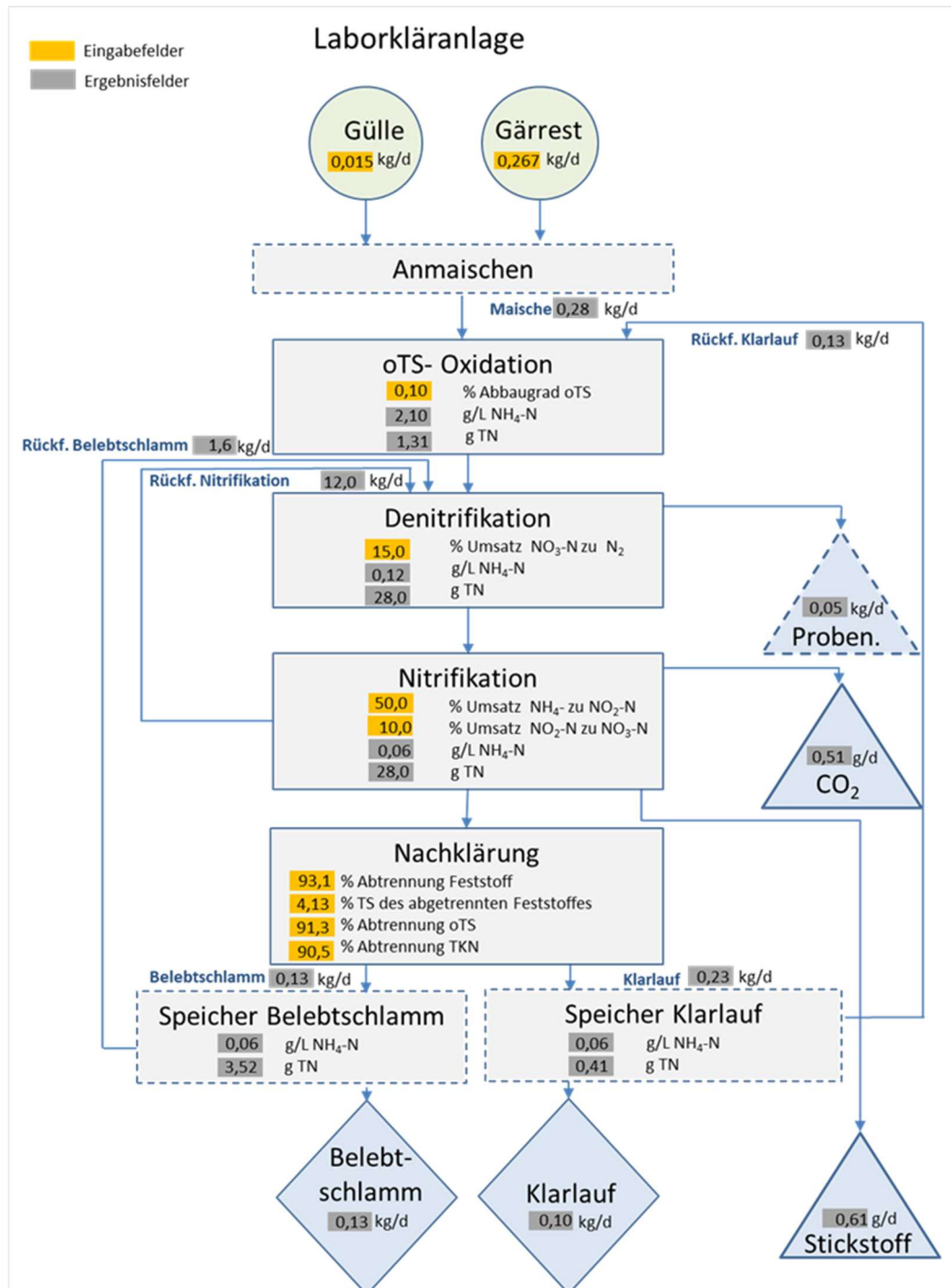


Abbildung 42: Prinzipschema zur Massenbilanzierung der Nitrifikation/ Denitrifikation von Gärrest mittels Laborkläranlage, Rückf., Rückführung; Proben., Probenahme; NH₄-N, Ammoniumstickstoff; TN, Gesamtstickstoff (Summe aus TKN, NO₂-N und NO₃-N); NH₄-N Belebtschlamm bezogen auf L Wasser

2.5.3 Validierung der Massenbilanzen der Praxisanlagen

Die Validierung erfolgte auf Basis der für den verwendeten Substratmix ermittelten Prozessdaten (Leistung BHKW, Gasbildung, TS Fermenter, Ammoniumstickstoff-Gehalt im Fermenter). Bei der Validierung ist zu beachten, dass sich die Praxisanlagen in keinem stationären Zustand befanden. Zum anderen fielen gemessene TS-Werte auf Grund von Sedimentationsvorgängen in der Regel immer

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

niedriger aus, als berechnete Werte. Die Validierung der Massenbilanz (Vergleich berechneter zu tatsächlich gemessenen Werten) zu BGA I ist Tabelle 9 zu entnehmen.

In BGA I wurde ein Teil des produzierten Biogases zu Biomethan aufbereitet. Die gemessene BHKW-Leistung war daher geringer als die berechnete.

Tabelle 9: Validierung der Massenbilanz für BGA I

Parameter	Einheit	berechnet	gemessen
Leistung BHKW	kW el	1704	1190
Gasbildung	m ³	18056	20000
TS Fermenter	%	11,04	15
Amoniumstickstoff Fermenter	g/L Wasser	3,85	4,18

Die Massenbilanz-Validierung zu BGA II und BGA III sind Tabelle 10 und Tabelle 11 zu entnehmen. Bei allen Validierungen wurde eine gute Übereinstimmung erreicht.

Tabelle 10: Validierung der Massenbilanz für BGA II

Parameter	Einheit	Fermenter groß		Fermenter klein		Nachgärer	
		berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen
Leistung BHKW	kW el	924	900				
TS Fermenter	%	9,82	9,81	8,19	8,19	9,11	8,34
Amoniumstickstoff Fermenter	g/L Wasser	4,8	4,8	2,85	2,85	4,94	4,94

Tabelle 11: Validierung der Massenbilanz für BGA III

Parameter	Einheit	berechnet	gemessen
Leistung BHKW	kW el	528	570
TS Fermenter	%	11,3	13,13
TS nach Separation	%	7,78	7,5
Amoniumstickstoff Fermenter	g/L Wasser	6,4	6,4

2.5.4 Optimierungsvorschläge für die Praxisanlagen

Auf Grund von Erfahrungswerten aus vorangegangenen Projekten ist eine Erhöhung der Ammoniumstickstoff-Konzentration auf bis zu 10 g L⁻¹ möglich [34]. Um einen gewissen Puffer (Vermeidung einer Prozesshemmung) zu bieten, wäre ein Wert von 5 bis 5,5 g L⁻¹ denkbar. Anhand der Analysendaten der Gärreste aus den Praxisanlagen ergab sich für BGA I ein Spielraum von 1,6 g L⁻¹ potenzieller Erhöhung des Ammoniumstickstoff-Gehalts im Gärrest. Bei BGA II und III war der Wert zwischen 5 und 5,5 g L⁻¹ bereits gegeben und eine Reduzierung des Ammoniumstickstoff-Gehalts mittels aerober Behandlung zwingend erforderlich, um den stickstoffreichen Substratanteil weiter zu steigern.

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Wie stark die stickstoffreichen Substratanteile erhöht werden können, um diesen Wert zu erreichen, konnte mittels Massen- und Stickstoffbilanz nur theoretisch berechnet werden. Zu diesem Zweck wurde zu jeder Praxisanlage ein Laborreaktor betrieben (2.1) und das Upscaling in den Pilotmaßstab für BGA III umgesetzt (2.4). Die Bilanzierung erfolgte auf Basis von einem am DBFZ vorhandenen Massenbilanzierungstool für die 3 Praxisanlagen und die Anlagen im Labor- und Pilotmaßstab [27].

Im Folgenden werden die Konzepte und Optimierungsvorschläge für die 3 Praxisanlagen erläutert. In Abbildung 43 ist der Ist-Zustand für BGA I erläutert. Hier kam ein großer Anteil der Biogasproduktion aus der Maissilage (Maissilage > Rübenmus > HTK, Abbildung 44). Der Großteil des TKN kam aus dem HTK (HTK > Maissilage > Schweinegülle). Die Schweinegülle trug nicht wesentlich zur Biogasproduktion bei, hatte aber einen entscheidenden Beitrag als TKN-Quelle. Bei Erhöhung der HTK-Menge von 13 auf 20 t d⁻¹ würde ein Ammoniumstickstoff-Gehalt < 5 g L⁻¹ resultieren. Bei entsprechend adaptierter Mikrobiologie ist diese Konzentration nicht hemmend und somit keine Entstickung notwendig.

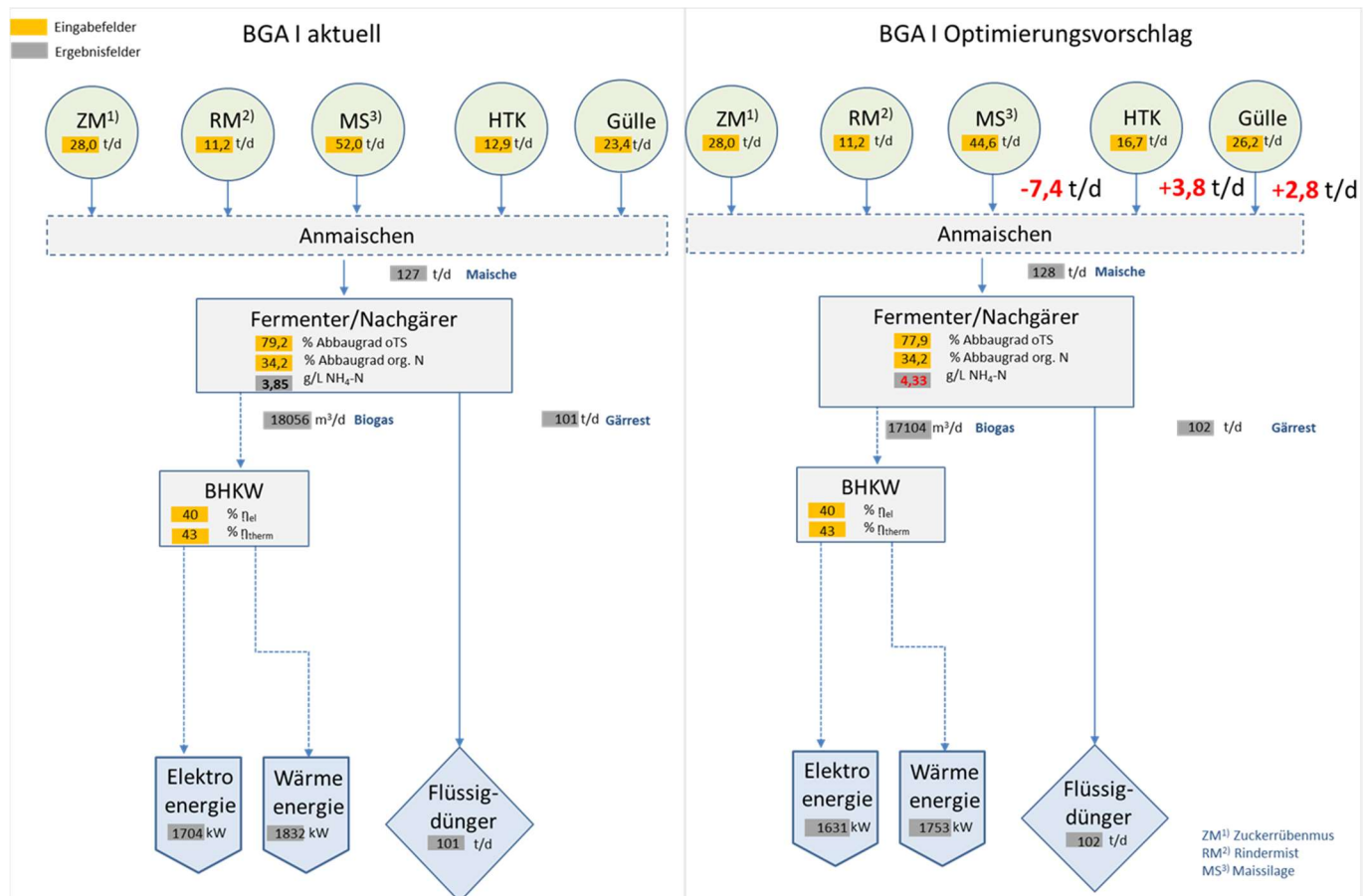


Abbildung 43: Prinzipschemata zum Ist-Zustand und zur Optimierung von BGA I

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

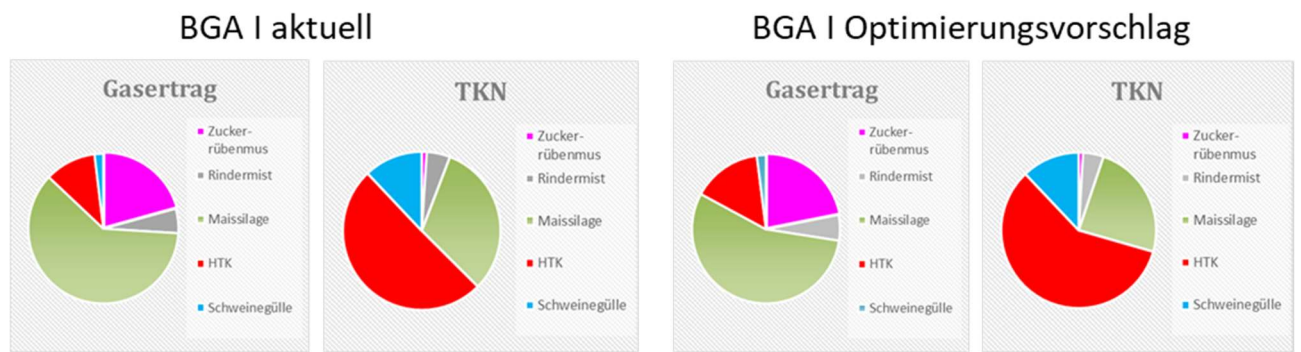


Abbildung 44: Substratanteile an Gasertrag und TKN auf Basis der Massenbilanz für Ist-Zustand und Optimierung von BGA I

In Abbildung 45 ist der Ist-Zustand für BGA II erläutert. Hier kam bereits ein großer Anteil der Biogasproduktion aus dem HTK (HTK > Maissilage > Gülle, Abbildung 46). Auch der Großteil des TKN kam aus dem HTK (HTK > Gülle). Im Optimierungsvorschlag konnte Maissilage vollständig durch Erhöhung des HTK-Anteils ersetzt werden (bei gleichbleibender Leistung). Um dabei den Ammoniumstickstoff-Gehalt bei 5 – 5,5 g L⁻¹ zu halten, war biologische Stickstoffentfernung notwendig. Es wurde eine Entfernung von 80 % Ammoniumstickstoff angesetzt [31]. Die Separation erfolgt bei der Gesamtmenge des Gärrestes (Zielwert TS = 4 %). Nur ein Teilstrom davon wird anschließend der Stickstoffentfernung zugeführt. Auch wenn die vollständige Substitution von Maissilage durch HTK hier möglich wäre, ist dies auf Grund der aktuellen Substratpreise nicht wirtschaftlich (HTK wird in diesem Fall zugekauft, 2.7.1).

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

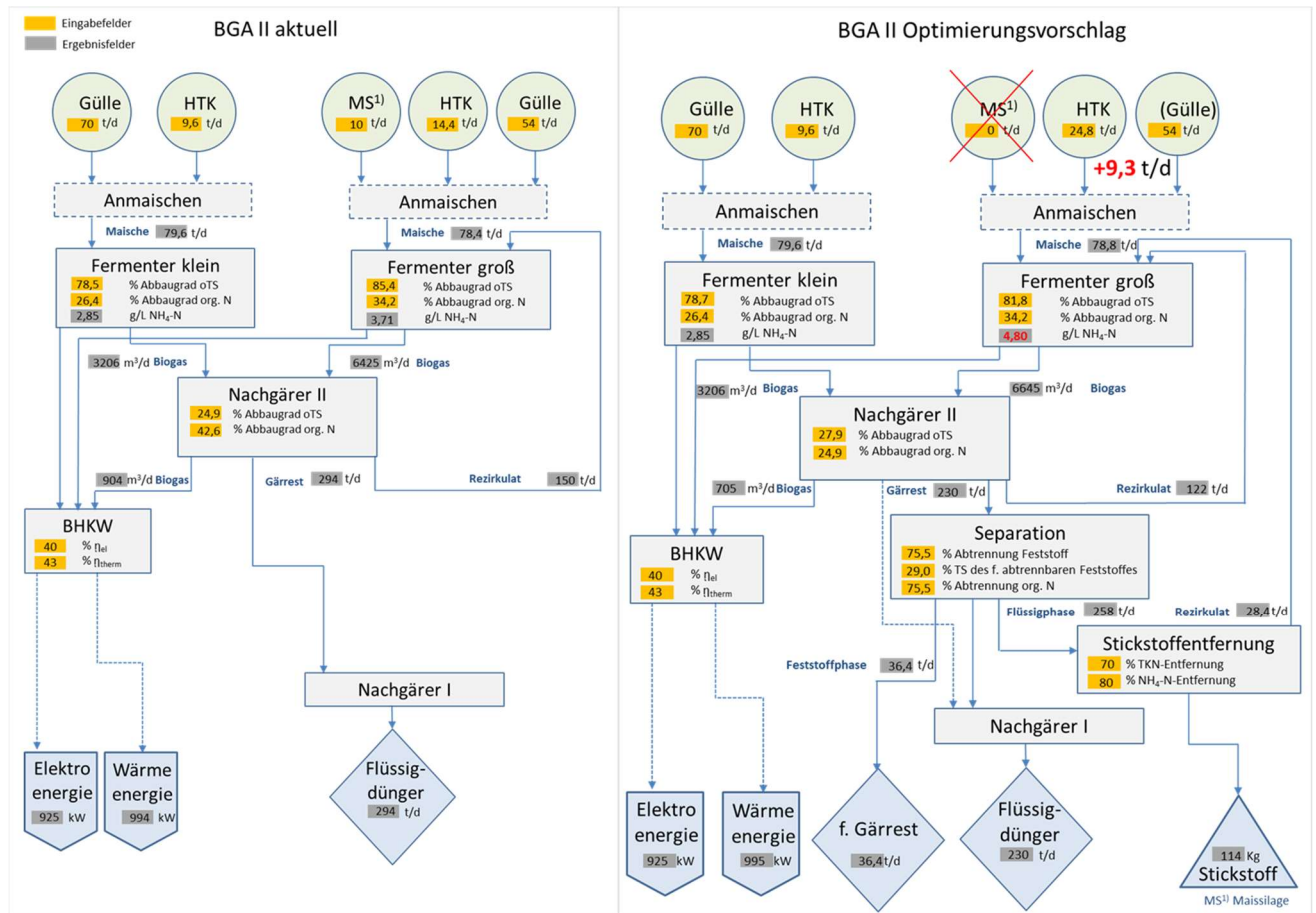


Abbildung 45: Prinzipschemata zum Ist-Zustand und zur Optimierung von BGA II

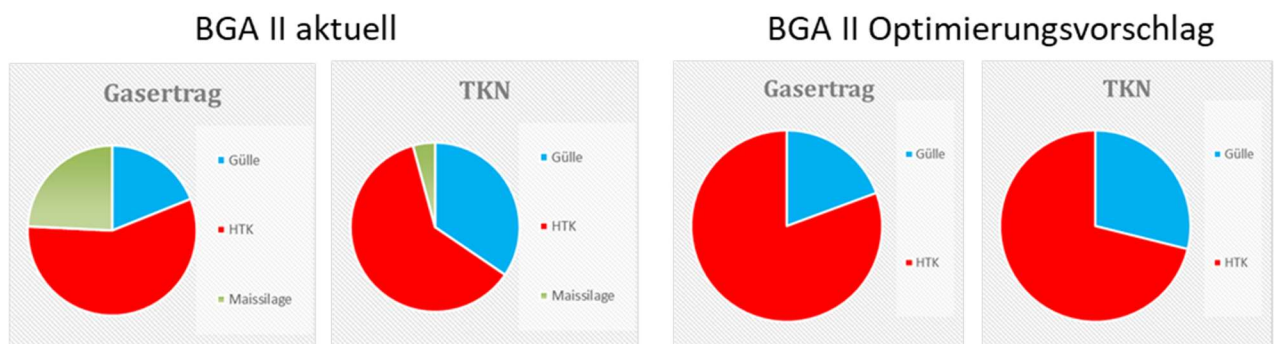


Abbildung 46: Substratanteile an Gasertrag und TKN auf Basis der Massenbilanz für Ist-Zustand und Optimierung von BGA II

In Abbildung 47 ist der Ist-Zustand für BGA III erläutert. Hier kam ein großer Anteil der Biogasproduktion aus Maissilage und Getreideschrot (Maissilage > Getreideschrot > HTK > Rindermist, Abbildung 48). Der Großteil des TKN kam aus dem HTK (HTK > Getreideschrot > Rindermist > Maissilage). Ohne Stickstoffentfernung lag der Ammoniumstickstoff-Gehalt im Gärrest der Anlage (Ist-Zustand) bereits bei 8 g L⁻¹. Im Optimierungsvorschlag wurde mittels Ergänzung der Stickstoffentfernung der Ammoniumstickstoff-Gehalt auf 5,3 g L⁻¹ gesenkt. Dabei wurden nur 16 % des Gesamtstickstoffs in elementaren Stickstoff umgewandelt. Positiv ist auch, dass sich der Anteil an Gesamtstickstoff in der Flüssigphase des Gärrestes (Flüssigdünger) von 35 % auf 13 % verringert hat. Der größte Teil des

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

abgeschiedenen Stickstoffs ist in transportwürdiger Form enthalten geblieben (separierter Feststoff, Belebtschlamm).

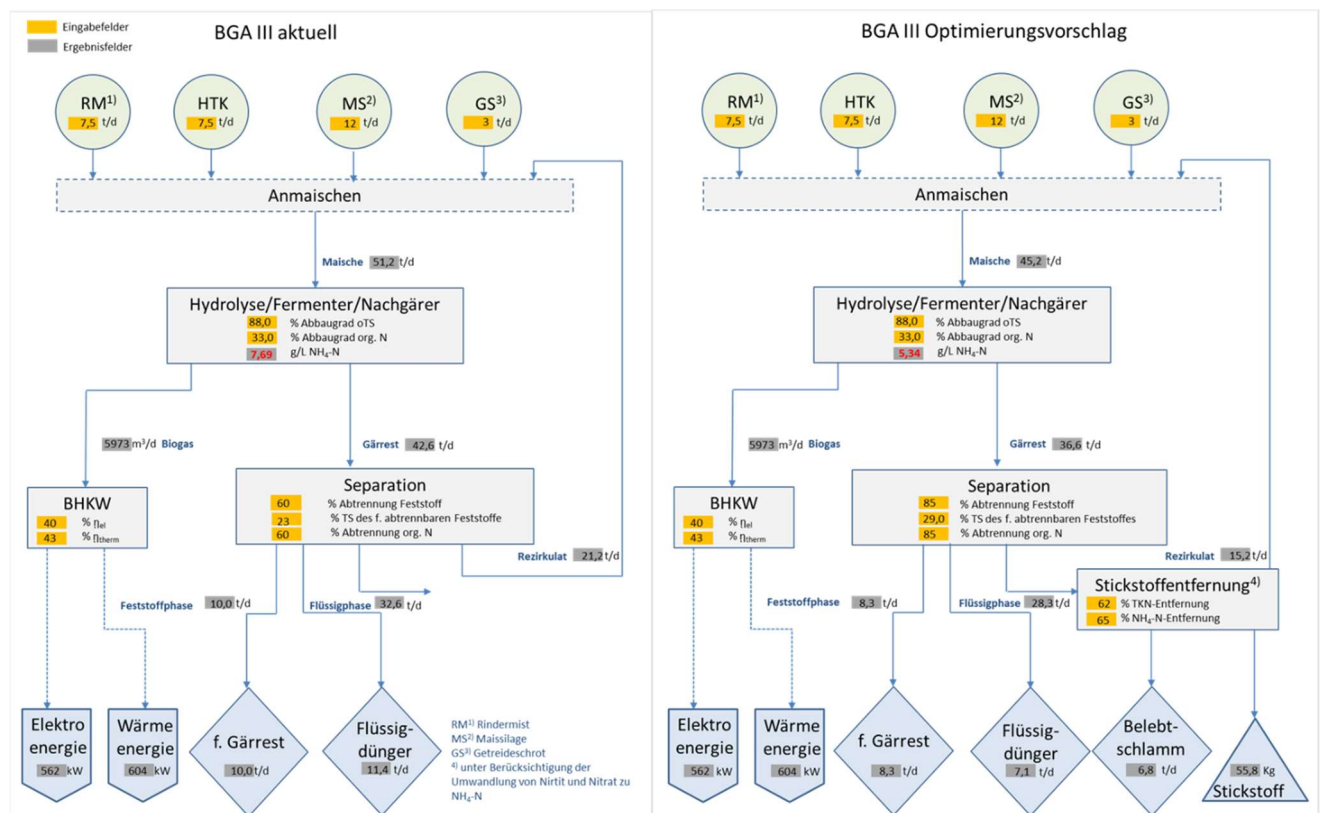


Abbildung 47: Prinzipschemata zum Ist-Zustand und zur Optimierung von BGA III

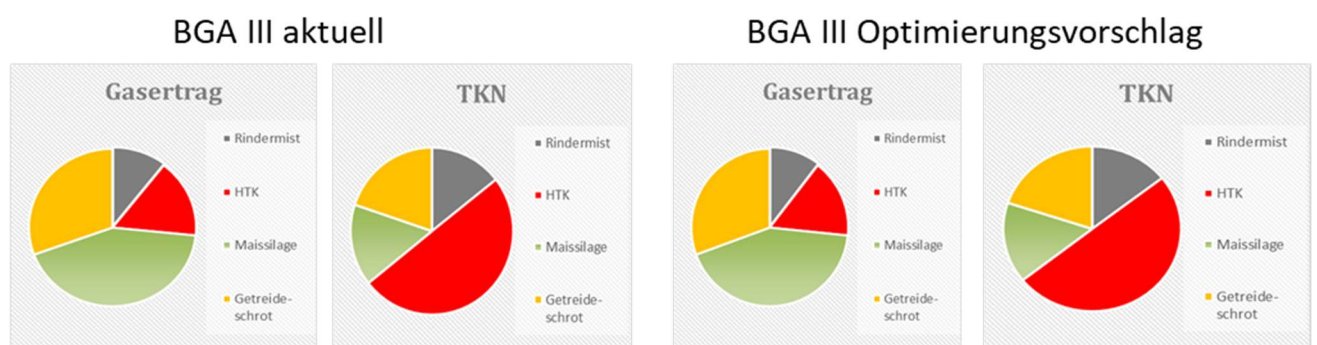


Abbildung 48: Substratanteile an Gasertrag und TKN auf Basis der Massenbilanz für Ist-Zustand und Optimierung von BGA III

2.6 AP 7: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der Verfahren zur biologischen Stickstoffreduzierung

Ziel dieses Arbeitspaketes war es Aussagen zur generellen Eignung der in AP 4 und 5 untersuchten aeroben Verfahren für die geplanten Anwendungen zu treffen. Dabei wird eine Differenzierung zwischen Anammox und Nitrifikation/ Denitrifikation getroffen. Für die Betrachtung einer Praxisanlage (zwei Varianten) wird auf das Modell der BGA III (2.1) zurückgegriffen, deren Substrat bereits in der Laborphase untersucht und auch in der Pilotanlage eingesetzt wurde. Die Massenbilanz der Anlage ist unter 2.5.4

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

(Abbildung 47) dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden beide Varianten der Praxisanlage (Nitrifikation/ Denitrifikation und Anammox) auf der Grundlage dieser Massenbilanz ausgelegt, dimensioniert und kalkuliert (Abbildung 49).

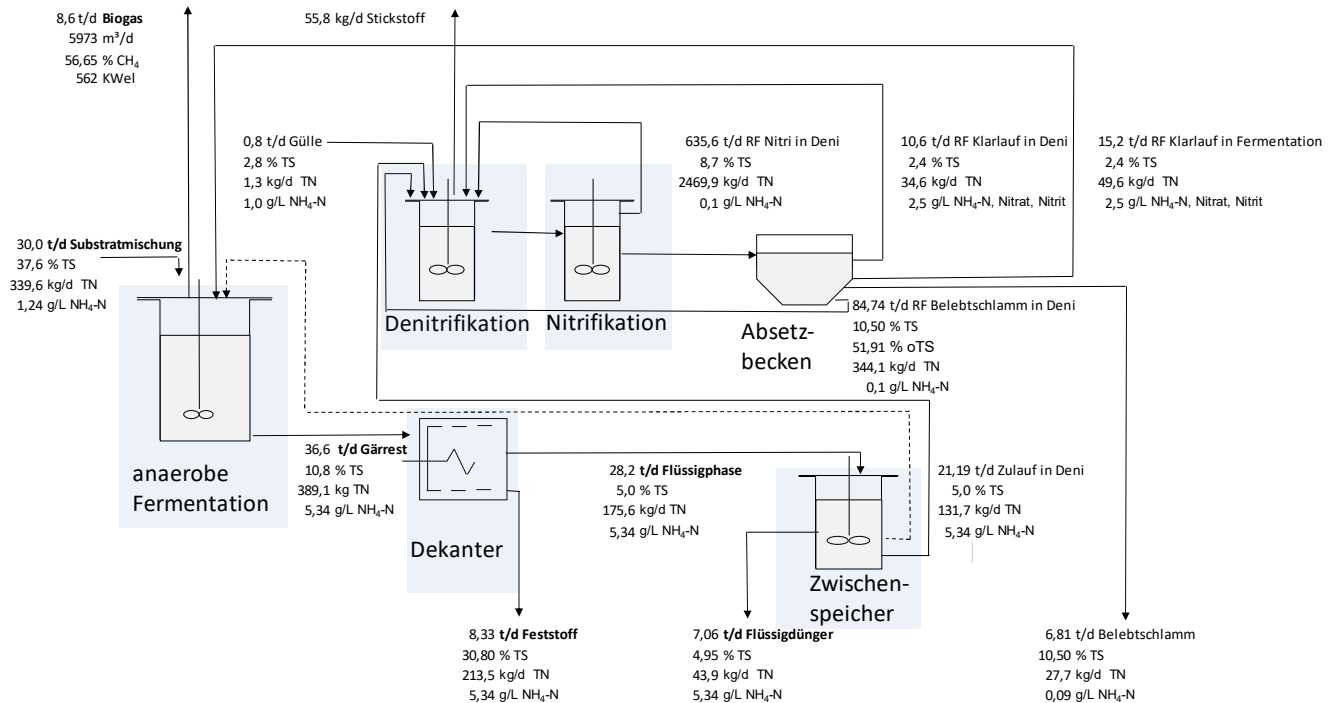


Abbildung 49: Massenbilanz zur Vergärung stickstoffreicher Substrate und aerober Gärrestbehandlung für BGA III; TN, Gesamtstickstoff (Summe aus TKN, NO₂-N und NO₃-N); NH₄-N, Ammoniumstickstoff; RF, Rückführung; Nitri, Nitrifikation; Deni, Denitrifikation

2.6.1 Praxisanlage zur Behandlung von Gärrest mittels Nitrifikation/ Denitrifikation

Für die Variante Nitrifikation/ Denitrifikation wurden die Prozessparameter der Laborkläranlage (2.3) auf den vergrößerten Maßstab skaliert. Ziel des Anlagenkonzeptes ist es, den für den Anmischprozess mit frischem Substrat benötigten Teil des separierten Gärrestes so weit von Ammoniumstickstoff zu befreien, so dass eine Hemmung der anaeroben Biologie im Hauptfermenter der Biogasanlage vermieden werden kann.

Im Folgenden soll die Praxisanlage kurz beschrieben werden (Abbildung 50). Der flüssige Gärrest aus der Fest/Flüssig Separation wird über die Excenterschneckenpumpe (1) zum Nitrifikationstank (2) gefördert. Im Nitrifikationstank erfolgt die Umwandlung von Ammonium (NH₄⁺) in Nitrit (NO₂⁻) und die weitere Oxidation zu Nitrat (NO₃⁻). Hierfür ist eine Belüftung erforderlich, um den notwendigen Sauerstoff für diesen aeroben Prozess bereitzustellen. Um den Sauerstoffgehalt zu überwachen und eine optimale und wirtschaftliche Betriebsweise sicher zu stellen, verfügt der Nitrifikationstank über eine Sauerstoffmessung. Zur Erzeugung der erforderlichen Druckluft wird ein Drehkolbengebläse verwendet, welches Umgebungsluft ansaugt und die am Boden des Nitrifikationstankes installierten Membranbelüfter versorgt. Über einen Frequenzumrichter kann die Drehzahl des Gebläses gesteuert und damit die Förderleistung (Luftmenge) und der Sauerstoffgehalt im Nitrifikationstank dem aktuellen Bedarf angepasst werden kann. Der nitrifizierter Gärrest läuft im Freigefälle in die Denitrifikationsstufe

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

(4) über. Im Denitrifikationstank erfolgt der Abbau von Nitrat zu molekularem Stickstoff (N_2). Hierfür ist eine Absenkung der Konzentration an gelöstem Sauerstoff durch Sauerstoffzehrung der aeroben Biologie erforderlich, welche Stress bei bestimmten Aerobiern erzeugt. Unter solchen Bedingungen sind diese Mikroben in der Lage Nitrat aufspalten und elementaren Stickstoff abgeben. Aus diesem Grund wird der Denitrifikationstank nicht belüftet und nur durch zwei Rührwerke in Umwälzung gehalten. Um den Wirkungsgrad des Prozesses zu erhöhen, wird eine Teilmenge des denitrifizierten Gärrestes mittels einer Kreiselpumpe (3) zurück in den Nitrifikations Tank gepumpt. Die damit erreichte Wiederholung des Prozesses verbessert die Stickstoffentfrachtung. Nach erfolgter Behandlung wird stickstoffentfrachteter Gärrest aus dem Denitrifikationstank über eine Kreiselpumpe (5) entnommen und zum Nachklärer (6) gefördert. Der Nachklärer ist ein klassischer Schwerkraftklärer. Als Bauform wurde ein Rundbecken mit Räumerrück (7) gewählt. Ziel des Klärprozesses ist es, Biomasse des Nitrifikation/ Denitrifikationsprozesses abzutrennen, in den Prozess zurückzuführen, oder als überschüssigen Klärschlamm zu entsorgen. Der Klarlauf des Nachklärer kann dann in einem Pufferbehälter (9) (Lagune, Rundbehälter oder ähnliches) zwischengespeichert und bei Bedarf mittels einer Tauchmotorpumpe (10) als Rezirkulat dem Anmischprozess der Biogasanlage zugesetzt werden. Der überschüssige Schlamm kann problemlos ebenfalls in der Biogasanlage als Substrat eingesetzt werden, um damit zusätzliche Energie zu erzeugen.

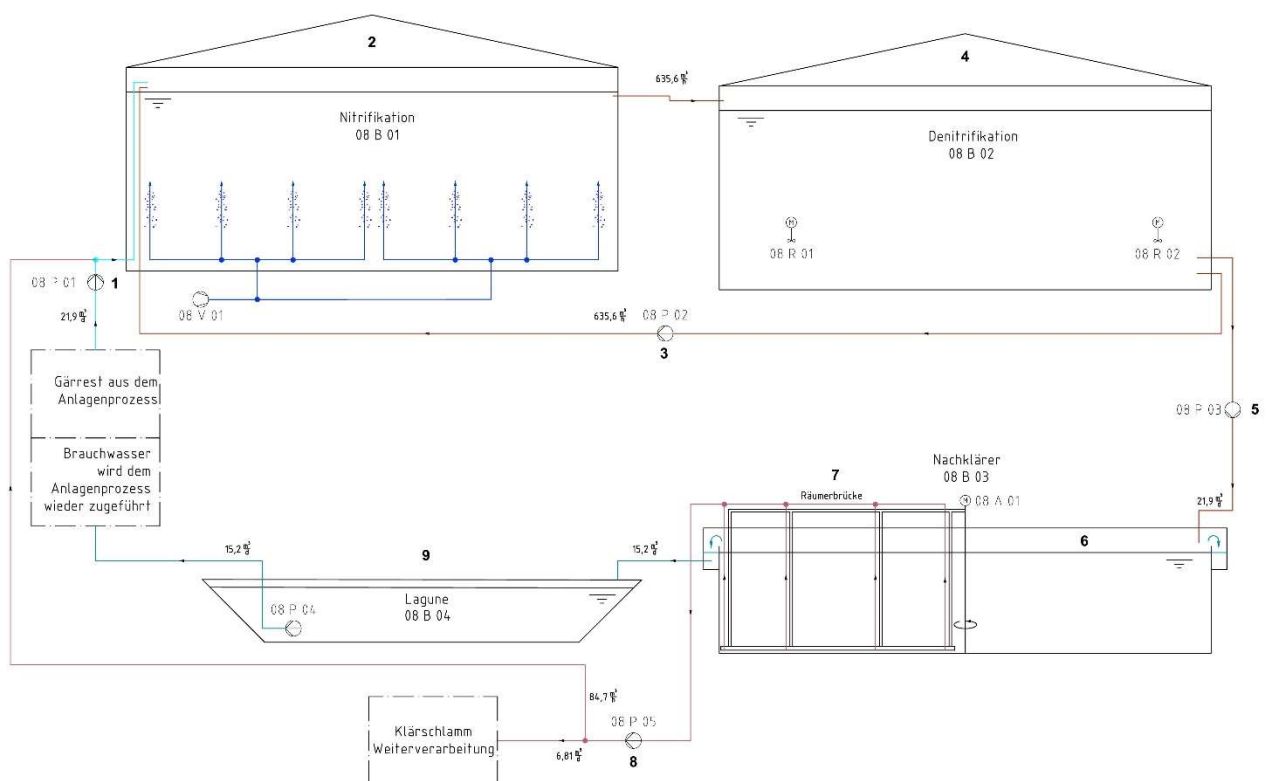


Abbildung 50: Schematischer Aufbau Praxisanlage zur Behandlung von Gärrest mittels Nitrifikation/ Denitrifikation

Die Bauweise ist Abbildung 51 zu entnehmen. Sowohl der Nitrifikationstank (1) als auch der Denitrifikationstank (2) werden als monolithische Stahlbetonbehälter ausgeführt. Als Dachkonstruktion wird jeweils Foliendach mit Gurtunterkonstruktion gewählt. Der Nachklärer (3) wird ebenfalls als

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Stahlbetonbehälter ausgeführt. Die Räumbrücke besteht aus einer feuerverzinkten Stahlkonstruktion. Maschinegebäude (5) und Gebläse- und Raum (4) werden als Stahlgerüst mit Sandwich-Platten auf einer entsprechend gegründeten Bodenplatte ausgeführt.

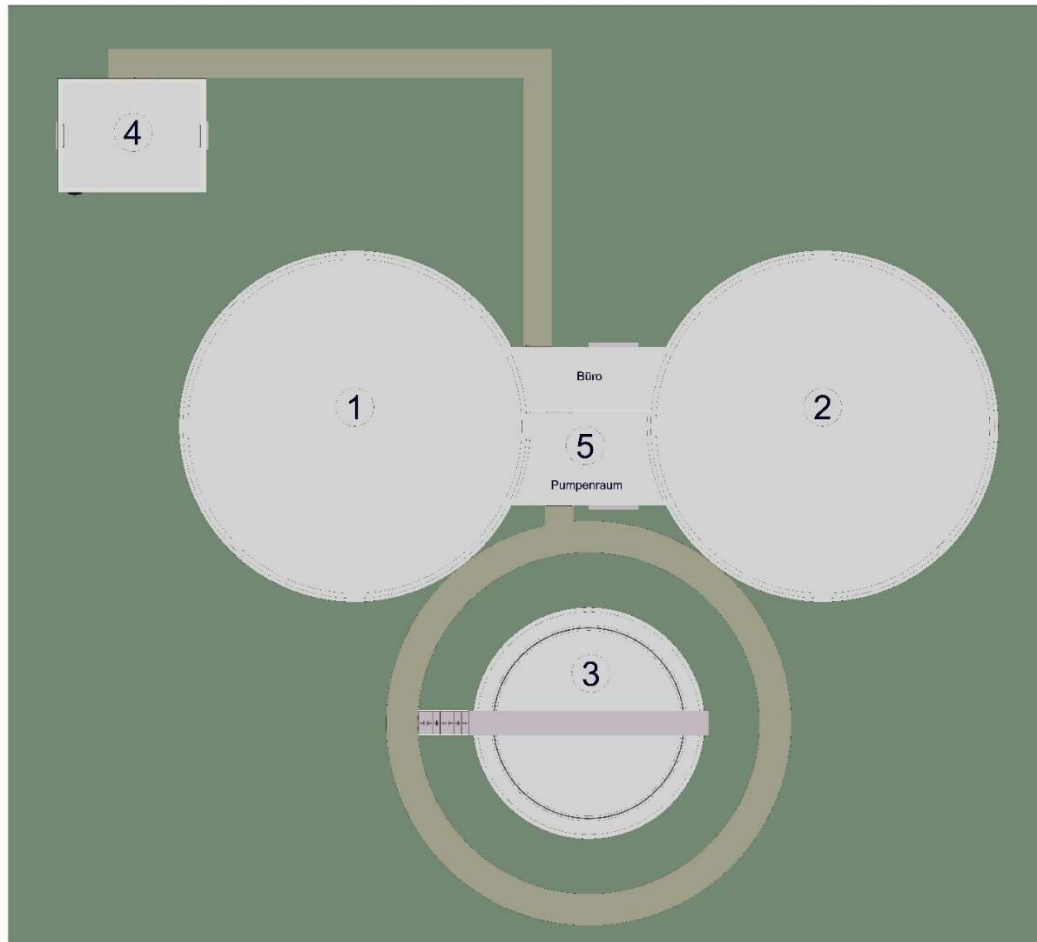


Abbildung 51: Bauweise der Praxisanlage zur Behandlung von Gärrest mittels Nitrifikation/ Denitrifikation

2.6.2 Praxisanlage zur Behandlung von Gärrest mittels Anammox Verfahren

Die Anammox Anlage wurde anhand der am DBFZ installierten Pilotanlage (2.4) auf den vergrößerten Maßstab skaliert. Die Zielsetzung ist dabei mit der für die Nitrifikation/ Denitrifikation identisch.

Abbildung 52 zeigt den schematischen Aufbau der Praxisanlage zur Gärrestbehandlung mittels Anammox-Verfahren. Im Folgenden soll die Praxisanlage kurz beschrieben werden. Im Unterschied zur Nitrifikation/ Denitrifikation wird bei Anammox mit einem Batchverfahren gearbeitet. Die erforderliche Verweilzeit beträgt ca. 4 Tage. Dies macht es erforderlich, dass zwei Behälter im alternierenden Betrieb eingesetzt werden. Dabei kann jeweils aus einem der beiden Behälter behandeltes Rezirkulat zum Anmischen mit frischem Substrat entnommen werden, während der andere Behälter befüllt wird oder sich im Prozess der Deammonifikation befindet. Der flüssige Gärrest aus der Fest-Flüssig-Separation wird über die Excenterschneckenpumpe (1) zu einem der beiden Anammoxbehälter (1) oder (2) gepumpt. In beiden Anammoxbehältern läuft alternierend ein Programm zu Belüftung, beziehungsweise Durchmischung über Rührwerke. Die Belüftungsphase dient der Bildung von Nitrid, welches als Nährstoff für die

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Anammoxbakterien benötigt wird. In der unbelüfteten Phase laufen die Rührwerke um den Behälterinhalt zu durchmischen. Während der Belüftungsphase sind die Rührwerke ausgeschaltet. Da der Anammoxprozess eine gleichbleibende Temperatur von 40 °C benötigt, werden beide Behälter mit einer Heizung ausgestattet. In jedem der beiden Anammoxbehälter befinden sich jeweils ein Redox-Potentialmessung sowie eine Leitfähigkeitsmessung um den Prozess zu überwachen. Ist in einem der Anammoxbehälter (1) oder (2) die Deammonifikation abgeschlossen, wird das Rezirkulat über die Pumpe (4) entnommen und entweder direkt, oder über einen Puffertank (5) dem Anmischprozess der Biogasanlage zugeführt. Bei Zwischenlagerung im Puffertank erfolgt die Förderung zum Anmischprozess mittels einer Tauchmotorpumpe (6). Vor Entnahme von Rezirkulat aus dem jeweiligen Anammox-tank wird Schlamm in den Behältern sedimentiert, um die wertvollen Anammox-Bakterien möglichst nicht mit dem Rezirkulat auszutragen. Überschussschlamm ist bei diesem Prozess nicht zu erwarten.

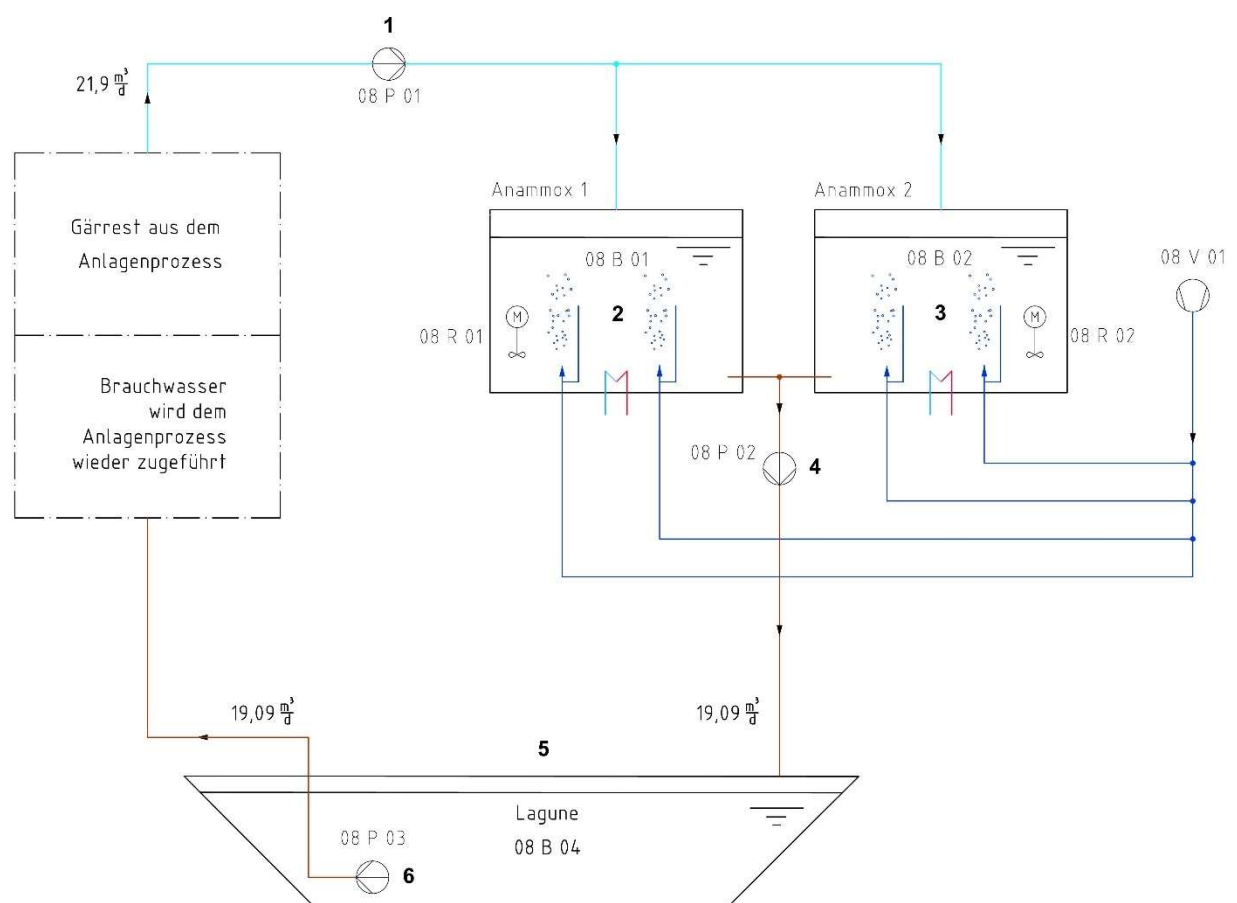


Abbildung 52: Schematischer Aufbau Praxisanlage zur Behandlung von Gärrest mittels Anammox-Verfahren

Die Bauweise ist Abbildung 53 zu entnehmen. Die Anammoxbehälter (1) und (2) werden als Stahlbetonbehälter mit Betondecke ausgeführt. Maschinegebäude (3) und Gebläseraum (4) werden als Stahlgerüst mit Sandwich Platten auf einer entsprechend gegründeten Bodenplatte ausgeführt.

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

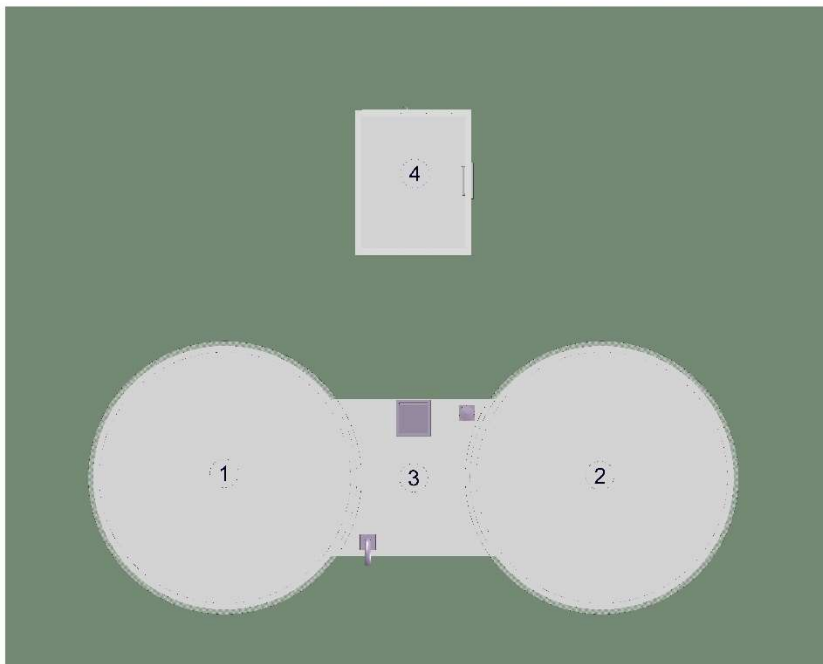


Abbildung 53: Bauweise der Praxisanlage zur Behandlung von Gärrest mittels Anammox-Verfahren

2.6.3 Vergleich der beiden Varianten Nitrifikation/ Denitrifikation und Anammox

Als Kriterien eines Vergleiches der beiden untersuchten Varianten werden die Investitionskosten, die Betriebskosten sowie eine Abschätzung zur Prozessstabilität bilden.

Vergleich der Investitionskosten:

Bezeichnung	Nitrifikation/Denitrifikation	Anammox
Bauwerke	270.000,- €	131.250,- €
Sonstige Bauleistungen	168.750,- €	87.500,- €
Technische Ausrüstung	171.450,- €	108.850,- €
Elektro-/Steuerung/Messtechnik	83.300,- €	56.175,- €
Engineering und Montage	201.000,- €	122.850,- €
Transporte	5.000,- €	5.000,- €
Summe	899.555,- €	511.625,- €

Die Investitionskosten für den Anammox Prozess liegen bei ca. 57% im Vergleich zu einer Anlage für die Nitrifikation/ Denitrifikation. Dies liegt im Wesentlichen darin begründet, dass die erforderlichen Bauleistungen auf Grund der kleineren Behältervolumina mit 50 % deutlich geringer sind. Ein Nachklärer wird beim Anammoxverfahren nicht benötigt. Die Investitionskosten für technische Ausrüstung und Montage liegen für Anammox bei etwa 63% der Kosten für Nitrifikation/ Denitrifikation.

Vergleich der Betriebskosten

Bezeichnung	Nitrifikation/Denitrifikation	Anammox
Elektroenergie	102.142,- €/a	37.735,- €/a
Personalaufwand	11.700,- €/a	11.700,- €/a
Ersatzteile und Verbrauch	5.000,- €/a	5.000,- €/a
Finanzierung 15 Jahre	85.800,- €/a	48.418,- €/a
Summe	204.642,- €/a	102.853,- €/a

Auch bezüglich der Betriebskosten stellt sich das Anammox Verfahren gegenüber der Nitrifikation/ Denitrifikation deutlich günstiger dar. Dies liegt insbesondere an den Kosten für Elektroenergie, die nur 37% der Kosten für die Nitrifikation/ Denitrifikation liegen. Dies liegt daran begründet, dass für die Belüftung der der Anammox Anlage wesentlich weniger Sauerstoff benötigt wird, als für die Nitrifikation in Kombination mit der Denitrifikation. Anammox ist ein Anaerober Prozess. Auch die im Vergleich deutlich geringeren Behältervolumina beim Anammox Verfahren geringere Umwälzenergie reduzieren die Kosten für Elektroenergie. Weiterhin liegen natürlich auch die Finanzierungskosten auf Grund der geringeren Investition beim Anammox Verfahren deutlich günstiger. Die Behandlungskosten für Gärrest pro gereinigtem Kubikmeter liegen für die Nitrifikation/ Denitrifikation bei 26,46 €/m³ und für Anammox bei 13,30 €/m³.

Prozessstabilität

Aus den Ergebnissen der Labor- und Pilotversuche beim DBFZ lässt sich ableiten, dass sich der biologische Prozess für die Nitrifikation/ Denitrifikation sowohl für Gärrest als auch für Gülle leicht etablieren lässt und die Prozessstabilität als sehr gut zu bewerten ist. Die anfangs nicht optimale Abbauleistung war auf ein ungenügendes Nährstoffverhältnis zurückzuführen. Dies konnte durch die Zufuhr zusätzlicher, leicht abbaubarer Kohlenstoffverbindungen behoben werden. Hierfür wurde anfangs Essigsäure eingesetzt, die später durch deutlich wirtschaftlichere Rohgülle ersetzt werden konnte. Die Etablierung einer stabilen Anamnoxbiologie zur Gärrestbehandlung ist deutlich schwieriger. Hier spielen die langsamen Vermehrungsraten für die Anamnoxbakterien in Verbindung mit den extrem hohen Ammoniumkonzentrationen im Gärrest sicher eine entscheidende Rolle. Die NH₄-N Konzentrationen liegen immerhin ca. um das 100fache höher als bei der klassischen Abwasserbehandlung, wo das Anamnoxverfahren inzwischen gut etabliert ist.

Schlussfolgerungen zur Praxisanlage

Grundsätzlich können die beiden Verfahren Nitrifikation/ Denitrifikation für Praxisanlagen eingesetzt werden. Die Behandlungskosten sind im Fall der Nitrifikation/ Denitrifikation als hoch zu bewerten, dafür ist das Verfahren als sehr betriebssicher und stabil einzuschätzen. Das Anammox Verfahren zeichnet sich durch geringere Investitions- und Betriebskosten aus, als Nachteil muss aber die schwer zu etablierende Biologie und die im Vergleich zur Nitrifikation/ Denitrifikation geringere Abbaurate gelten. Die hier betrachtete Praxisanlage ist mit einer Rezyklatmenge von täglich rund 21 m³ klein. Dies hat in beiden betrachteten Fällen (Nitrifikation/ Denitrifikation und Anammox) zur Folge, dass sowohl die spezifischen Investitionskosten sowie teilweise auch die spezifischen Betriebskosten hoch sind. Es ist zu erwarten,

dass größere Anlagen hier deutlich günstigere spezifische Investitions- und Betriebskosten für das Verfahren aufweisen.

2.7 AP 8: Bewertung ökonomischer und ökologischer Aspekte für das gesamte Verfahren bezogen auf die Praxisanlagen

Ziel des Arbeitspakets war die Auswertung zur weiteren Optimierung des gesamten Prozesses unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten. Dazu erfolgte eine Energie- und Stoffbilanzierung des Verfahrens anhand der Praxisbeispiele (2.5) und die Bewertung der CO₂-Einsparung und deren ökonomischen und ökologischen Auswirkungen bezüglich RED II (Erneuerbare-Energien-Richtlinie). Es wurden Einsparungspotentiale bezüglich verminderter/ vermiedener Transportkosten für den Transport von Gülle/ Gärrest aus den Überlastgebieten in die Betrachtung der Wirtschaftlichkeit einbezogen. Schließlich erfolgte die Prüfung möglicher Optimierung durch zusätzliche Schritte, um die ökologisch und ökonomisch bestmögliche Lösung zu finden.

2.7.1 Wirtschaftlichkeit

Um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beurteilen zu können, sollte zunächst das Einsparpotential der möglichen Substratumstellung bewertet werden (bezogen auf den reinen Einkaufspreis der Substrate). Hierzu wurden die Kosten für Substrate vor und nach der Umstellung berechnet. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden für die Anlagen je Substrat nur ein Preis verwendet. In der Praxis ist damit zu rechnen, dass die Preise je nach Bezugsquelle recht unterschiedlich ausfallen können. Hier spielen besonders auch Transportkosten eine Rolle. Für den Bezug der Substrate wurden die in Tabelle 12 gezeigten Kosten angesetzt. In Tabelle 13 sind die eingesetzten Ausgangsstoffe vor und nach der vorgeschlagenen Substratumstellung aufgeführt.

Tabelle 12: Nettopreise für den Bezug verschiedener Substrate (Preise auf Basis von Betreiberbefragungen und des Maispreis-Rechners der LWK Niedersachsen, [23])

Substrat	Preis
Rindergülle	3,5 €
Rindermist	3,5 €
Putenmist	20 €
Hühnertrockenkot	20 €
Maissilage	35 €
Grassilage	35 €
GPS-Silage	35 €

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Tabelle 13: Anteile der Substratzusammensetzung in % und Einsparpotential

		BGA III	BGA II	BGA I
Vor Umstellung	Maissilage	44,4	48,1	37,6
	Rindermist	27,8		9,3
	HTK	16,7	51,9	10,8
	Zuckerrübe			22,9
	Schweinegülle			19,4
	Getreideschrot	11,1		
Nach Umstellung	Maissilage	35,6	35,2	32,3
	Rindermist	27,8		9,3
	HTK	27,8	64,8	13,6
	Zuckerrübe			22,9
	Schweinegülle			21,5
	Getreideschrot	11,1		

Das Einsparpotential durch die verringerten Substratkosten belaufen sich bei BGA III auf ca. 29.000 € pro Jahr, bei BGA II auf ca. 38.000 € pro Jahr und BGA I auf ca. 120.000 € pro Jahr. Dies entspricht einer prozentualen Einsparung von 3 % bei BGA III, 7 % bei BGA II und 5 % bei BGA I (bezogen auf die Werte vor der Umstellung). Hierzu ist zu erwähnen das der kalkulierte HTK Preis mit 20 €/t recht hoch angesetzt ist. In der Praxis wären auch Werte von 10 €/t oder weniger realistisch. Da die Einsparungen bei den drei Anlagen auf den Preisvorteil von HTK gegenüber Maissilage beruhen würden die Einsparungen dementsprechend kräftiger ausfallen. Neben dem Preisen für den Bezug der Substrate sind auch deren Qualität bzw. deren Eignung für die Verwertung in der Biogasanlage entscheidend. Eine Tonne Rindergülle kostet weniger als eine Tonne Maissilage, bringt aber auch sehr viel weniger Biogas. Ebenso bringt ein HTK mit einem hohen TS-Gehalt proportional mehr Biogas als ein HTK mit niedrigen TS-Gehalt. Zur Beurteilung ist es hilfreich den spezifischen Preis in Cent pro erzeugter kWh zu betrachten (Tabelle 14). Die Werte aus Tabelle 14 zeigen das HTK trotz des geringen Preises bei der Beschaffung nicht unbedingt das günstigste Substrat ist. HTK A und B unterscheiden sich im Hinblick auf den TS-Gehalt. HTK A entspricht dem HTK der auch zu Fütterung der Laborfermenter genutzt wird und weist einen TS-Gehalt von 26,2 % auf. Im Hinblick auf den TS-Gehalt handelt es sich damit um einen HTK von mittlerer bis niedrigerer Qualität. Je nach Haltungsform sind bei HTK auch TS-Gehalte von über 40 % möglich. Zum Vergleich, und um den Einfluss des TS-Gehaltes auf den spezifischen Preis zu zeigen, enthält Tabelle 14 auch HTK B, dieser entspricht mit einen TS von 40 % einen hochwertigen HTK. Für beide Substrate sind Preise von ca. 20 €/t realistisch. Bei einem Bezugspreis von 10 €/t verringern sich die spezifischen Kosten auf 4,3 Cent/kWh für HTK A bzw. 2,8 Cent/kWh für HTK B.

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Tabelle 14: Substratkosten bezogen auf Gasertrag

Substrat	Kosten
Rindergülle	5 $\frac{\text{Cent}}{\text{kWh}}$
Rindermist	1,9 $\frac{\text{Cent}}{\text{kWh}}$
Putenmist	5,9 $\frac{\text{Cent}}{\text{kWh}}$
HTK A	8,5 $\frac{\text{Cent}}{\text{kWh}}$
HTK B	5,6 $\frac{\text{Cent}}{\text{kWh}}$
Maissilage	7,5 $\frac{\text{Cent}}{\text{kWh}}$
Grassilage	10,0 $\frac{\text{Cent}}{\text{kWh}}$
GPS-Silage	10,4 $\frac{\text{Cent}}{\text{kWh}}$

Wird Biogas nicht verstromt, sondern zu Biomethan aufbereitet, so kann durch Handeln mit Emissionszertifikaten ein Mehrerlös generiert werden. Grund hierfür ist, das Biomethan aus Gülle und Mist (hierzu zählt auch HTK) eine negative CO₂-Billanz aufweist (-100 g CO₂/MJ). Die Erlöse beim Verkauf des Biomethanes werden zu einem Großteil aus dem Verkauf der THG-Quote gewonnen. Bei einem durchschnittlichen aktuellen Angebot (Stand 27.07.2023) lag der Gesamterlös bei 27,6 Cent/kWh, wovon 23,4 Cent/kWh auf die THG-Quote entfallen (Biomethan aus 100 % Gülle und Mist). Da der THG-Quoten-Handel an der Börse stattfindet, sind die Preise jedoch Schwankungen unterworfen und letztendlich auch von der politischen Entwicklung abhängig. Beim Einsatz von Substratkombinationen berechnet sich der THG-Quoten-Preis anteilig über den Anteil der Substrate. Von den drei untersuchten Anlagen wandelt nur BGA I Biogas in Biomethan um. Bei BGA I würde der Anteil an Gülle und Mist von 63,4 % auf 68,8 % steigen. Der Anstieg ist zu klein um hier eine Änderung der THG-Quoten Erlöse zu bewirken. Jedoch ist dieses Modell für Betreiber von Biomethanaufbereitungsanlagen die mit Nachwachsenden Rohstoffen als Energielieferanten arbeiten sehr interessant.

Die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses kann Anhand der Kosten für die Gärrestseparierung, die Entstickung sowie den gestiegenen Düngewert (Verkaufspreis) des Gärrestes beurteilt werden. Zum leichteren Verständnis wurden die Prozesskosten in Cent/kWh umgerechnet. Als Berechnungsgrundlage dient ein Substratmix aus 60 % HTK und 40 % Maissilage, was im Wesentlichen dem Substratmix der BGA III vor der Umstellung entspricht. Bei diesem Substratmix fallen pro erzeugter kWh elektrischer Energie 0,0027 m³ Gärrest an, wobei der in den Laborfermentern eingesetzte HTK mit einem TS-Gehalt von 26,2 % berücksichtigt wurde (HTK A in Tabelle 14). Die Kosten für Flockungsmittel betragen 7,19 €/m³ und die Kosten für die Entstickung (vgl. 2.6.1) 26,46 €/m³ für Nitrifikation/ Denitrifikation. Gemäß dem Konzept zur BGA III (vgl. 2.5.4) wird die flüssige Phase des Gärrestes nach der Separierung zu 75 % in die Nitrifikation/ Denitrifikation geleitet. Hieraus ergeben sich Kosten für die Gärrestseparierung von 1,9 Cent/kWh und für die Entstickung von 5,3 Cent/kWh. Der Verkaufserlös für Gärrest als Dünger kann grob mit 6 €/m³ angesetzt werden, was 1,6 Cent/ kWh entspricht. Insgesamt belaufen sich die

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Prozesskosten für den HTK-Einsatz also auf etwa 5,6 Cent/kWh. Dem gegenüber stehen nun die in der Tabelle 14 gezeigten spezifischen Substratkosten von 8,5 Cent/kWh für beide Substrate (für den in den Laborfermentern eingesetzten HTK bei einem Einkaufspreis von 20 €/t). Der Prozess wird also wirtschaftlich sinnvoll, sobald die spezifischen Substratkosten unter 2,9 Cent kWh betragen. Dies entspricht einem absoluten Preis von 6,8 €/t HTK ohne Transportkosten (bei einem TS-Gehalt von 26 %) bzw. 10 €/t (bei einem HTK mit 40 % TS-Gehalt). Beide Preise sind durchaus realistisch. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Aussage zur Wirtschaftlichkeit pauschal nicht zu treffen ist. Jedoch ist die wirtschaftliche Darstellung möglich, so dass der Gesamtkonzeptes, aus ökonomischer Sicht mit Einschränkungen positiv bewertet werden kann.

2.7.2 Ökologische Aspekte

Aus ökologischer Sicht ist besonders das THG-Einsparpotential hervorzuheben. Die THG-Emissionen reduzieren sich um etwa 3000 t/a auf den Anlagen III und II und um über 7.000 t/a auf Anlage 1 (diese hat eine erheblich höhere Leistung als die anderen beiden) (Tabelle 15). Diese THG-Minderung ist eine direkte Folge des verminderten Einsatzes von Nawaro. Die THG Emissionen wurden mit einer Berechnungshilfe des Fachverbands Biogas auf Basis der Rechenregeln aus dem Vorschlag für die Erneuerbare-Energien-Richtlinie II (RED II) berechnet [9].

Tabelle 15: Auswirkung der Substratumstellung auf die THG Emissionen der BGA

	BGA III	BGA II	BGA I
NAWARO-Anteil vor der Umstellung	44 %	48 %	38 %
HTK Anteil vor der Umstellung	17 %	52 %	11 %
NAWARO-Anteil nach der Umstellung	44 %	35 %	32 %
HTK Anteil nach der Umstellung	27,8 %	65 %	14 %
eingesparte THG Emissionen in t CO ₂ eq. pro Jahr*	3072 $\frac{\text{t CO}_2 \text{ eq}}{\text{Jahr}}$	3642 $\frac{\text{t CO}_2 \text{ eq}}{\text{Jahr}}$	7325 $\frac{\text{t CO}_2 \text{ eq}}{\text{Jahr}}$

* = bezogen auf die freigesetzten THG Emissionen zur Erzeugung der elektrischen Energie nach der Umstellung

Die Förderung der Vergärung von Wirtschaftsdüngern bietet über die Vermeidung von Geruchs-, THG- und Ammoniak-Emissionen bei der Lagerung und direkten Ausbringung sowie durch die Substitution von Anbaubiomasse erhebliche Vorteile gegenüber der direkten Gülleüngung und der Biogaserzeugung aus Anbaubiomasse [12]. Das hat positive Auswirkungen auf Klimaschutzaspekte.

2.7.3 Optimierungsoptionen

Bei der Planung der in 2.6 beschriebenen Praxisanlage für die Nitrifikation/ Denitrifikation wurden Möglichkeiten zur Optimierung des Anlagenkonzeptes erkennbar, die auf eine Reduzierung der Investitions- und Betriebskosten abzielen. Drei dieser Ansätze sollen im Folgenden kurz beschrieben werden.

- Ring in Ring Bauweise für Nitrifikation/ Denitrifikation

Um die Investitionskosten für die Anlage zu senken, wäre die Ausführung der Anlage in Ring-in Ring Bauweise denkbar. Damit könnte die Grundfläche der Anlage deutlich verkleinert werden, und die Kosten für Stahlbetontanks würden ebenfalls sinken. Zu beachten ist jedoch, dass die Einsparungen bei den Betriebskosten nur marginal wären, da diese im Wesentlichen durch den Verbrauch von Elektroenergie bestimmt werden. Da aber alle Pumpvorgänge hinsichtlich Förderhöhe und -menge die gleichen wären, wird auch der Elektroenergieverbrauch weitgehend identisch sein.

- Simultane Nitrifikation/ Denitrifikation

Die Ausführung der Nitrifikation/ Denitrifikation als simultanen Prozess (beide Prozess alternierend oder als Multikaskade in einem Becken) verspricht eine deutliche Kostenersparnis, da an Stelle von zwei Stahlbetontanks ein Behälter ausgeführt werden kann. Auch wäre es möglich, in diesen Behälter noch einen Nachklärer zu integrieren, wodurch nur noch ein Tank (Fermenter) benötigt wird. Dadurch entfallen alle internen Kreisläufe und Pumpvorgänge, was neben den Investitionskosten auch deutlicher die Betriebskosten reduzieren sollte. Die simultane Variante der Nitrifikation/ Denitrifikation erscheint derzeit als wirtschaftlichste Variante dieses Prozesses und soll daher im Folgeprojekt „GülleKOM“ näher betrachtet werden.

- Gärrestseparation ohne Flockungsmittel

Die im Kapitel 2.4.3 beschriebene Gärrestseparation wurde während des Forschungsvorhabens unter der Prämisse betrachtet, dass Gärrest aus einem Substratmix mit hohem HTK-Anteil zu wenig Strukturmaterial für einen Pressschneckenseparator hat. Aus diesem Grund wurde die Separation mit Flockungsmitteln untersucht. Bei der Pilotierung auf BGA I wurde jedoch festgestellt, dass die Strukturmaterialien vermutlich doch ausgereicht hätten. Hier wäre also potenziell die Einsparung der Kosten für Flockungsmittel beim Einsatz eines herkömmlichen Separators möglich, falls der HTK-Anteil nicht zu hoch gewählt wird.

2.7.4 Gesamtbewertung

Das Projekt Nred hat gezeigt, dass eine biologische Entstickung von Gärresten mit dem Ziel stickstoffreiche Neben- und Abprodukte zu in Biogasanlagen zu vergären eine Alternative zu herkömmlichen Entstickungsverfahren ist. Aus den gewonnenen Erkenntnissen wurde ein Gesamtkonzept für die Integration der Stickstoffaufbereitung in die Biogaserzeugung erstellt (Abbildung 54). Technologisch wird dabei von den beiden untersuchten Entstickungsverfahren, nur noch der Ansatz der Nitrifikation/ Denitrifikation verfolgt, da die Ergebnisse aus AP 5 gezeigt haben, dass erreichbare Abbauraten für Stickstoff bei der Anammox-Reaktion niedriger sind als bei Nitrifikation/ Denitrifikation (2.4.2). Hinzu kommen die größeren Probleme bei der Beschaffung von Animpfmaterial und besonders

3 Verwertung

die Sorge um die stabile Prozessführung. Gerade beim Einsatz auf einer Biogasanlage ist eine einfache und solide Technik von entscheidender Wichtigkeit. Dies stellt auch den Vorteil gegenüber den Stand der Technik dar. Es muss u. a. nicht mit gefährlichen Chemikalien gearbeitet werden. Die aerobe Behandlungstechnik ähnelt der Betriebsweise einer Biogasanlage. Ggf. können bestehende Behälter genutzt oder ausgetauscht werden.

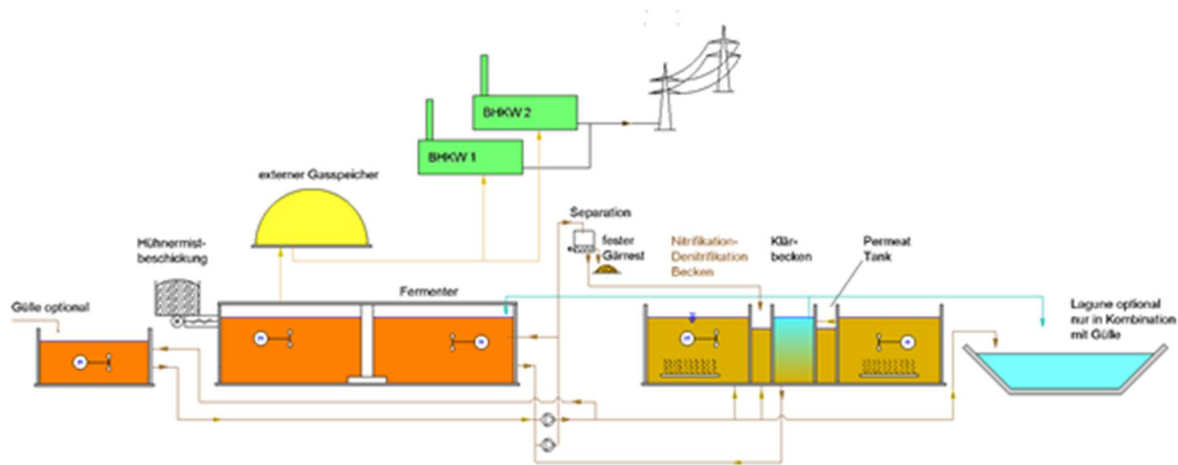


Abbildung 54: Optimierte Konzept für den technischen Maßstab: Das Konzept umfasst folgende Anlagenteile: Vorgrube zum Sammeln von Gülle (optional), HTK-Beschildung, Fermenter mit Gasspeicher (extern oder als Tragluftdach), Gärrestseparierung, Nitrifikation/ Denitrifikation als Ring im Ring-Behälter sowie eine Lagune zur Gärrestlagerung (nur notwendig wenn Gülle eingesetzt wird)

3 Verwertung

Dem folgenden Kapitel sind Erläuterungen zur Ergebnisverwertung zu entnehmen, insbesondere zu Erfindungen/ Schutzrechtsanmeldungen, wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Erfolgsaussichten nach Projektende und der wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Anschlussfähigkeit.

3.1 Erfindungen/ Schutzrechtsanmeldungen

Eine Patentanmeldung der AEV-Energy GmbH zur Entstickung von Gülle und Mist bzw. Gärrest aus der Biogasproduktion läuft seit 06.05.2019 in Deutschland und wurde am 29.10.2019 auf ein Europapatent ausgeweitet.

Weiterhin ist geplant einen Teil der in AP 2 und 4 gewonnenen Erkenntnisse patentieren zu lassen.

3.2 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Als wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende ergeben sich für das DBFZ Wettbewerbsvorteile bei der Begutachtung und Weiterentwicklung von Verfahren, die hohe Hemmstoffkonzentrationen (wie Ammoniumstickstoff) aufweisen. Dazu sind mittel- und langfristig Beiträge in Form von

3 Verwertung

Messepräsentationen und Anwenderkonferenzen geplant. Für die Industriepartner AEV und EE bestehen hohe wirtschaftliche Erfolgsaussichten, auf Grund des gesteigerten Bedarfs an adäquaten Lösungen (Zwang zu Verfahren, die Nährstoffeinträge reduzieren (dramatische Nitratbelastung im Grundwasser, EU Klage gegen Dtl.), Zwang zur Reduzierung der THG Emissionen in der Landwirtschaft nur durch Vergärung von Gülle und Mist möglich).

AEV hat Pläne die Ergebnisse (Erhöhung der Einsatzkonzentration von HTK auf den Anlagen bei stabiler Vergärung (gleichbleibender, konstanter Gasertrag bei sinkenden Input an Nawaros) in ein Dienstleistungskonzept zu überführen. Angeboten werden könnte die begleitete Umstellung des Substratmixes von Nawaro-Anlagen zur Maximierung des Anteils an HTK. Die Wirtschaftlichkeit einer solchen Substratumstellung ist dann gegeben, wenn ein höherer Preises für Nawaros wie etwa Maissilage gegenüber HTK besteht. Das ist insbesondere für Betreiber von Biogasanlagen gegeben, die selber Geflügelmast betreiben oder wo diese in der näheren Umgebung zu finden ist. Mit steigender Entfernung zur Geflügelmastanlage verringert sich die Wirtschaftlichkeit durch die steigenden Transportkosten. Je nach Bedarf könnte das Dienstleistungsangebot auch um den Bau einer biologischen Stickstoffreduzierung für den flüssigen Gärrest auf den Anlagen erweitert werden. Der wirtschaftliche Nutzen für die AEV liegt zum einen in der Vergütung des Dienstleistungsangebots, zum anderen kann ein wachsender Bekanntheitsgrad durch den Innovationscharakter des Verfahrens erwartet werden. Da im Laufe des Projektes viele Erfahrungen im Hinblick auf die Stabilität des Gärprozesses bei erhöhter Stickstoffkonzentration gesammelt wurden, steht dem Anbieten der erläuterten Dienstleistung direkt nach Projektende derzeit nichts im Weg.

Für EE ergibt sich vor allem die Möglichkeit, zukünftig Anaerobanlagen für die Vergärung hoch ammoniumhaltiger Substrate in verstärktem Umfang anzubieten. In vielen Ländern, vor allem in den Ländern der Mittelmeerränder, aber auch in Asien gibt es eine große Anzahl Geflügelfleisch- und Eierproduzenten, die erhebliche Mengen an Geflügelmast und damit umweltrelevante Probleme verursachen. Die anaerobe Vergärung bietet hier die Möglichkeit Umweltprobleme unter gleichzeitiger Produktion von erneuerbarer Energie zu lösen. Eine zeitnahe Umsetzung der Erkenntnisse in Projekten ist dabei innerhalb von 1-2 Jahren möglich.

3.3 Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende

Die wissenschaftliche Verwertung der Ergebnisse erfolgte bislang in Form von Präsentationen (Messestände) bei Fachtagungen. Weitere Veröffentlichungen in Fachjournalen und bei Konferenzen sind geplant. Durch die Betreuung studentischer Abschlussarbeiten in Zusammenarbeit mit der Hochschule Bremen, der Hochschule Anhalt, der Hochschule Merseburg und der Hochschule Mittweida wurde ein wichtiger Beitrag zur Vernetzung mit diesen Forschungseinrichtungen geleistet.

Abschlussarbeiten Im Rahmen der Projektbearbeitung:

- R. Kohlwey (2020) Verstärkte energetische Nutzung stickstoffreicher landwirtschaftlicher Abfallstoffe durch biologische Stickstoffreduzierung. Bachelorarbeit, Hochschule Bremen
- S. Diestel (2021) Erhöhung stickstoffreicher Substratanteile bei der Vergärung landwirtschaftlicher Biogassubstrate. Bachelorarbeit, Hochschule Mittweida

3 Verwertung

- T. Schurzmann (2021) Behandlung von Gärresten aus der Vergärung stickstoffreicher landwirtschaftlicher Reststoffe mittels aerober Verfahren zur biologischen Stickstoffreduzierung. Masterarbeit, Hochschule Anhalt
- R. Shang (2022) Verringerung des Stickstoffgehalts in Gärresten mittels aerober biologischer Verfahren – Experimente im Labormaßstab. Bachelorarbeit, Hochschule Merseburg
- M. Fritsche (2022) Vergärung stickstoffreicher Biogassubstrate in Kombination mit aerober Gärrestaufbereitung im Labormaßstab. Bachelorarbeit, Hochschule Mittweida
- A. Najimi (eingereicht 2023) Vergärung stickstoffreicher Biogassubstrate in Kombination mit Gärrestaufbereitung mittels Anammox im Pilotmaßstab. Bachelorarbeit, Hochschule Merseburg

Zudem bietet das Projekt die Möglichkeit für Anschlussprojekte (Forschungs- und Entwicklungsprojekte) für ein Management in der Stickstoffversorgung in Regionen zu entwickeln, die einen hohen Überschuss dieses Nährstoffes durch konzentrierte Tierhaltung aufweisen.

Mögliche Zielsetzungen:

- Verwertung von in Deutschland bisher noch unvollständig genutzten Potenzialen landwirtschaftlicher Abfallstoffe in Biogasanlagen
- Senkung der THG Emissionen durch Nutzung landwirtschaftlicher Reststoffe in Biogasanlagen
- Entsorgungslösung landwirtschaftlicher Reststoffe für Hochlastregionen

3.4 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Eine mittel- und langfristige wissenschaftliche Anschlussfähigkeit ergibt sich aus dem Ausbau der Kompetenz des DBFZ auf dem Gebiet der Vergärung von Flüssig- und Festmist sowie der biologischen Stickstoffreduzierung. Es resultieren für das DBFZ zudem Wettbewerbsvorteile bei der Begutachtung und Weiterentwicklung von Verfahren mit hohen Hemmstoffkonzentrationen (Folgeprojekte) und internationale Vernetzungsmöglichkeiten. Über den Projektpartner AEV ist der Kontakt zu Anlagenbetreibern von Gülle- und Gärrestaufbereitungs-Anlagen in Belgien zustande gekommen. Dieser kann für Anschlussprojekte bzw. Erfahrungsaustausch genutzt werden.

Die im Rahmen des Projektes durchgeführte gemeinsame (mit allen Projektpartnern) Versuchsauswertung mit den Praxisbetrieben bildet eine gute Basis für die Umsetzung potenzieller Anschlussprojekte (Modellvorhaben) für die Industriepartner AEV und EE. Zudem eröffnet sich eine Erweiterung der Geschäftsfelder/ des Kundenkreises, da die biologische Entstickung nicht nur ausschließlich für Biogasanlagen interessant ist, die sehr stickstoffreiche Substrate (HTK) einsetzen. Bedarf für die Reduzierung der Stickstofffracht kann auch bei Anlagen gegeben sein, die ihren Gärrest auf Böden ausbringen müssen, der von Überdüngung bedroht ist. Abhängig von den politischen Entwicklungen in der Landwirtschaft und dem Naturschutz könnte diese Problematik zukünftig weitere Einsatzmöglichkeiten der Gärrestentstickung bieten. Das Verfahren könnte dann auch bei Anlagen eingesetzt werden, die Gülle und/ oder NawaRo als Substrat nutzen. Hierbei spielt auch Phosphat eine Rolle. Die im Gärrest vorkommenden Phosphate sind schlecht wasserlöslich und verbleiben daher bei der Fest-Flüssig-Trennung größtenteils in der festen Phase. Durch das Abtrennen des Wassers kann so eine erhebliche Aufkonzentrierung bewirkt werden. Der feste, phosphathaltige Gärrest kann dann als Nährstofflieferant auf Böden transportiert werden, die nicht von Überdüngung bedroht sind. Somit können Anschlussprojekte, z.B. für die biologische Stickstoffreduzierung bei der generellen Gärrestaufbereitung,

aber auch Gülleaufbereitungsanlagen entwickelt werden, mit dem Ziel, eine passgenaue Bereitstellung von Nährstoffen für landwirtschaftliche Betriebe zu ermöglichen.

4 Erkenntnisse von Dritten

Eine Anlage zur Gärrest-Behandlung mittels zweistufiger Deammonifikation ist in Niedersachsen seit Ende 2020 in Betrieb [4]. Hier wird eine räumliche Trennung der Nitrifikations-Teilreaktion von der Anammox-Reaktion innerhalb eines Fermenters realisiert, um den unterschiedlichen Anforderungen an die Belüftungsintensität zu entsprechen. Zudem wird über ein Bogensieb der Biomasserückhalt der langsam wachsenden Anammox-Bakterien erreicht. Dieser Ansatz wurde in den Übertragungskonzepten für die Praxisanlagen (AP 7, 2.6) berücksichtigt.

Morozova et al. (2020) haben den Einfluss steigender Ammoniumstickstoff-Konzentrationen bei der anaeroben Vergärung untersucht und beschrieben, dass eine moderate Steigerung von $0,3 \text{ g NH}_4\text{-N L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ einen stabilen Biogasprozess bei hohem Ammoniumstickstoff-Gehalt ($11,5 \text{ g kg}^{-1} \text{ FM}$, Frischmasse) ermöglicht [28]. Bei schneller Steigerung des Ammoniumstickstoff-Gehalts kam es hingegen zu Verringerung der spezifischen Methanproduktion. Diese Feststellung wurde ebenfalls für die Erstellung der Übertragungskonzepte für die Praxisanlagen (AP 7) berücksichtigt.

5 Veröffentlichungen

Eine Teilnahme (Messestand) an der Energy Decentral (November 2022, Hannover) erfolgte durch den Projektpartner AEV.

Die Vorstellung des Nred-Verfahrens ist im Rahmen einer Veröffentlichung im Biogasjournal geplant.

Ein Konferenzbeitrag bei einer Tagung mit starkem Praxisbezug (beispielsweise Biogas Convention), bei dem die im Projekt entwickelte, anlagenspezifische Bewertungsmatrix (auf Basis der Massenbilanzierung) vorgestellt wird, ist in Vorbereitung.

6 Anhang

In den Kapiteln 6.1, 6.2 und 6.3 werden die Arbeiten und Ergebnisse der Teilvorhaben kurz dargestellt.

6.1 Teilvorhaben 1: Verfahrensentwicklung im Labormaßstab

Ziele, bearbeitete Arbeitspakete und wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens 1, Verfahrensentwicklung im Labormaßstab, werden im folgenden Abschnitt erläutert.

6.1.1 Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens 1

Ziel des Teilvorhabens war die Entwicklung eines Verfahrens für standortangepasste, anlagenspezifische Vergärung stickstoffreicher Reststoffe. Im Labormaßstab sollten dazu Prozessparameter ermittelt, optimiert und anschließend in den Pilotmaßstab übertragen werden. Das Hauptziel war es zu zeigen, dass es möglich ist, den Betrieb der Praxisanlagen so zu optimieren, dass der Nawaro-Anteil verringert werden kann bei gleichzeitiger Erhöhung des Anteils stickstoffreicher Reststoffe (HTK). Die Ergebnisse dienen zudem der Erweiterung der Datenbasis zur Anpassung eines von AEV und DBFZ entwickelten komplexen Modellierungsansatzes. Auf dessen Grundlage sollten Übertragungskonzepte für konkrete Praxisanlagen erstellt werden.

6.1.2 Bearbeitete Arbeitspakete des Teilvorhabens 1

Der Hauptanteil der Projektkoordination (AP 1) lag beim DBFZ. Zum Erreichen der oben genannten Ziele erfolgte die Ermittlung und Optimierung der Prozessparameter für Substratkombinationen aus drei Praxisbetrieben im Labormaßstab in AP 2. Die Integration einer Verfahrensstufe zur Gärrest-Stroh-Perkolation zur energetischen Nutzung der zugegebenen Strukturmaterialien wurde in AP 3 vorgenommen. In AP 4 erfolgte die Entwicklung eines Verfahrens zur biologischen Stickstoffreduzierung (20 – 80 %) angepasst an die Substratpotenziale der Praxisbetriebe im Labormaßstab. Die Anwendung der biologischen Stickstoffreduzierung im Pilotmaßstab war Teil von AP 5. Die Umsetzung der Versuche im Labor- und Pilotmaßstab (AP 2, 3, 4 und 5) erfolgte am DBFZ (Technik und Know-how vorhanden). In AP 6 erfolgte die Dimensionierung von Anlagenkonzepten (Empfehlungen für Stoffstrommanagement und Betriebsführung) für die drei ausgewählten Praxisbetriebe. Die Konzepterstellung erfolgte bezogen auf drei Praxisbetriebe (BGA), die Anlagendaten sowie Substrat für die Versuche im Labormaßstab zur Verfügung gestellt haben. Die Arbeiten zu AP 6 erfolgten auf Basis einer von AEV und DBFZ entwickelten Modellrechnung zur Bewertung von Massenbilanzen und Stoffströmen durch beide Projektpartner gemeinsam.

6.1.3 Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens 1

Der Betrieb der Laborbiogasanlagen, in Anlehnung an die drei Praxisanlagen, hat gezeigt, dass eine Erhöhung des HTK-Anteils bei gleichzeitiger Senkung der Zufuhr von Maissilage, ggf. unter Einsatz von Stickstoff-reduziertem Gärrestes möglich ist (2.1). Damit wurde ein wesentliches Projektziel erreicht. Die Laborversuche zur biologischen Stickstoffreduzierung der Gärreste haben gezeigt, dass ein Ammoniumabbau über das Verfahren Nitrifikation/ Denitrifikation für Rezirkulat aus Biogasanlagen gut funktioniert (2.3.1). Der Ammoniumstickstoff-Gehalt wurde bis zu 99 %, der Gesamtstickstoff-Gehalt bis zu 50 % im Vergleich zum Ausgangssubstrat reduziert (Mittelwert Versuchstag 200 bis 450, Abbildung 21). Das Problem mangelnder Verfügbarkeit an leicht abbaubaren organischen Kohlenstoffverbindungen im Substrat konnte durch die Zugabe von Rohgülle als Kohlenstoffquelle kostengünstig gelöst werden. Mittels Anammox-Verfahren wurden bei der Behandlung von Gärresten im Labormaßstab nur 40 % Gesamtstickstoff reduziert (etwas weniger als bei Nitrifikation/ Denitrifikation) (2.3.2). Allerdings konnte bei der Nachrechnung einer Praxisanlage gezeigt werden, dass eine Reduzierung des Gesamtstickstoff von 40 % ausreicht, um den Ammoniumstickstoff-Gehalt im Gesamtprozess von 7,8 auf 5,4 g L⁻¹ zu reduzieren (2.5). Ein Nachteil des Anammox-Verfahrens ist die im Vergleich zu Nitrifikation/ Denitrifikation lange Anlaufzeit des Prozesses (sichtbarer Ammoniumstickstoff-Abbau erst nach 400 Versuchstagen). Vorteile des Anammox-Verfahrens liegen im geringeren Energiebedarf (weniger

Sauerstoff notwendig, reduziert Belüftungsintensität) und der Einsparung einer zusätzlichen Kohlenstoff-Quelle.

Die Versuche im Pilotmaßstab haben gezeigt, dass bei den erreichten Ammoniumstickstoff-Konzentrationen (maximal $5,7 \text{ g L}^{-1}$) ein stabiler Biogasprozess möglich ist (2.4.1). Bei höheren Ammoniumstickstoff-Werten wäre eine aktive Stickstoff-Entfernung über die aerobe Behandlung (in diesem Fall Anammox) erforderlich. Dann könnte der stickstoffreiche Substratanteil weiter gesteigert werden, bei gleichzeitiger Reduzierung des Maissilage-Anteils. Im Zeitraum des Versuchs war es leider nicht möglich, einen stabilen Anammox-Prozess im Pilotmaßstab zu etablieren (2.4.2). Es ergab sich ein Ammoniumstickstoff-Abbau von maximal 14 % bezogen auf das Ausgangssubstrat (Abbildung 38). Folgende Optionen zur Optimierung/ Verkürzung der Anfahrzeit wären in Anschlussversuchen zu erproben:

- Stabilere Mikrobiologie durch Granula-Bildung (Biomasserückhalt + bessere Bedingungen, Anammox-Bakterien innen → kaum Sauerstoff, Nitrifikanten außen → mehr Sauerstoff) [5], [26]
- Reduzierung des Ammoniumstickstoff-Gehalts im Substrat durch Wasserzugabe → langsamere Steigerung des Ammoniumstickstoffs ermöglicht Adaptation der Nitrifikanten [32]

Die Auswertung der im Labor- und Pilotmaßstab gewonnenen Daten sowie die Datenbasis der untersuchten Praxisanlagen wurde genutzt um Massenbilanzen zu erstellen (2.5). Mit Hilfe derer wurden Aussagen getroffen, wie sich eine beliebige Erhöhung des Anteils stickstoffreicher Substrate bei gleichzeitiger Verringerung des Anteils von Maissilage auf den Ammoniumstickstoff-Gehalt, den TS-Gehalt im Fermenter und die erzeugte Biogasmenge auswirkt. Zum anderen bildete die Massenbilanzierung die Grundlage für die Auslegung großtechnischer Anlagen und die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung. Für die anlagenspezifische Anpassung des Modellierungstools wurde für Ammoniumstickstoff eine Obergrenze von 5 bis $5,5 \text{ g L}^{-1}$ gesetzt, um mögliche Prozesshemmungen zu vermeiden. Anhand der Analysendaten der Gärreste aus den Praxisanlagen ergab sich für BGA I ein Spielraum von $1,6 \text{ g L}^{-1}$ potenzieller Erhöhung des Ammoniumstickstoff-Gehalts im Gärrest. Bei BGA II und III war der Wert zwischen 5 und $5,5 \text{ g L}^{-1}$ bereits gegeben und eine Reduzierung des Ammoniumstickstoff-Gehalts mittels aerober Behandlung zwingend erforderlich, um den stickstoffreichen Substratanteil weiter zu steigern. Wie stark die stickstoffreichen Substratanteile erhöht werden können, um diesen Wert zu erreichen, konnte mittels Massen- und Stickstoffbilanz nur theoretisch berechnet werden. Das Szenario wurde für jede der Praxisanlagen in Laborreaktoren nachgefahren (2.1) und das Upscaling in den Pilotmaßstab für BGA III umgesetzt (2.4). Die Übertragungskonzepte zu den 3 Praxisanlagen sind Kapitel 2.5 zu entnehmen. Da bislang kein Massenbilanzierungstool für aerobe Verfahren zur Stickstoffentfernung vorhanden war, das mit dem Bilanzierungstool für Biogasanlagen kompatibel ist, wurde im Rahmen dieses Projektes ein entsprechendes Tool entwickelt. Dieses Bilanzierungstool erforderte zusätzliche Komponenten zur Bilanzierung von Nitrit- und Nitratstickstoff sowie des organisch gebundenen Stickstoffs (TKN), auch unter der Annahme, dass Nitrit- und Nitratstickstoff im anaeroben Milieu der BGA sofort wieder zu Ammoniumstickstoff reduziert werden.

6.2 Teilvorhaben 2: Fest-Flüssig-Trennung und Übertragungskonzept Praxisanlagen

Ziele, bearbeitete Arbeitspakete und wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens 2, Fest-Flüssig-Trennung und Übertragungskonzept, werden im folgenden Abschnitt erläutert.

6.2.1 Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens 2

Ziel des Teilvorhabens war die Untersuchung und Optimierung der Fest-Flüssig-Trennung unter besonderen Anforderungen (hoher Feinkornanteil) im Labor-, Pilot- und Praxismaßstab. Ein weiterer Schwerpunkt lag bei der Auswertung der gesammelten Daten (Prozessdaten Labor- und Pilotmaßstab, Anlagendaten Praxismaßstab) mit Hilfe eines von AEV und DBFZ gemeinsam entwickelten Modellierungsansatzes. Zudem sollte das Gesamtverfahren unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten beurteilt und Optimierungsschritte ausgewiesen werden. Ziel war es die ökologisch und ökonomisch bestmögliche Lösung zu finden.

6.2.2 Bearbeitete Arbeitspakete des Teilvorhabens 2

Zur Umsetzung der Fest-Flüssig-Trennung unter besonderen Anforderungen (hoher Feinkornanteil) wirkte AEV auf Grund der Erfahrungen auf diesem Gebiet in AP 2, 3, 4 und 5 mit. Dazu erfolgen Vorversuche innerhalb von AP 2:

- Betrachtung der Fest-Flüssig-Trennung anhand von Gärresten aus den Laborversuchen
- Vorversuche zur Fest-Flüssig-Trennung mit Gärresten der Praxisanlagen
- Flockungsmittelauswahl angepasst an unterschiedliche Beschaffenheit der Ausgangsstoffe (Faseranteil)

Die Ergebnisse wurden auch zur Konzepterstellung in AP 6 verwendet.

Die Auswertung des gesamten Verfahrens mit dem Ziel der weiteren Optimierung unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten wurde von AEV im Rahmen von AP 8 vorgenommen. Hierzu erfolgte auch die Bewertung der Zusatzeinnahmen bezüglich RED II und dem EEG (Bewertung der CO₂-Einsparung und deren ökonomischer und ökologischer Auswirkungen). Weiterhin wurden Einsparungspotentiale bezüglich verminderter/ vermiedener Transportkosten für den Transport von Gülle/ Gärrest aus den Überlastgebieten betrachtet und mögliche Optimierung durch zusätzliche Schritte geprüft.

6.2.3 Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens 2

Eine wichtige Verfahrensstufe der Stickstoffreduzierung ist die Separation von Gärrest, um eine hoch Stickstoffhaltige flüssige Phase zu erhalten die dann auch in einer biologischen Verfahrensstufe behandelt werden kann (2.4.3). Wegen der relativ großen Mengen an anorganischen Feststoffen, die aus der Geflügelhaltung in den HTK und letztlich auch in den Gärrest gelangen und den geringen TS-Gehalt den die biologische Stickstoffreduzierung voraussetzt ist die Separation verhältnismäßig anspruchsvoll. Übliche Separatoren in der Landwirtschaft benötigen Strukturmaterialien im Ausgangsmaterial (unverdaute Pflanzenfasern) um einen Filterkuchen aufzubauen und so die Funktion zu gewährleisten. Da diese bei HTK und folglich auch im Gärrest aus HTK Monovergärung nicht ausreichend vorhanden sind, sollte der Gärrest mit Flockungsmitteln vorbehandelt werden. Es wurden zunächst Flockungsmittel verschiedener Hersteller in Vorversuchen getestet um das am besten geeignete zu identifizieren. Die besten Ergebnisse wurden mit Separchemie DM 80 erzielt. Es entstanden stabile Flocken. Der entstandene Filterkuchen war stichfest und das entstandene Filtrat wies nur noch sehr wenige Feststoffe auf. Im Anschluss wurde nach geeigneter technischer Ausrüstung gesucht. Hierzu wurden zahlreiche Firmen angeschrieben und im In- und Ausland Anlagen mit ähnlichen Ansätzen besichtigt. Als potenziell

am geeignetsten erschien der Ovalpatteneindicker der Firma Kugler. Schließlich erfolgte die Umsetzung der Separation im Pilotmaßstab. Hierzu wurde mit einem eigens hierfür aufgebauten Versuchsstand gearbeitet (Abbildung 41). Dazu wurde der Ovalplatteneindicker auf die Anlage transportiert und einen Tag von Mitarbeitern der Firma Kugler betrieben. Die Beschickung erfolgte mit Gärrest aus einem Güllefass. Der TS-Gehalt im unbehandelten Gärrest betrug ca. 12 %. Prinzipiell konnte der getestete Separator seine Eignung unter Beweis stellen. Der erreichte TS-Gehalt in der flüssigen Phase lag zwischen 1,16 % und 3,07 %, je nach Konzentration der eingesetzten Flockungsmittel. Im Pilotversuch zeigte sich eine Konzentration an Flockungsmitteln von 1,1 L/m³ (bezogen auf das Konzentrat (Handelsform), entspricht 220 L/m³ bei einer 0,5 %igen Lösung (Anwendungsform)) als am besten geeignet. Hierbei wurden TS-Gehalte in der Flüssigphase von 1,61 % erreicht. Bei der Verwendeten Konzentration an Flockungsmitteln ergeben sich Kosten von 4,19 € pro m³ Gärrest (nur Kosten für das Polymer). Zusammenfassend erscheint die Separation von Gärrest mittels Scheibenseparator und Flockungsmittel als technisch praktikable Lösung eine flüssige Phase zu gewinnen, welche geeignet ist, um einer biologischen Entstückung zugeführt zu werden. Nachteilig sind die hohen Anschaffungskosten (im Vergleich zu einem konventionellen Separator gleicher Leistung) und der finanzielle Aufwand für die Flockungsmittel. Auch die Umweltverträglichkeit muss beachtet werden. Zwar ist der mit Flockungsmitteln behandelte Gärrest zur Ausbringung auf landwirtschaftlichen Flächen zugelassen, jedoch liegen vom Hersteller keine Angaben zur Abbaubarkeit der polymeren Bestandteile vor.

Für die Auswertung des gesamten Prozesses zur weiteren Optimierung unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten erfolgte eine Energie- und Stoffbilanzierung des Verfahrens anhand der Praxisbeispiele (2.5) und die Bewertung der CO₂-Einsparung und deren ökonomischen und ökologischen Auswirkungen bezüglich RED II (Erneuerbare-Energien-Richtlinie). Es wurden Einsparungspotentiale bezüglich verminderter/ vermiedener Transportkosten für den Transport von Gülle/ Gärrest aus den Überlastgebieten in die Betrachtung der Wirtschaftlichkeit einbezogen. Schließlich erfolgte die Prüfung möglicher Optimierung durch zusätzliche Schritte (z. B. minimaler Wasserverbrauch durch Kreislaufführung), um die ökologisch und ökonomisch bestmögliche Lösung zu finden. Die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses konnte anhand der Kosten für die Gärrestseparierung, die Entstückung sowie den gestiegenen Düngewert (Verkaufspreis) des Gärrestes beurteilt werden. Insgesamt belaufen sich die Prozesskosten für den HTK-Einsatz auf etwa 5,6 Cent/kWh. Dem gegenüber stehen die spezifischen Substratkosten von 8,5 Cent/kWh bei Einsatz von HTK und Maissilage. Der Prozess wird also wirtschaftlich sinnvoll, sobald die spezifischen Substratkosten unter 2,9 Cent/kWh betragen. Dies entspricht einem absoluten Preis von 6,8 €/t HTK ohne Transportkosten. Die Preise für HTK sind lokal sehr unterschiedlich. Ein Preis von 6,8 €/t ist durchaus vorstellbar. Insofern kann die Wirtschaftlichkeit des Gesamtkonzeptes mit Einschränkungen positiv bewertet werden (2.7.1). Aus ökologischer Sicht ist besonders das THG-Einsparpotential hervorzuheben. Die THG-Emissionen reduzieren sich um etwa 3000 t/a auf den Anlagen III und II und um über 7.000 t/a auf Anlage 1 (diese hat eine erheblich höhere Leistung als die anderen beiden) (Tabelle 15). Diese THG-Minderung ist eine direkte Folge des verminderten Einsatzes von Nawaro (2.7.2). Aus den gewonnenen Erkenntnissen wurde ein Gesamtkonzept für die Integration der Stickstoffaufbereitung in die Biogaserzeugung erstellt. Technologisch wird dabei nur noch den Ansatz der Nitrifikation/ Denitrifikation verfolgt, da die Ergebnisse aus AP 5 gezeigt haben, dass erreichbare Abbauraten für Stickstoff bei der Anammoxreaktion niedriger sind als bei Nitrifikation/ Denitrifikation (2.4.2).

6.3 Teilvorhaben 3: Biologische Stickstoffreduzierung

Ziele, bearbeitete Arbeitspakete und wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens 3, Biologische Stickstoffreduzierung, werden im folgenden Abschnitt erläutert.

6.3.1 Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens 3

Ziel des Teilvorhabens war die Unterstützung der Umsetzung aerober Verfahren zur Stickstoffreduzierung in Gärresten durch Vorgabe von Prozessparametern und Mitwirken bei der Versuchsplanung. Zudem sollten auf Basis der in Labor- und Pilotmaßstab gesammelten Daten und der Massenbilanz für den Praxismaßstab vergleichend beide untersuchten Prozesse zur biologischen Stickstoffreduzierung ausgelegt werden. Mittels einer verbindlichen Kostenkalkulation war die Wirtschaftlichkeit beider Verfahren gegenüberzustellen.

6.3.2 Bearbeitete Arbeitspakete des Teilvorhabens 3

Bei der Versuchsplanung (Vorgabe Prozessparameter und Verfahrensschritte) und -auswertung (AP 4, 5) war zu großen Anteilen EE beteiligt, bedingt durch praktische Erfahrungen im Pilot- und technischen Maßstab des Anammox-Verfahrens. Im Rahmen von AP 7 erfolgte zudem die Berechnung der Wirtschaftlichkeit der aeroben Verfahren zur Stickstoffreduzierung auf Basis der in AP 4 und 5 ermittelten Ergebnisse (Aufstellung einer verbindlichen Kostenkalkulation).

6.3.3 Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens 3

Die Betrachtung der Wirtschaftlichkeit der untersuchten aeroben Verfahren zur Stickstoffreduzierung im Gärrest erfolgte auf Basis zum Modell der BGA III (2.1), deren Substrat bereits in der Laborphase untersucht und auch in der Pilotanlage eingesetzt wurde. Die Massenbilanz der Anlage ist unter 2.1.5 (Abbildung 47) dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden beide Varianten der Praxisanlage (Nitrifikation/ Denitrifikation und Anammox) auf der Grundlage dieser Massenbilanz ausgelegt, dimensioniert und kalkuliert (2.6.1, 2.6.2). Die Investitionskosten für den Anammox Prozess liegen bei ca. 57% im Vergleich zu einer Anlage für die Nitrifikation/ Denitrifikation (2.6.3). Auf Grund der Einsparungen bei den Betriebskosten (weniger Energiebedarf bei Belüftung und Umwälzung), ergeben sich Behandlungskosten für Gärrest pro gereinigtem Kubikmeter für die Nitrifikation/ Denitrifikation von 26,46 €/m³ und für Anammox von 13,30 €/m³.

Grundsätzlich können die beiden Verfahren Nitrifikation/ Denitrifikation für Praxisanlagen eingesetzt werden. Die Behandlungskosten sind im Fall der Nitrifikation/ Denitrifikation als hoch zu bewerten, dafür ist das Verfahren als sehr betriebssicher und stabil einzuschätzen. Das Anammox Verfahren zeichnet sich durch geringere Investitions- und Betriebskosten aus, als Nachteil muss aber die schwer zu etablierende Biologie und die im Vergleich zur Nitrifikation/ Denitrifikation geringere Abbaurate gelten. Die hier betrachtete Praxisanlage ist mit einer Rezirkulatmenge von täglich rund 21 m³ klein. Dies hat in beiden betrachteten Fällen (Nitrifikation/ Denitrifikation und Anammox) zur Folge, dass sowohl die spezifischen Investitionskosten sowie teilweise auch die spezifischen Betriebskosten hoch sind. Es ist zu erwarten, dass größere Anlagen hier deutlich günstigere spezifische Investitions- und Betriebskosten für das Verfahren aufweisen.

6.4 Zusammensetzung Spurenelement-Lösung

Tabelle 16: Zusammensetzung der Spurenelement-Lösung zur Verwendung in der Hydrolysestufe der Pilotanlage

Spurenelement-Lösung	g L ⁻¹
CaSe	0,0754
Co(II)Cl ₂ x 6 H ₂ O	0,7267
(NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ x H ₂ O	0,0804
(NH ₄) ₂ MoO ₄	0,9674
Ni(II)Cl ₂ x 6 H ₂ O	6,4795
ZnCl ₂	42,3695
Mn(II)Cl ₂ x 4 H ₂ O	108,0681
Fe(III)Cl ₃ x 6 H ₂ O	484,0011

7 Literatur- und Referenzverzeichnis

- [1] Angelidaki, I., & Ahring, B. K. (1993): Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. *Applied microbiology and biotechnology*, 38(4), 560-564.
- [2] ATV-DVWK Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (2000). Arbeitsblatt ATV-DVWK-A 131 Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen
- [3] Bauermeister, U.; Wild, A., Meier, T. (2009). Stickstoffabtrennung mit dem ANAStrip®-Verfahren System GNS; 2009; in Gülzower Fachgespräche Band 30-Gärrestaufbereitung für eine pflanzenbauliche Nutzung – Stand und F+E-Bedarf; Hrsg. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe
- [4] Bensmann, M. (2021). Stickstoff eliminieren, Phosphor mit Feststoff exportieren. *Biogas Journal*, Bd. 24, Nr. 4, S. 19
- [5] Beun, J. J., Van Loosdrecht, M. C. M., & Heijnen, J. J. (2002). Aerobic granulation in a sequencing batch airlift reactor. *Water Research*, 36(3), 702-712.
- [6] Brosowski, A., Adler, P., Erdmann, G., Stinner, W., Thrän, D., Mantau, U., Blanke, C., Mahro, B., Hering, T., Reinholdt, G. (2015): Biomassepotenziale von Rest- und Abfallstoffen Status Quo in Deutschland. Hrsg.: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), Gülzow-Prüzen, ISBN: 978-3-942147-29-3
- [7] Düngeverordnung, DüV (2017) https://www.gesetze-im-internet.de/d_v_2017/
- [8] Ellmann, R. (2013). DE 10 2013 018 833 A1, Verfahren zur Aufbereitung eines aus einem Fermenterreaktor stammenden Reststoffes
- [9] Fachverband Biogas: Treibhausgasrechner, <https://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/de-treibhausgasrechner>
- [10] FNR (2007): Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung. II Gülzower Fachgespräche, Band 27. Gülzow.
- [11] Fuchs, W.; Drosch, B. (2010): Technologiebewertung von Gärrestbehandlungs- und Verwertungskonzepten. Wien: Eigenverlag der Universität für Bodenkultur Wien, 215 S. - ISBN 978-3-900962-86-9
- [12] Geldermann, J., Schmehl, M., & Rottmann-Meyer, M. L. (2012). Ökobilanzielle Bewertung von Biogasanlagen unter Berücksichtigung der niedersächsischen Verhältnisse. Life Cycle Assessment of Biogas Plants Taking into Account the Conditions in Lower Saxony.
- [13] Gilbert, E. M. (2014). Partielle Nitrifikation/Anammox bei niedrigen Temperaturen. Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
- [14] Gujer, W. (1993). Grundlagen der Nitrifikation und der Denitrifikation in Belebungsanlagen, 35.
- [15] Hoffmann, M.; Schiedermeier, L. DE10050623B4, Garagenförmiger Fermenter zur Feststoffmethanisierung
- [16] Janke, H. D. (2008). Umweltbiotechnik: Grundlagen und Verfahren. UTB. ISBN: 3-8252-8380-3
- [17] Kallistova, A. Y., Dorofeev, A. G., Nikolaev, Y. A., Kozlov, M. N., Kevbrina, M. V., & Pimenov, N. V. (2016). Role of anammox bacteria in removal of nitrogen compounds from wastewater. *Microbiology*, 85, 140-156.
- [18] Kartal, B., Geerts, W., & Jetten, M. S. (2011). Cultivation, detection, and ecophysiology of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria. In *Methods in enzymology* (Vol. 486, pp. 89-108). Academic Press.

- [19] Katsogiannis, A. N., Kornaros, M., & Lyberatos, G. (2003). Enhanced nitrogen removal in SBRs bypassing nitrate generation accomplished by multiple aerobic/anoxic phase pairs. *Water science and technology*, 47(11), 53-59.
- [20] Koster, I. W.; Klapwijk, A. (1991): EP 0 423 889 A1, Method and installation for processing manure, fermented manure and Kjeldahl-N containing waste water
- [21] Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (2021): Gasausbeute in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. ISBN 978-3-945088-85-2
- [22] Lackner, S., Thoma, K., Gilbert, E. M., Gander, W., Schreff, D., & Horn, H. (2015). Start-up of a full-scale deammonification SBR-treating effluent from digested sludge dewatering. *Water Science and Technology*, 71(4), 553-559.
- [23] Landwirtschaftskammer Niedersachsen, Maispreis-Rechner (Abrufdatum: 01.08.2023) https://www.lwk-niedersachsen.de/lwk/news/39451_Maispreis-Rechner
- [24] Leendert, A.; Koster, I. W. (1993): DE 693 20 473 T2, Verfahren zur Behandlung eines flüssigen stickstoffreichen Abfallprodukts.nach diesem Verfahren hergestellte Düngemittellösung sowie seine Herstellung
- [25] Lemmer, A. and Oechsner, H.: Biogaserzeugung. In: Graf, F. and Bajohr, S. (Eds.): *Biogas: Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung*. Oldenbourg Industrieverlag, München, 2013, 83–132.
- [26] Liao, D., Li, X., Yang, Q., Zhao, Z., & Zeng, G. (2007). Enrichment and granulation of Anammox biomass started up with methanogenic granular sludge. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 23, 1015-1020.
- [27] Liebetrau, J.; Pfeiffer, D.; Trähn, D. (2015): *Messmethodensammlung Biogas. Methoden zur Bestimmung von analytischen und prozessbeschreibenden Parametern im Biogasbereich*, Leipzig, Fischer Druck, ISSN 2192–1806.
- [28] Morozova, I., Nikulina, N., Oechsner, H., Krümpel, J., & Lemmer, A. (2020): Effects of increasing nitrogen content on process stability and reactor performance in anaerobic digestion. *Energies*, 13(5), 1139.
- [29] Oksanen, I.; Kääriäinen, S.; Koskeniemi, K.; Virolainen, N.; Hernesniemi, S (2015): Extraction of Nitrogen from organic materials through Ammonification by mixed bacterial populations; United States Patent; US 9 090 914 B2
- [30] Ottow, J. C., & Bidlingmaier, W. (1997). *Umweltbiotechnologie*. Stuttgart: Fischer. ISBN: 3-437-25230-5
- [31] Pröter, J.; Pätz, R.; Hille, M.; Ramig, S. (2011): *Biologische Stickstoffentfernung aus flüssigen Gärresten*. Deutsches BiomasseForschungsZentrum; Hochschule Anhalt. Deutsches BiomasseForschungsZentrum. Vortrag: *Regenerative Energien als Zukunftstechnologien“* Köthen, 14.10.2011
- [32] Rosenwinkel, K. H., Cornelius, A., & Thöle, D. (2004). Großtechnisches Untersuchungsvorhaben zur Deammonifikation von Stickstoff in hochbelasteten Teilströmen mit Hilfe eines Schwebebettverfahrens. Abschlussbericht, Ministerium für Umwelt, Natur, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.
- [33] Sander, M. (2013). *Dynamische Modellierung der einstufigen Deammonifikation: Modellerweiterung und-anwendung*. ISAH
- [34] Schäfer, F., Müller, L., Reiter, R., Himmelstoss, A., Pröter, J. (2017). Mono-fermentation of chicken manure - competing with ammonia inhibition and a high content of inorganic solids, In Ek, Ehrnrooth et al. (Hrsg.) 2017 – *Papers of the 25th European Biomass Conference*, 516-520.

- [35] Sheng, K., Chen, X., Pan, J., Kloss, R., Wei, Y., & Ying, Y. (2013). Effect of ammonia and nitrate on biogas production from food waste via anaerobic digestion. *Biosystems Engineering*, 116(2), 205-212.
- [36] Steinmetz, W. et al., (1990). DE 40 41 820 A1, Verfahren zur biologischen Nitrifikation von Abwässern Nitrifikation Abwasser
- [37] Sträuber, H., Lucas, R., & Kleinsteuber, S. (2016). Metabolic and microbial community dynamics during the anaerobic digestion of maize silage in a two-phase process. *Applied microbiology and biotechnology*, 100, 479-491.
- [38] UBA (2021) <https://www.umweltbundesamt.de/themen/boden-landwirtschaft/umweltbelastungen-der-landwirtschaft/stickstoff#textpart-1>
- [39] Wedekind, P. et al. D 147 091 A1, Verfahren zur mechanisch-mikrobiologischen Behandlung von Schweinegülle
- [40] Weinrich, S., & Nelles, M. (2021). Basics of Anaerobic Digestion: Biochemical Conversion and Process Modelling. Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH.
- [41] Wett, B., & Hell, M. (2008). Betriebserfahrungen mit dem DEMON®-Verfahren zur Deammonifikation von Prozesswasser. *KA Abwasser Abfall*, 55(3), 245
- [42] Yang, J., Trela, J., Plaza, E., Wahlberg, O., & Levlin, E. (2016). Oxidation-reduction potential (ORP) as a control parameter in a single-stage partial nitrification/anammox process treating reject water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 91(10), 2582-2589.