

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 751/2010
(22) Anmeldetag: 03.05.2010
(43) Veröffentlicht am: 15.08.2011

(51) Int. Cl. : **B01D 1/16** (2006.01)

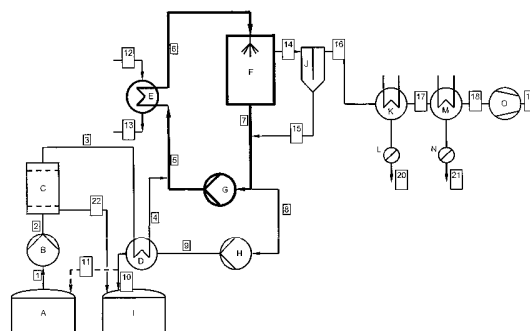
(56) Entgegenhaltungen:
US 2006/0006055A1
US 2007/0141691A1
JP 2004-160406A
JP 2006-255580A
JP 2009-066557A

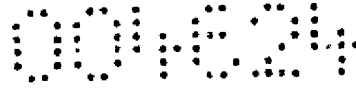
(73) Patentanmelder:
RUDOLF GROSSFURTNER GMBH
A-4972 UTZENAICH (AT)

(72) Erfinder:
KIRCHMAIR ROLAND DIPL.ING.
GRAZ (AT)
HARASEK MICHAEL DIPL.ING. DR.
WIEN (AT)
MAIER CHRISTIAN DIPL.ING.
WIEN (AT)
WALTENBERGER REINHOLD DIPL.ING.
(FH)
LINZ (AT)

(54) **ABTRENNVERFAHREN**

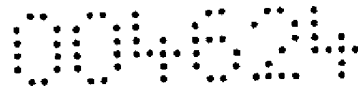
(57) Beschrieben wird ein Verfahren zur Abscheidung von Ammoniak bzw. Reduzierung von Ammonium aus Biogasanlagen-Fermentationsflüssigkeiten oder -Gärresten, wobei Ammoniak bzw. Ammonium mittels einer Entspannungsverdampfung reduziert, von den Biogasanlagen-Fermentationsflüssigkeiten oder -Gärresten abgetrennt und als Ammoniak abgeschieden wird, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.





Z u s a m m e n f a s s u n g

Beschrieben wird ein Verfahren zur Abscheidung von Ammoniak bzw. Reduzierung von Ammonium aus Biogasanlagen-Fermentationsflüssigkeiten oder -Gärresten, wobei Ammoniak bzw. Ammonium mittels einer Entspannungsverdampfung reduziert, von den Biogasanlagen-Fermentationsflüssigkeiten oder -Gärresten abgetrennt und als Ammoniak abgeschieden wird, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.



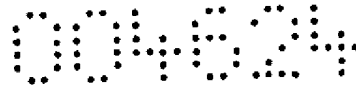
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung von Ammoniak bzw. Reduzierung von Ammonium aus zur Biogasproduktion eingesetzten Fermentationsflüssigkeiten oder Gärresten.

Die energetische Verwertung von Abfällen und Nebenprodukten gewinnt in der nachhaltigen Produktion von Konsumgütern immer mehr an Bedeutung. Speziell in der Lebensmittelproduktion können anfallende organische Abfälle durch Anwendung der Biogastechnologie zur (teilweisen) Deckung des Produktionsenergiebedarfs genutzt werden. Somit kann die Verwertung von Abfällen im Rahmen von produktionsintegriertem Umweltschutz und der Erzeugung von erneuerbarer Energie einen Beitrag zur nachhaltigen Entwicklung des Unternehmens leisten. Aus nationaler Sicht sind solche Maßnahmen ebenfalls wünschenswert, da diese einen Beitrag zu den „2020-Klimazielen“ der EU liefern.

Das aus den in der Produktion anfallenden Reststoffen gebildete Biogas kann in einem Blockheizkraftwerk (BHKW) in Strom und Wärme umgewandelt werden. Alternativ dazu könnte Biogas aufbereitet werden und direkt fossiles Erdgas substituieren. Durch die Einbindung in einen Betrieb kann eine ganzjährige Abnahme der thermischen Energie sichergestellt werden. So ist der effiziente Einsatz des Energieträgers mit hohen Gesamtwirkungsgraden sichergestellt. Als positiver Nebeneffekt entfällt die aufgrund ihres hohen Wassergehaltes energieintensive Entsorgung dieser Materialien und wertvolle Nährstoffe, wie Stickstoff, Phosphor und Kalium, können mit dem Gärrest auf landwirtschaftliche Flächen rückgeführt werden.

Die weltweit stark steigende Nachfrage nach Fleisch und Fleischprodukten und die damit verbundene Produktion verursachen einen erhöhten Anfall von nicht konsumierbaren tierischen Nebenprodukten. Schlachtabfälle als mögliche neue Substrate industriellen Ursprungs besitzen ein großes Potenzial zur Methanbildung und stehen in keinerlei Konkurrenz zur Lebensmittelproduktion. Diese und viele weitere ähnliche Reststoffe, wie z.B. Abfälle aus der pharmazeutischen Industrie sowie Blutaufbereitung (Plasmaabfälle), Abfälle aus der Eiweiß- und fleischverarbeitenden Industrie und Hefen und Schlempen aus der Ethanolfermentation, können jedoch mit heutigem Stand der Technik nur unter erschwerten Bedingungen in anaeroben Abfallbehandlungsanlagen verarbeitet werden.

In vielen Regionen herrscht durch intensive Landwirtschaft und Tierhaltung bereits eine hohe Stickstoffversorgung der Böden vor. Ein zusätzlicher



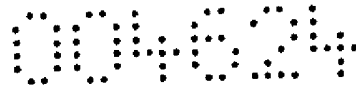
Nährstoffeintrag kann eine erhöhte Eutrophierung der Gewässer und Belastung des Grundwassers mit sich bringen. Methoden zur Entfernung von Stickstoff aus Biogas-Gärrückständen würden die Aufkonzentrierung des entstehenden Ammoniaks in eine transportfähige Form, die aus der Region verbracht werden kann, ermöglichen und damit eine Entlastung der Umwelt. Damit könnte die Biogasproduktion in Regionen wieder vermehrt angewandt werden, wo sie aufgrund von fehlenden landwirtschaftlichen Flächen nur schwer anwendbar ist.

Ein Hauptproblem auf dem Weg zur flächendeckenden Implementierung der Anaerobtechnik in der energetischen Verwertung von beispielsweise Schlachtabfällen stellt deren hoher Stickstoffgehalt dar. Die Abbauprodukte der im Substrat enthaltenen Stickstoffverbindungen Ammoniak (NH_3) und Ammonium (NH_4^+) führen ab bestimmten Konzentrationen zu Hemmungen der Mikrobiologie. Diese toxischen Substanzen führen zu einem reduzierten Abbau der eingesetzten Abfälle und in weiterer Folge zu einem instabilen Biogasprozess. Deshalb wurden die stickstoffhaltigen Substrate oft an betriebsfremde Biogasanlagen zur Co-Fermentation abgegeben, wodurch die Möglichkeit einer Einbindung der Abwärme des BHKW's in den Produktionsbetrieb entfällt und der Gesamtwirkungsgrad des Schlachtbetriebes sinkt.

Der in dieser Patentschrift beschriebene Prozess stellt eine Schlüsseltechnologie für die anaerobe Verwertung von stickstoffreichen Abfall- und Nebenprodukten dar. Die Entfernung der Stickstofffracht aus dem Biogasprozess gewährleistet einen stabilen und effizienten Prozessverlauf.

Biogas spielt im Kontext von erneuerbarer Energie und betrieblichem Umweltschutz eine bedeutende Rolle. Ein Beispiel dafür stellt die Schlacht- und fleischverarbeitende Industrie dar. Nicht konsumierbare tierische Nebenprodukte bieten in der anaeroben Verwertung ein großes energetisches Potenzial. Mit heutigem Stand der Technik lassen sich solche hoch stickstoffhaltigen Substrate nur unter erschwerten Bedingungen in Biogasanlagen verwerten.

In der anaeroben Fermentation werden die eingesetzten organischen Substanzen (wie beispielsweise Proteine, Nukleinsäuren, Fette und Kohlenhydrate) unter Ausschluss von Sauerstoff durch verschiedene anaerobe Mikroorganismen stufenweise zu kleineren Verbindungen abgebaut. Endprodukte des Biogasprozesses sind Methan (CH_4), Kohlendioxid (CO_2) sowie nicht weiter abbaubare Kohlenstoff- und mineralische Verbindungen. Der in der Biomasse



gebundene Stickstoff wird als Ammonium (NH_4^+) freigesetzt und verbleibt im Gärprodukt. Zu hohe Konzentrationen können den mikrobiellen Prozess hemmen oder gar toxisch auf die Mikroorganismen wirken. Ammonium steht in einem von Temperatur und pH-Wert abhängigen Gleichgewicht mit Ammoniak (NH_3), das als Zellgift gilt und schon in geringen Konzentrationen inhibierend wirkt.

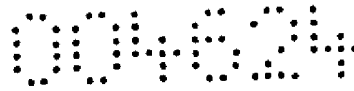
Damit Rohmaterialien mit hohen Stickstoffkonzentrationen (z.B. proteinreiche Nebenprodukte aus Schlachtbetrieben, Abfälle der Lederindustrie, Reststoffe der Biotreibstoffproduktion usw.) in anaeroben Fermentationsprozessen verarbeitet werden können, ist die Entwicklung neuer Strategien erforderlich.

Für die Mikrobiologie im Fermenter ist es wichtig, dass gewisse Mengen an Stickstoffkomponenten zur Verfügung stehen. Diese werden für das Biomassewachstum benötigt; allerdings beträgt die von den Mikroorganismen aufgenommene Menge nur einen Bruchteil der im vorliegenden Substrat enthaltenen Stickstoffmenge. Im Laufe des in Abbildung 1 dargestellten Biogasprozesses werden unter Ausschluss von gelöstem Sauerstoff Polymerverbindungen durch verschiedene heterotrophe anaerobe Mikroorganismen hydrolysiert.

Die stickstoffhaltigen Polymere, Proteine und Nukleinsäuren werden im ersten Schritt zu Aminosäuren, Purinen und Pyrimidinen abgebaut. Im weiteren Verlauf des biologischen Abbauprozesses wird Stickstoff in Form von Ammonium freigesetzt und verbleibt - im Gegensatz zu den biologisch verfügbaren organische Substanzen, die zu Biogas umgewandelt werden - in der Fermentationsflüssigkeit. Dadurch werden die Stickstoffabbauprodukte sogar aufkonzentriert. Mit steigendem pH-Wert und erhöhten Temperaturen im Prozess verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht von Ammonium hin zu Ammoniak.

Ammoniak wirkt sich toxisch auf Bakterien aus, da nahezu alle biologischen Membranen aufgrund der geringen Größe des NH_3 -Moleküls sowie dessen Lipidlöslichkeit für Ammoniak durchlässig sind.

Unter den verschiedenen an der anaeroben Verdauung beteiligten Mikroorganismen sind die Methanogenen am wenigsten tolerant gegenüber hohen Konzentrationen an Ammonium und daher am ehesten von Hemmungen und toxischen Wirkungen. Infolge der Hemmung kommt es dann zu geringen Biogasausbeuten und einer Akkumulation von Zwischenabbauprodukten, wie freien flüchtigen Fettsäuren. Neben den verringerten Ausbeuten an erneuerbarer Energie



fürten die biologischen Prozessstörungen auch zu gesteigerten Geruchsemissionen aus dem Gärprodukt durch unzureichend abgebaute Substrate.

Zur Lösung des Stickstoffproblems standen bisher prinzipiell mehrere Ansätze zur Diskussion:

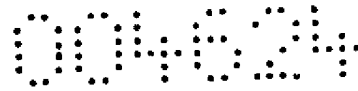
- Ausschluss von spezifischen Substraten mit hohem Stickstoffgehalt,
- Verdünnung des stickstoffreichen Substrates oder
- Abtrennung des Stickstoffs aus dem Substrat

Der Ausschluss und die Verdünnung spezifischer Substrate kann zwar für einzelne Anlagenbetreiber in Betracht gezogen werden, als Lösung für die vorliegende Problemstellung der Verwertung von stickstoffreichen Abfällen und Nebenprodukten ist dieser Weg aber nicht zielführend. Eine Verdünnung der Substrate, beispielsweise mit Abwässern mit niedrigen Stickstoffkonzentrationen, führt zu einem enormen Bedarf an zusätzlichem Faulraum. Gleichzeitig würde der Aufwand für die Lagerung und die Transportkosten des Gärrestes vervielfacht. Den vielversprechendsten Ansatz stellt daher die Ausschleusung der Stickstoffkomponenten aus dem Biogasprozess dar.

Diese Vorgangsweise verringert eine Inhibierung der Mikroorganismen durch erhöhte NH_4^+ / NH_3 Konzentrationen und übt daher folgende positive Einflüsse auf den Biogasprozess aus:

- gesteigerte Methanerträge bei gleichbleibendem Fermentervolumen
- höhere Abbauraten ermöglichen eine höhere Raumbelastung
- stabilerer biologischer Prozess durch Verhinderung der Akkumulation von freien flüchtigen Fettsäuren (FFS), die ebenfalls die Leistungsfähigkeit des Prozesses beeinträchtigen
- Verringerung unerwünschter Geruchsemissionen durch vollständigen Abbau der organischen Masse

Durch eine Abscheidung von signifikanten Mengen des Ammonium-Stickstoffes kann in einer bestehenden Biogasanlage ein verbesserter, stabilerer Betrieb gewährleistet werden und die Abbauleistung und somit der Methanertrag erheblich gesteigert werden. Somit kann die Raumbelastung der Fermenter erhöht werden, wodurch zukünftig das gesamte Substratspektrum sowie dessen maximale Gasausbeute zur Energieerzeugung genutzt werden kann.



Resultierend aus dieser signifikanten Leistungssteigerung ergeben sich entsprechend höhere Ausbeuten an CO₂-neutraler Elektrizität und Wärme aus der gesteigerten Nutzung der BHKW-Kapazitäten. Für die gezielte Entfernung von Ammoniak aus flüssigen Medien wurden vor allem in der Abwassertechnik bereits eine Reihe von Verfahren entwickelt. Einige davon sind teilweise seit geraumer Zeit großtechnisch erprobt und Stand der Technik. Für den relativ jungen Biogassektor wurden diese Technologien adaptiert und können im Bereich der Gärrestaufbereitung eingesetzt werden. Jedoch kommen diese Technologien aufgrund des hohen Energie-, Betriebsmittel- und Substratvorbehandlungsaufwandes lediglich in Ausnahmefällen zur Anwendung.

Generell kann man die Methoden zur Stickstoffentfernung in biologische und physikalisch-chemische Verfahren unterteilen:

Die Nitrifikation/Denitrifikation als biologisches Verfahren stellt eine etablierte Technologie in der biologischen Abwasserreinigung dar. Die Stickstoffentfernung erfolgt hierbei in zwei Teilschritten:

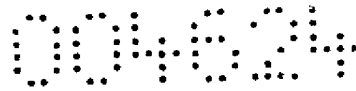
1. Nitrifikation

Die Umwandlung von Ammonium zu Nitrat unter *aeroben* Bedingungen wird durch chemolithotrophe nitrifizierende Bakterien durchgeführt. Diese Oxidation erfolgt in zwei Stufen. Bakterien aus der „Nitroso-Gruppe“ können Ammoniak oder Ammonium bis zum Nitrit (NO₂⁻) oxidieren (Ammoniumoxidierer). Die weitere Oxidation zum Nitrat (NO₃⁻) erfolgt durch Nitrobacter-Arten oder andere Vertreter der „Nitro-Gruppe« (Nitritoxidierer):

2. Denitrifikation

Unter Sauerstoffmangel können verschiedene aerobe Abwasserbakterien organische Verbindungen mit Nitrat an Stelle von O₂ oxidieren. In der Denitrifikation entstehen aus Nitrat gasförmige Endprodukte, hauptsächlich molekularer Stickstoff (N₂). Als Nebenprodukt kann auch Distickstoffoxid (Lachgas, N₂O) freigesetzt werden.

Da die erste der beiden Umwandlungsstufen in aerober Atmosphäre zu erfolgen hat, ist dieses in der Abwassertechnik oftmals erprobte Verfahren für den gegenständlichen Fall der anaeroben Biogasproduktion ungeeignet, da in der



aeroben Stufe ein Großteil der chemischen Energie veratmet würde, anstatt zu Biogas umgewandelt zu werden.

Der Anammox-Prozess (Anaerobe Ammonium Oxidation) bietet eine alternative zur klassischen Methode der Nitrifikation/Denitrifikation. Dabei wird Ammonium mit Nitrit unter anaeroben Bedingungen zu molekularem Stickstoff umgesetzt. Trotz einer Vielzahl an Beschreibungen in der Literatur ist dieser Prozess noch nicht als allgemeiner Stand der Technik zu bezeichnen.

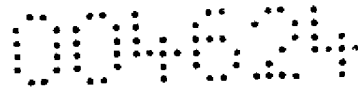
Gegenüber den biologischen Verfahren liegt der Vorteil der meisten physikalisch-chemischen Verfahren im Wesentlichen darin, dass vorliegender Ammoniumstickstoff nicht in elementaren Stickstoff umgewandelt wird. Der Stickstoff entweicht daher nicht in die Atmosphäre, sondern steht je nach Verfahren in unterschiedlichen chemischen Verbindungen als Rohstoff bereit.

Die Entfernung der gelösten Stickstoffverbindungen aus dem Fermentationsmedium kann unter Einsatz sogenannter Strippungsverfahren erfolgen. Unter Strippen versteht man allgemein das Austreiben von flüchtigen Verbindungen aus Flüssigkeiten mittels Gas. Durch die Absenkung des Partialdruckes der leichter flüchtigen Komponente tritt diese vom gelösten Zustand in den gasförmigen Zustand in die Gasphase über und reichert sich in der Flüssigkeit ab. Das Grundprinzip stellt sich als eine Einheit mit zwei Hauptverfahrensschritten dar:

- Ammoniakelimination aus dem Substrat mittels Stripppgas (Luft bzw. Dampf)
- Regenerierung des Stripppases und Überführung des Ammoniaks in einen wieder verwertbaren Stoffstrom

Zur Überführung des gelösten Ammoniaks in die Gasphase (Desorption) haben sich großtechnisch die Luft- und die Dampfstrippung in Füllkörperkolonnen bewährt. Deren Hauptmerkmal besteht darin, dass die zu behandelnde Flüssigkeit mit dem Gasstrom in einen möglichst intensiven Kontakt gebracht wird. Wichtig ist dafür eine möglichst große Austauschfläche. Dies wird durch das Einbringen von Füllkörpern erreicht, an deren Oberfläche sich die Flüssigphase in Form eines Filmes entlang bewegt.

Für den störungsfreien Betrieb einer Strippanlage ist eine weitestgehende Feststoffentfernung Voraussetzung, da sonst eine Verblockung/Verstopfung der Füllkörperschichtung auftritt. Der Grad der notwendigen Feststoffentfernung hängt jeweils von der Füllkörperart und dem sonstigen Anlagenaufbau ab.

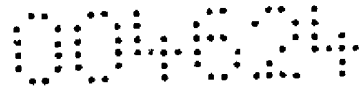


Mit Hilfe von Ionenaustauschverfahren können geladene Inhaltsstoffe (Ionen, z.B. Ammonium NH_4^+) adsorbtiv gebunden und gegen Ionen mit gleicher Ladung getauscht werden. Dabei kommen vorwiegend synthetische Harze, sogenannte Ionentauscherharze, zur Anwendung. Eine umfangreiche Vorbehandlung des Substrats, insbesondere die Entfernung von Feststoffen, ist notwendige Voraussetzung. Aufgrund der Struktur des Ionentauschermaterials ist dieses relativ empfindlich gegen ein Verstopfen der Hohlräume, beispielsweise durch organische Kolloide, wodurch die Leistung stark reduziert wird. Der Einsatz lohnt sich nach derzeitigem Stand der Technik demnach nur für die Nachbehandlung z.B. nach bereits erfolgter Nanofiltration oder Umkehrosmose zur sicheren Einhaltung von gegebenen Grenzwerten und ist daher für die angestrebte Behandlung des Fermentationsmediums ungeeignet.

Eine in letzter Zeit untersuchte Variante der Ammoniumextraktion ist der Einsatz von extraktiven Membranen in Membrankontaktoren. Unter Membrankontaktoren mit Pervaporation sind neuartige Apparate zur Durchführung von Extraktions-, bzw. Strippprozessen zu verstehen, bei denen der Phasenwechsel an einer Membranoberfläche stattfindet. In herkömmlichen Strippkolonnen befinden sich die flüssige und die gasförmige Phase in direktem Kontakt, wobei die notwendige intensive Durchmischung durch Berieselung von Füllkörpern erzielt wird. In Membrankontaktoren liegen die beiden Phasen durch eine - nur für den gasförmigen Ammoniak durchlässige Membran - voneinander getrennt vor.

Es gibt bei Membranreaktoren jedoch noch eine Reihe von ungeklärten Fragen, so z.B. die nach der Langzeitstabilität und Foulingneigung der Membranen. Insgesamt befinden sich diese Verfahren in einer frühen Entwicklungsstufe und ob eine Umsetzung in die Praxis gelingen wird ist derzeit noch ungewiss.

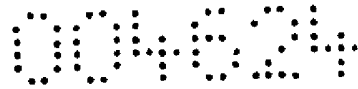
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile der obgenannten Verfahren des Standes der Technik zu überwinden und ein Verfahren zur Abscheidung von Ammoniak bzw. Reduzierung von Ammonium aus zur Biogasproduktion eingesetzten Schlachthausabwässern sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens bereitzustellen. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass bei einem Verfahren der oben angegebenen Art Ammoniak bzw. Ammonium mittels einer Entspannungsverdampfung reduziert, von den Schlachthausabwässern abgetrennt und als Ammoniak abgeschieden wird. Dabei wird ein Teil des Wassergehalts der im Kreislauf geführten



Fermentationsflüssigkeit durch Überhitzung und anschließende Verdüsung in einem unter Vakuum stehenden Behälter verdampft. Dadurch kann ein Teil des Stickstoffes als Ammoniak abgetrennt und anschließend als Wertstoff aufgefangen werden. Der entwickelte Prozess zur Stickstoffentfernung aus zur Biogasproduktion eingesetzten Schlachthausabwässern basiert auf dem Prinzip der Flash-Verdampfung. Bei diesem Verfahren wird die zu behandelnde Flüssigkeit nach einer groben Störstoffabtrennung (z.B. Schneckenpresse, Schwingsieb) und einer Erhitzung über eine Düse in einem unter Unterdruck stehenden Behälter versprüht. Die mit der Druckreduktion verbundene Überschreitung des Siedepunktes führt zu einer spontanen Verdampfung (Flash) an der Oberfläche jedes einzelnen der feinen Tropfen. Diese Verdampfung ist die Triebkraft zur Entfernung von leicht flüchtigen Substanzen, wie z.B. Ammoniak. Der beladene Dampf (Brüden) wird abgeführt und kondensiert. Im Sumpf des Behälters wird die volumsreduzierte Flüssigkeit abgezogen und eventuell nach einer weiteren Erwärmung im Kreis einer weiteren Expansion und damit Verdampfung zugeführt. Diese Technologie wurde ursprünglich für die Meerwasserentsalzung entwickelt, die Behandlung von Medien aus Biogasfermentern stellt demnach ein neues Anwendungsgebiet für derartige Flash-Verdampfer dar.

Vorzugsweise wird bis zu 50%, besonders bevorzugt bis zu 30% des Gesamtstickstoffs der Biogasanlagen-Fermentationsflüssigkeiten oder -Gärreste abgetrennt. Durch diese Entfernung kann ein ungehemmter Biogasprozess sichergestellt werden. Somit können künftig *alle* an z.B. einem Schlachtbetrieb oder einem anderen Betrieb mit stickstoffreichen Abfällen anfallenden und für die anaerobe Verwertung geeigneten Ströme bei gleichzeitig verbesserten Abbaugraden energetisch verwertet werden. Dies führt zu einer Steigerung der Produktion erneuerbarer Energien, die bis zu 75% des Energiebedarfs des Industriebetriebes decken kann. Bei Substraten mit sehr hohem Stickstoffgehalt ist es sinnvoll, die Ammoniakentfernung bereits vor die anaerobe Verwertung zu schalten oder in diese zu integrieren, um den Biogasertrag zu maximieren.

Besonders günstig ist es, wenn die Biogasanlagen-Fermentationsflüssigkeiten oder -Gärreste vor der Entspannungsverdampfung durch die Restwärme von bereits behandeltem Medium vorgewärmt werden. Im Prozess (siehe Abb. 2) wird Material direkt aus einem Biogasfermenter oder dem Gärrestlager entnommen. Das Medium wird in einem Gegenstromwärmetauscher durch 80 °C heißen Ablauf der Anlage auf etwa 70 °C vorgewärmt und in einen internen Rezirkulationskreislauf eingespeist. Die



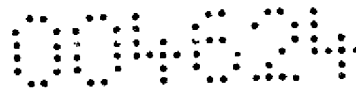
interne Rezirkulation ist eine Stellgröße für die gewünschten Entfernungsraten da diese unter anderem von der Verdampfungsrate abhängig ist welche durch die Rezirkulationsrate eingestellt werden kann. In einem zweiten Wärmetauscher wird das Medium auf die benötigte Eintrittstemperatur des Flash-Verdampfers von etwa 90°C erhitzt. Beim Eintritt in den Flashverdampfer kommt es durch den dort herrschenden Unterdruck zu einer schlagartigen Verdampfung von Wasser, bei dem ebenfalls ein Teil des Ammoniaks in die Gasphase überführt wird. Die mit Ammoniak beladenen Brüendämpfe aus dem Flash-Verdampfer werden kondensiert und eine wässrige Ammoniaklösung als Produkt aufgefangen. Aus dem Rezirkulationsstrom wird nach dem Flashreaktor kontinuierlich behandeltes Medium abgezogen, im Gegenstromwärmetauscher durch frisches Rohmaterial abgekühlt und in die Biogasanlage rückgeführt.

Die nötige Verdampfungsenergie wird durch einen Gaskessel bereitgestellt. In Folge einer weiteren energetischen Optimierung kann ein Teil dieser Energie durch am Standort anfallende (Ab-)Wärme substituiert werden. Ebenso kann die bei der Kondensation der Brüden frei werdende Abwärme in die Wärmeversorgung der Anlage und des Betriebes eingebunden werden.

Die wässrige Ammoniaklösung kann einerseits als wertvolles Düngemittel in der lokalen Landwirtschaft eingesetzt werden oder andererseits als chemischer Grundstoff zum Beispiel in der Rauchgasreinigung von Kraftwerken zur Entstickung zum Einsatz kommen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft diese eine Vorrichtung zur Abscheidung von Ammoniak bzw. Reduzierung von Ammonium aus Biogasanlagen-Fermentationsflüssigkeiten oder -Gärresten, wobei ein Flash-Verdampfer F mit einem Fermenter A über Leitungen (1, 2, 3, 4, 5, 6) zur Zuführung von Substrat verbunden ist, wobei Brüden aus dem Flash-Verdampfer F über eine Leitung (14) abgezogen und die heiße Flüssigphase über Leitungen (7, 8, 9) entweder über Leitung (11) in den Fermenter A rück- oder über Leitung (10) einem zweiten Fermenter I zugeführt wird.

Günstig ist dabei, wenn in der Leitung (2, 3) aus dem Fermenter A eine Störstoffabtrennung C vorgesehen ist, die leitungsmäßig mit einem Wärmetauscher D für die flüssigen Anteile des Substrats einerseits und über Leitung (22) mit einem zweiten Fermenter I für die festen Anteile des Substrats andererseits verbunden ist.



Vorzugsweise wird bei einer erfindungsgemäßen Vorrichtung der Wärmetauscher D über Leitung (9) mit heißer Flüssigphase aus dem Flash-Verdampfer F beheizt.

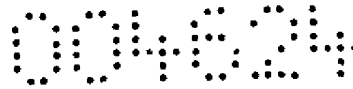
Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird vorgewärmte Flüssigphase aus dem Wärmetauscher D über Leitung (4) in einen Kreislauf, umfassend Leitung (5), Wärmetauscher E, Leitung (6), Flash-Verdampfer F, Leitung (7) und Pumpe G, eingebracht.

Gemäß noch einer Ausführungsform ist vorgesehen, dass die heiße Flüssigphase über eine Leitung (10) einem Mischtank P zugeführt wird, welcher seinerseits mit den Fermentern A und I leitungsmäßig verbunden ist.

Die vorliegende Erfindung wird nun anhand der beiliegenden Zeichnungen, auf welche sie jedoch nicht beschränkt sein soll, näher erläutert.

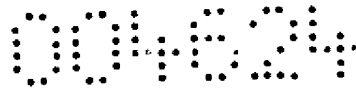
In den Fig. 1 und 2 wird jeweils eine mögliche Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gezeigt, worin bedeuten:

- A Fermenter 1
- B Rohsubstratpumpe
- C Störstoffabtrennung (Schwingsieb, Schneckenpresse)
- D Wärmetauscher Vorwärmung
- E Wärmetauscher
- F Flash-Verdampfer
- G Kreislaufpumpe
- H Abzugspumpe
- I Fermenter 2
- J Tropfenabscheidung (z.B. Zyklon)
- K Kondensator, Stufe 1
- L Kondensatpumpe 1
- M Kondensator, Stufe 2
- N Kondensatpumpe 2
- O Inertgasfördereinrichtung
- P Mischtank: Resuspendierung der abgeschiedenen Feststoffe
- Q Substratpumpe



- 1 Leitung für Rohsubstratstrom
- 2 Leitung für Rohsubstratstrom
- 3 Leitung für Substrat, von festen Störstoffen befreit
- 4 Leitung für vorerwärmtes Substrat
- 5 Leitung für Substrat im Kreislauf des Flash-Verdampfers
- 6 Leitung für Substrat im Kreislauf des Flash-Verdampfers, für Verdampfungsstufe vorgewärmt
- 7 Leitung für Abstrom vom Flash-Verdampfer (Flüssigphase)
- 8 Leitung für Abzug von NH_3 -angereichertem Substrat (Ausschleusung aus dem Kreislaufstrom)
- 9 Leitung für Substratstrom
- 10 Leitung für abgekühltes, an NH_3 angereichertes Substrat, Einspeisung in Fermenter
- 11 Leitung für abgekühltes, an NH_3 angereichertes Substrat, optionale Rückeinspeisung in Entnahmefermenter
- 12 Leitung für Heizmedium Zustrom
- 13 Leitung für Heizmedium Abstrom
- 14 Leitung für Brüdenphase aus dem Flash-Verdampfer
- 15 Leitung für aus den Brüden abgeschiedene Tropfen
- 16 Leitung für Brüdenstrom
- 17 Leitung für restliche Brüden, nach erster Kondensatorstufe
- 18 Leitung für Inertgase, nach zweiter Kondensatorstufe
- 19 Leitung für Inertgase zu Gasbehandlung (z.B. Biofilter)
- 20 Leitung für Kondensatstrom der ersten Kondensatorstufe
- 21 Leitung für Kondensatstrom der zweiten Kondensatorstufe, NH_3 -angereichert
- 22 Leitung für aus dem Rohsubstrat abgetrennten Feststoffanteil

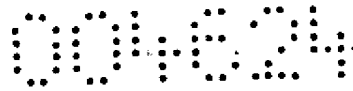
Gemäß Fig. 1 wird das zu behandelnde Rohsubstrat mittels der Pumpe **B** direkt dem Biogasfermenter oder Gärrestlager **A** entnommen. Im Medium enthaltene feste Stoffe werden in der Störstoffabtrennung **C** (z.B. Schneckenpresse, Schwingsieb)



aus der Flüssigkeit abgeschieden und in den Fermenter I eingetragen. Der flüssige Anteil des Substrats (Leitung 3) wird im Gegenstrom mit fertig behandeltem Substrat aus Leitung 9 im Wärmetauscher D (z.B. Spiralwärmetauscher) auf eine Temperatur von ca. 65 bis 75°C vorerwärmt und dann über Leitung 5 in den internen Kreislaufstrom eingespeist. In einem zweiten Wärmetauscher E (z.B. Kondensator, Frischdampf aus Leitung 12) wird das Medium auf die für den Verdampfungsprozess benötigte Eintrittstemperatur von ca. 80 bis 95°C erhitzt.

Beim Versprühen des Mediums in den Flash-Verdampfer wird der Vordruck in Leitung 6 von ca. 1,5 bis 3,0 bara über den Druckverlust der Sprühdüse auf den Betriebsdruck im Flash-Verdampfer von ca. 500 bis 700 mbar entspannt. Beim Eintritt in den Flash-Verdampfer kommt es aufgrund des dort herrschenden Unterdrucks zu einer schlagartigen Unterschreitung des Siedepunkts und somit zu einer spontanen Verdampfung an der Oberfläche der Tropfen des Sprühnebels. Diese Verdampfung ist die Triebkraft zur Entfernung von leicht flüchtigen Substanzen, wie z.B. Ammoniak und gelöstem Kohlendioxid. Auch ein Teil des Wassers im Substrat wird in diesem Schritt verdampft. Die mit NH₃ und CO₂ beladenen Brüden werden über Leitung 14 einer Tropfenabscheidung J (z.B. Zyklon) zugeführt. Aus dem Gasstrom abgeschiedene Flüssigkeit wird über Leitung 15 der aus dem Sumpf der Verdampferstufe abgezogenen Flüssigphase in Leitung 7 wieder zugeführt. Der Kreislaufstrom der Leitungen 5, 6, 7 wird über die Pumpe G aufrechterhalten. Die Umlaufzahl als Verhältnis von Kreislaufstrom zu Frischsubstrat kann über die Pumpenleistung von G eingestellt werden und dient so als Regelgröße für die NH₃-Entfernungsrate.

Behandeltes Substrat wird kontinuierlich aus dem Kreislaufstrom abgezogen (Leitung 8). Dieses an NH₃ und CO₂ abgereicherte Substrat fällt bei einer Temperatur von ca. 75 bis 90°C an. Vor der Verpumpung (Pumpe H) in den Fermenter I wird der Wärmeinhalt des Stroms von Leitung 9 mittels Gegenstromwärmetauscher D (z.B. Spiralwärmetauscher) auf ca. 40 bis 55°C abgekühlt und im Gegenzug Rohsubstrat aufgewärmt. Die einzusetzende Heizleistung kann durch diese Energieintegration massiv reduziert werden; weiters kann das Medium in den Fermenter eingeleitet werden, ohne die gasbildende Mikrobiologie durch Übertemperaturen zu gefährden. Das abgekühlte, behandelte Substrat wird dann entweder über Leitung 10 in den Fermenter I oder, falls gewünscht alternativ oder zusätzlich, über Leitung 11 in den Fermenter oder das Gärrestlager A verbracht.



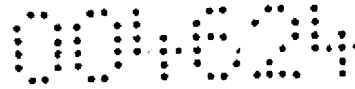
Die mit NH_3 beladenen Brüden aus dem Flash-Verdampfer **14** werden einer Brüdenkondensation zugeführt. Nach Abkühlung auf ca. 50 bis 60°C im Kondensator **K** kann eine wässrige Ammoniaklösung **21** von 20 bis 80 g/kg NH_3 der weiteren stofflichen Verwertung (z.B. Düngemittelherstellung, Einsatz als SNCR-Reagens in der Kraftwerkstechnik, usw.) zugeführt werden.

In der gezeigten Ausführungsform ist die Brüdenkondensation zweistufig ausgeführt. In der ersten Kondensationsstufe **K** werden die Brüden auf ca. 75 bis 85°C abgekühlt. Das erste Kondensat fällt in mit einer niedrigen Konzentration von ca. 5 bis 10 g/kg NH_3 an (Strom **20**). Nach weiterer Abkühlung auf ca. 50 bis 60°C im Kondensator **M** kann eine wässrige Ammoniaklösung **21** mit höherer Ammoniakkonzentration von 40 bis 80 g/kg NH_3 der weiteren stofflichen Verwertung (z.B. Düngemittelherstellung, Einsatz als SNCR-Reagens in der Kraftwerkstechnik, usw.) zugeführt werden. Alternativ (nicht gezeigt) ist auch eine einstufige Brüdenkondensation möglich.

Die bei den für die Kondensationsstufen angegebenen Temperaturen nicht kondensierbaren Gase werden via Leitung **18** über eine Inertgasfördereinrichtung **O** abgesaugt, welche auch den Systemdruck von 500 bis 700 mbar im Flash-Verdampfer aufrechterhält.

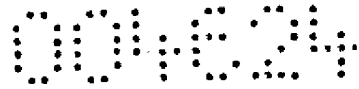
In einer besonderen Ausführungsform ist diese Inertgasfördereinrichtung **O** zur Absaugung der nicht kondensierbaren Gase als Wasserstrahlpumpe mit Wasser als Umlaufmedium ausgeführt. Dies hat den Vorteil, dass die abgesaugten, nicht kondensierbaren Gase mit dem Wasserstrahlpumpenwasser gleichzeitig gewaschen werden und damit von restlichen Spuren an NH_3 befreit werden.

Gemäß Fig. 2 wird das abgekühlte, behandelte Substrat in einen Mischtank **P** verbracht, wo es mit den festen Stoffen aus der Störstoffabtrennung **C** (z.B. Schneckenpresse, Schwingsieb) vermischt wird, wonach das Medium entweder über Leitung **11** in den Fermenter **A** oder, falls gewünscht alternativ oder zusätzlich, über Leitung **10** und mittels Substratpumpe **Q** in den Fermenter **I** verbracht wird.



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Abscheidung von Ammoniak bzw. Reduzierung von Ammonium aus Biogasanlagen-Fermentationsflüssigkeiten oder –Gärresten, insbesondere jene, die aus der Vergärung von Schlachtabfällen erzeugt werden, dadurch gekennzeichnet, dass Ammoniak bzw. Ammonium mittels einer Entspannungsverdampfung reduziert, von den Biogasanlagen-Fermentationsflüssigkeiten oder -Gärresten abgetrennt und als Ammoniak abgeschieden wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 50% des Gesamtstickstoffs der Biogasanlagen-Fermentationsflüssigkeiten oder –Gärreste abgetrennt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 30% des Gesamtstickstoffs der Biogasanlagen-Fermentationsflüssigkeiten oder –Gärreste abgetrennt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Ammoniakentfernung vor die anaerobe Verwertung geschaltet ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Biogasanlagen-Fermentationsflüssigkeiten oder -Gärreste vor der Entspannungsverdampfung durch die Restwärme von bereits behandeltem Medium vorgewärmt werden.
6. Vorrichtung zur Abscheidung von Ammoniak bzw. Reduzierung von Ammonium aus Biogasanlagen-Fermentationsflüssigkeiten oder -Gärreste, dadurch gekennzeichnet, dass ein Flash-Verdampfer F mit einem Fermenter oder Gärrestlager A über Leitungen (1, 2, 3, 4, 5, 6) zur Zuführung von Substrat verbunden ist, wobei Brüden aus dem Flash-Verdampfer F über eine Leitung (14) abgezogen und die heiße Flüssigphase über Leitungen (7, 8, 9) entweder über Leitung (11) in den Fermenter oder das Gärrestlager A rück- oder über Leitung (10) einem zweiten Fermenter, Gärrestlager oder weiterem Behältnis I zugeführt wird.
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in der Leitung (2, 3) aus dem Fermenter A eine Störstoffabtrennung C vorgesehen ist, die leitungsmäßig mit einem Wärmetauscher D für die flüssigen Anteile des Substrats einerseits und über Leitung (22) mit einem zweiten Fermenter I für die festen Anteile des Substrats andererseits verbunden ist.



8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmetauscher D über Leitung (9) mit heißer Flüssigphase aus dem Flash-Verdampfer F beheizt wird.
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass vorgewärmte Flüssigphase aus dem Wärmetauscher D über Leitung (4) in einen Kreislauf, umfassend Leitung (5), Wärmetauscher E, Leitung (6), Flash-Verdampfer F, Leitung (7) und Pumpe G, eingebracht wird.
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die heiße Flüssigphase über eine Leitung (10) einem Mischtank P zugeführt wird, welcher seinerseits mit den Fermentern A und I leitungsmäßig verbunden ist.

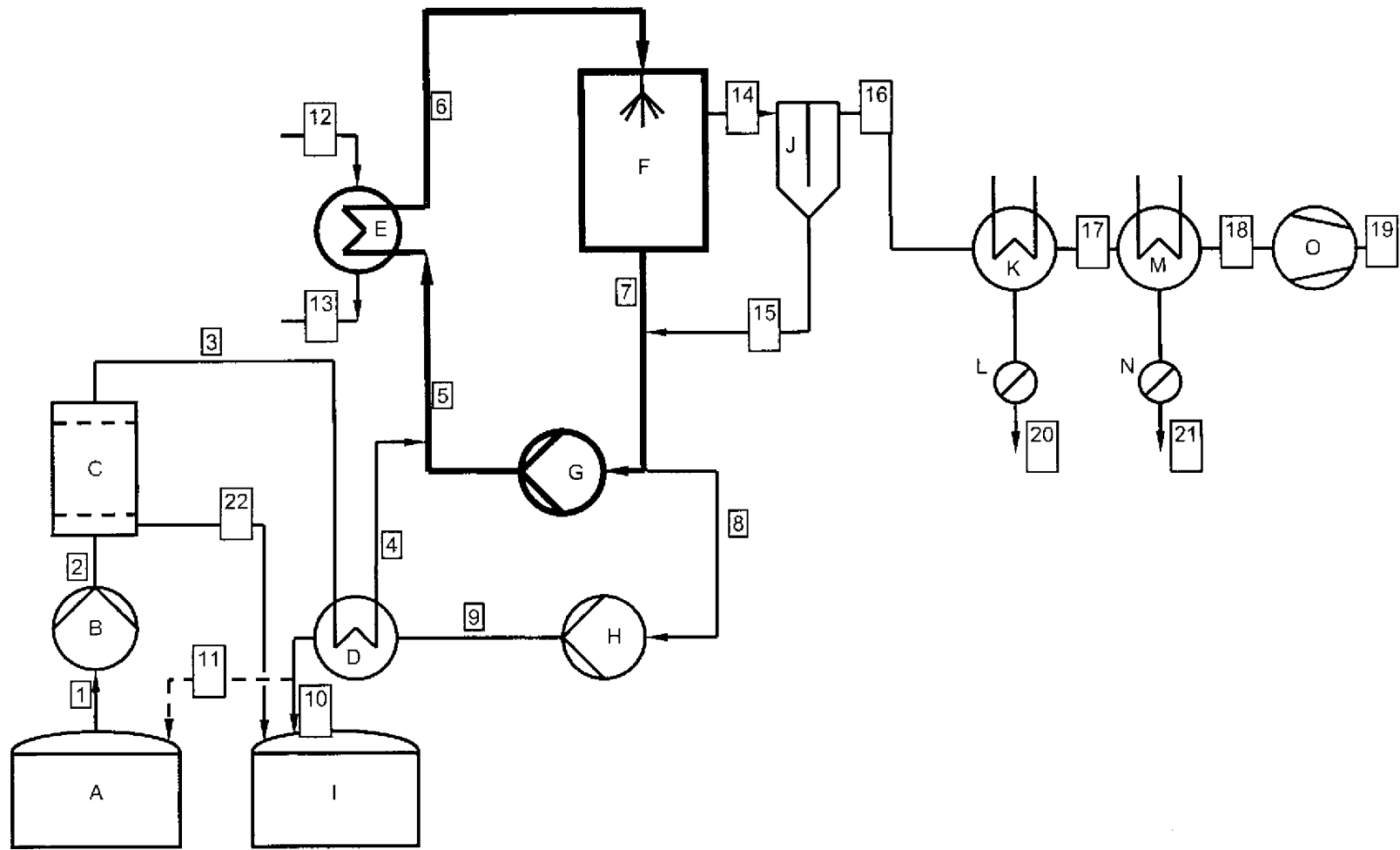
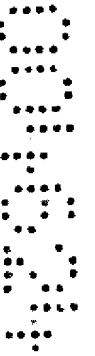


Abbildung 1



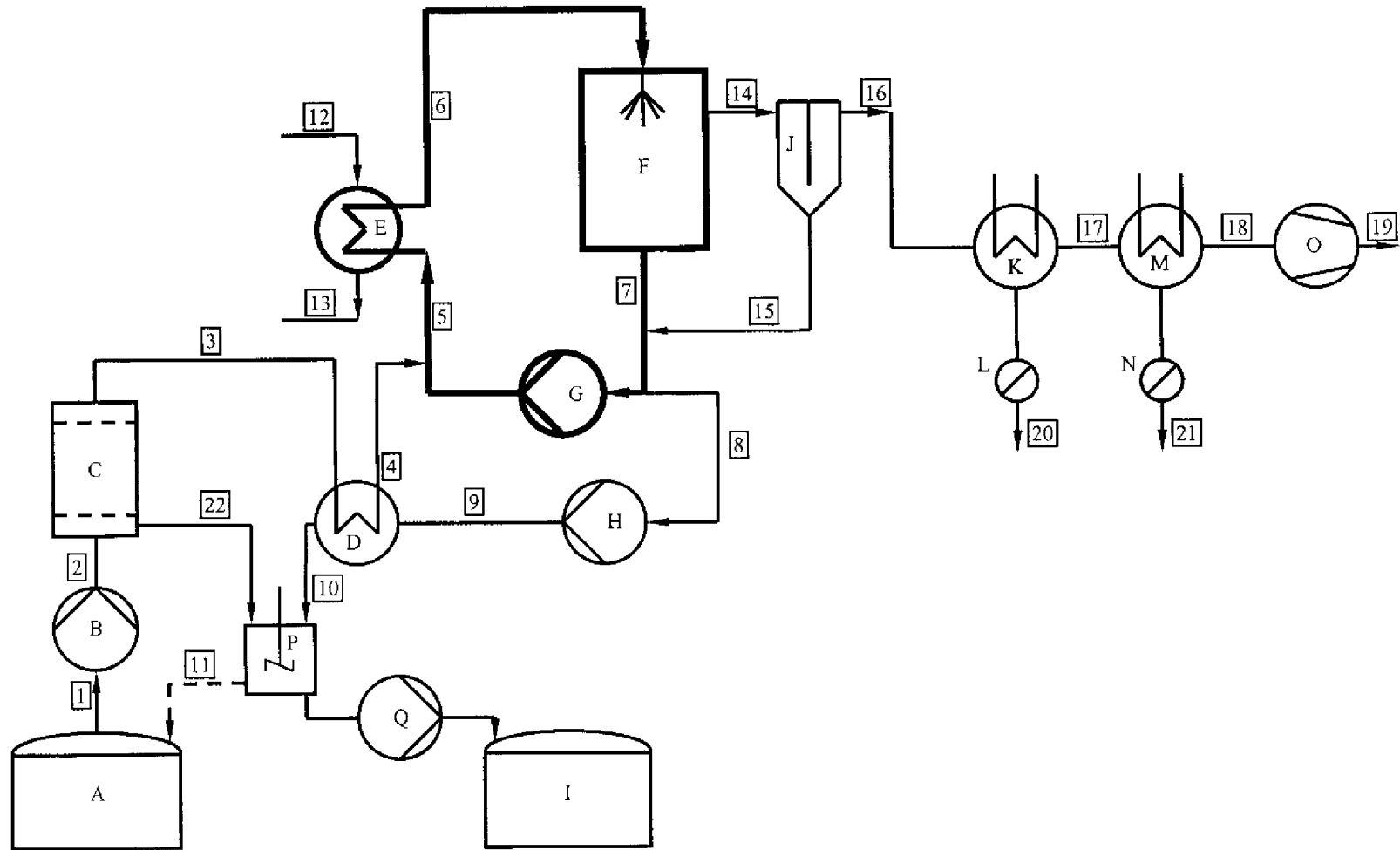


Abbildung 2

